

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية.
République Algérienne Démocratique et Populaire.
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي.
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique.
جامعة باتنة.
Université de Batna.
كلية الهندسة.
Faculté de l'Ingénieur.
معهد الكهرباء التقنية.
Département d'Electrotechnique.

N° d'ordre:.....

Série:.....

Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de Magister

Spécialité: Electrotechnique

Option: Matériaux

THEME

***Elaboration et étude physico-chimique de
siliciures de fer.***

Par: *Mr Kermiche Fouad*

Devant le jury:

**Président: A. BENOUDJIT
Rapporteur: A. BOUABELLOU
Co-rapporteur: R. AYACHE
Examineurs: M. CHAHDI
A. BELGACEM-BOUZIDA**

**Prof. Univ. Batna
Prof. Univ. Constantine
C.C. Univ. Batna
Prof. Univ. Batna
Prof. Univ. Batna**

Soutenu le : 10/07/2007.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire des couches minces et interfaces (**L.C.M.I**) de l'Université Mentouri de Constantine sous la direction de Monsieur **A. BOUABELLOU**, Professeur au département de physique et directeur de laboratoire, et au centre de recherche de Rossendorf (FZR-Dresden, Allemagne), sous la direction de **Dr. R. AYACHE**, chargé de cours au Département de Pharmacie à l'Université de Batna.

Je remercie, vivement Monsieur **A. BOUABELLOU**, mon encadreur pour m'avoir donné la possibilité d'effectuer ce mémoire, m'encourager dans cette voie, pour ses conseils, et orientations dans des plusieurs discussions scientifiques et son aide dans l'interprétation des résultats. Je lui exprime toute ma gratitude.

Je remercie également **Dr. R. AYACHE**, d'avoir accepté de co-encadrer mon travail de Magister avec beaucoup de patience, pour la préparation des échantillons et de m'avoir consacré du temps pour la maîtrise des programmes de simulation.

J'exprime ma gratitude à Monsieur **A. BENOUDJIT**, Professeur au Département de l'électrotechnique de l'Université de Batna, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.

Mes sincères remerciements vont également à Messieurs **M. CHAHDI** et **A. BELGACEM-BOUZIDA**, Professeurs au Département de Physique de l'Université de Batna, pour avoir accepté de juger ce travail et d'être examinateurs.

Merci à Monsieur **C. BENAZZOUZ** et tout le groupe du **CRNA** (Centre de Recherche Nucléaire d'Alger) pour la caractérisation par RBS de nos échantillons.

Merci à tous les amis et à l'ensemble des personnes qui ont participé de loin ou de près à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I: Les siliciures

I.A. Généralités sur les siliciures.....	3
1. Introduction.....	3
2. Définition des siliciures.....	4
3. Cinétique ou phénomène de formation des siliciures.....	4
4. Classification des siliciures.....	6
5. Cinétique et croissance des siliciures.....	6
6. Cinétique de formation.....	8
a- Cinétique gouvernée par la Réaction.....	8
b- Cinétique gouvernée par la Diffusion.....	8
c- Cinétique gouvernée par la Nucléation.....	9
7. Espèces diffusantes.....	9
8. Prédiction de formation des phases.....	10
9. Influence des impuretés et des dopants sur la siliciuration.....	11
I.B. Siliciures de fer.....	14
I.B.1. Introduction.....	14
I.B.2. Système Fer-Silicium.....	14
I.B.2.1. La structure cristallographique des siliciures de fer.....	15
I.B.2.2. Des propriétés des siliciures de fer.....	17
I.B.3. Quelques applications pratiques.....	19

Chapitre II: Procédures expérimentales

II. A. Techniques expérimentales.....	20
---------------------------------------	----

II.A.1. L'implantation ionique.....	20
II.A.1.1. Procédé général.....	21
II.A.1.2. Interaction d'une particule chargée avec un solide.....	21
II.A.1.3. Arrêt des ions dans un matériau.....	23
a- Matériau amorphe.....	23
a-1. Collision Nucléaire.....	25
a-2. Collision Electronique.....	26
b- Matériau cristallin.....	27
II.A.1.4. Distribution des ions après implantation.....	29
a- Forme de la distribution.....	29
b- Simulation des trajectoires de particules.....	31
II.A.1.5. Défauts d'implantation.....	32
II.A.1.6. Angle d'implantation et effet de canalisation.....	33
II.A.1.7. Recuit thermique.....	34
II.A.1.8. Implanter ionique.....	35
II.A.2. Spectrométrie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS).....	36
II.A.2.1. Introduction.....	36
II.A.2.2. Dispositif expérimental.....	37
II.A.2.3. Principe de la méthode.....	38
II.A.2.3.1. Facteur cinématique.....	38
II.A.2.3.2. Section efficace de diffusion.....	42
II.A.2.3.3. Perte d'énergie.....	44
II.A.2.4. Applications aux couches minces.....	47
II.A.2.5. Mesure de l'épaisseur d'une couche.....	49
II.A.2.6. Sensibilité et limite de la technique RBS.....	49
II.A.2.7. Simulation des spectres RBS.....	51
II.A.3. La diffraction des rayons X.....	51
II.A.3.1. Interaction rayon X – matière.....	52
II.A.3.2. Loi de Bragg.....	52
II.A.3.3. Dispositif expérimental.....	53
II.B. Préparation des échantillons.....	55

Chapitre III: Résultats et discussion

III.1. Le système Fe-Si.....	57
III.2. Etalonnage expérimental du détecteur RBS.....	58
III.3. Caractérisation physico-chimique du système Fe-Si (Analyse par RBS).....	60
III.3.1. Echantillon Fe/Si non irradié et non recuit.....	60
III.3.2. Echantillon irradié non traité.....	61
III.3.3. Echantillons irradiés et traités thermiquement.....	64
III.4. Interprétations comparative (Résultats RBS + DRX).....	74
 Conclusion générale	 76
 Références	 78

Introduction générale

Introduction.

L'emploi des siliciures de différents métaux est primordial pour obtenir des circuits intégrés à très forte densité de composants et à vitesse de commutation élevée. [1]

Actuellement plusieurs siliciures sont en compétition pour l'application du procédé d'auto-alignement de siliciuration pour les composants de dimensions inférieures à $0.1\mu\text{m}$ [2].

Jusqu'à présent les siliciures de fer sont fortement étudiés à cause de leurs propriétés spécifiques et leurs applications dans les dispositifs micro-électroniques [3]. Parmi ces composés, la phase semiconductrice $\beta\text{-FeSi}_2$ a ressuscité un regain d'intérêt auprès de la communauté scientifique à cause essentiellement de sa compatibilité avec la technologie du silicium et de sa bande d'énergie interdite directe égale à 0.80-0.85 eV [4]. Cette dernière lui a permis de connaître de larges applications opto-électroniques dans le domaine de l'infra-rouge [5,6,7,8]

A nos jours, plusieurs méthodes ont été utilisées pour la synthèse du disiliciure de fer $\beta\text{-FeSi}_2$, telles que la déposition réactive [9], l'ablation laser (PLD) [10], la déposition assistée par faisceau d'ion (IBAD) [11], la synthèse par faisceau d'ion (IBS) [12,13], et le mixage par faisceau d'ion [14]. La formation de la phase, sa stabilité physico-chimique et sa bonne adhésion à l'interface avec le substrat constituent les avantages pratiques du mixage par faisceau d'ion.

Le sujet de magister porte justement sur la formation et croissance des différents siliciures de fer à l'interface entre une couche mince de fer, et un substrat de silicium à l'aide de mixage par un faisceau d'ion de Xénon. Un intérêt particulier sera accordé à la croissance du disiliciure semiconducteur $\beta\text{-FeSi}_2$ durant les traitements thermiques.

Le contenu du mémoire est réparti en trois chapitres, en plus de la conclusion générale et de la bibliographie.

Les notions générales sur les siliciures des métaux de transition ainsi que les différents procédés de leur obtention, sont développés dans le premier chapitre. Une synthèse des résultats de travaux antérieurs relatifs au composé $\beta\text{-FeSi}_2$, et la description des étapes suivies lors de la préparation des échantillons et à la présentation successif des techniques expérimentales de caractérisation mise en œuvre durant cette étude sont données dans le seconde chapitre.

Le troisième et dernier chapitre est relatif aux résultats obtenus et à leur interprétation.

Chapitre I

Les Siliciures

I. A. Généralités sur les siliciures

I. A. 1. Introduction

Les couches minces métalliques jouent un rôle très important dans presque tous les domaines technologiques modernes, particulièrement la microélectronique, [2].

Les siliciures des métaux de transition sont souvent utilisés dans la microélectronique pour l'interconnexion entre les composants de circuits intégrés. Généralement, les siliciures sont facilement fabriqués par la réaction à l'état solide d'un métal évaporé sur le substrat de silicium « Si ».

Contrairement à l'oxydation de silicium (pour former SiO_2) ayant lieu à 900 – 1000°C, la plupart des réactions métal de transition - Si ont lieu aux températures moyennes de 300 à 600°C selon le type de métal [15].

Plusieurs études ont montré qu'un certain nombre de siliciures présentent un comportement semi-conducteur, qui leur permet de trouver des applications technologiques en micro et opto-électroniques [16]. A ce titre, pour son caractère semi-conducteur, le disiliciure de fer $\beta\text{-FeSi}_2$ connaît de larges applications dans le domaine optique de l'infrarouge [17].

Il est donc opportun de passer en revue les généralités sur les siliciures des métaux de transition, et de rappeler les différents mécanismes thermodynamiques conduisant à leur formation et croissance.

I. A. 2. Définition des siliciures

La croissance des siliciures est un phénomène qui a lieu à la suite de l'interaction entre deux phases solides en contact. C'est un mécanisme qui nécessite la présence d'une fine couche métallique (M) déposée sur un substrat de silicium généralement monocristallin qui, après traitement thermique, est consommée pour former une phase $M_x Si_y$. [18]

I. A. 3. Cinétique ou phénomène de formation des siliciures

La formation des siliciures apparaît au niveau de l'interface M/Si. Après la déposition du film métallique sur le substrat de silicium, l'échantillon obtenu M / Si est recuit dans le but d'amorcer la réaction interfaciale.

Lors des recuits thermiques à des température suffisamment élevées, plus le métal réagit avec le silicium plus l'épaisseur de la phase formée croît à l'interface Métal / Silicium. (Figure I.1)

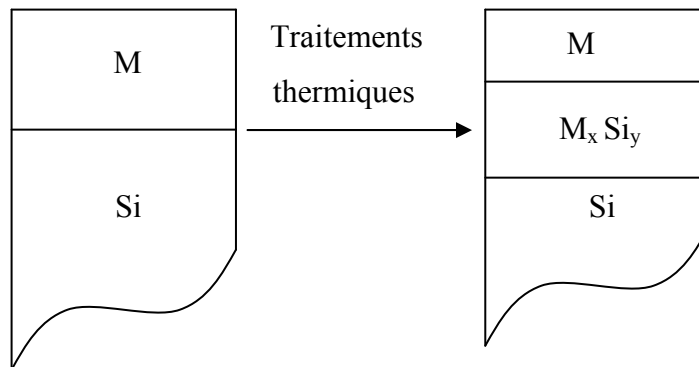


Figure I. 1. Formation de siliciures

Ces réactions à l'état solide ont lieu à des températures bien au dessous du point eutectique le plus bas [19,20], c'est-à-dire avant la formation de toute phase liquide.

La déposition du film métallique est effectuée soit par (CVD) « Chemical Vapor deposition », soit par évaporation ou par pulvérisation sur un substrat de silicium ou de dioxyde de silicium. La réaction interfaciale est induite soit par un recuit thermique conventionnel, soit par un faisceau laser ou à électrons, ou par une implantation ionique. Il en résulte la formation d'un ou plusieurs siliciures.

L'analyse de la réaction interfaciale en fonction du temps et de la température du recuit indique la nature de la phase formée (siliciures). Les cinétiques de croissance (linéaire, parabolique, ...etc) fournissent l'énergie d'activation du processus, [21].

Les diagrammes de phase des systèmes M / Si montrent en général la présence de plus de trois siliciures. Cependant, ces composés intermédiaires ne peuvent pas tous croître comme des phases dominantes, [22]. Il s'agit des :

- siliciures riches en métal : M_2Si
- monosiliciures : $M Si$
- disiliciures : $M Si_2$

L'intervalle de température de formation du siliciure est différent selon la classe à laquelle ce dernier appartient.

La formation des composés intermétalliques et les cinétiques de la réaction interfaciale M / Si dépendent fortement de la nature du film métallique (épaisseur, dimensions des grains, pureté et défauts), du substrat, de l'épaisseur de l'oxyde native (SiO_2) et des paramètres de la déposition du film.

La formation des siliciures riches en métal commence généralement aux alentours de $200^\circ C$, à l'exception du siliciure de cobalt Co_2Si qui se forme à partir de $350^\circ C$. Leur cinétique de croissance suit une loi parabolique avec une énergie d'activation de l'ordre de 1.5 eV, [22].

Les monosiliciures se forment à partir de $350^\circ C$ excepté $PdSi$ qui n'apparaît qu'à $700^\circ C$. Leur cinétique de croissance suit une loi parabolique avec une énergie d'activation variant entre 1.6 et 2.5 eV, [22].

Les dissiliciures ont une énergie d'activation comprise entre 1.7 et 3.2eV. La température de leur formation est assez élevée, soit 600°C à l'exception de CrSi₂ qui se forme à 450°C. Ces siliciures croissent linéairement avec le temps durant les premiers stades de la réaction. Leur cinétique de croissance est très sensible aux effets des impuretés, en particulier l'oxygène, [22].

Pour les corps massifs, la formation des siliciures en couches minces admet les caractéristiques spécifiques suivantes [23] :

- Les composés se forment séquentiellement l'un après l'autre.
- La séquence de formation est très spécifique puisque chaque phase admet son propre intervalle de température de croissance et l'ordre séquentiel dépend aussi de la quantité des deux éléments.
- Les phases se forment à plus basses températures. Ceci est attribué à une interface plus propre et à un cheminement cinétique plus rapide le long des joints de grains.

I. A. 4. Classification des siliciures

Généralement on distingue trois grandes classes de siliciures :

- Les siliciures des métaux réfractaires se forment à haute température à l'exception de (CrSi₂) qui se forme à 450°C. Ces siliciures, caractérisés par une haute stabilité thermique, ont été utilisés dans la métallisation des circuits microélectroniques.
- Les siliciures des métaux presque nobles se forment à basses températures. Ils ont une faible réactivité chimique, et ils sont adaptés pour les contacts ohmiques et Schottky.
- Les siliciures des métaux des terres rares se forment aussi à basses températures, et ont de très faibles barrières de potentiel avec le silicium de type n (~ 0.38 eV) [24].

I. A. 5. Cinétique de croissance des siliciures

Pour prédire les phénomènes expérimentaux, Plusieurs modèles cinétiques ont été proposés par plusieurs groupes de recherche [19, 25, 26,27]. Un nouveau modèle, relativement récent, a été proposé par Lin Zhang et Douglas G. Ivey [28,29] pour

décrire ces réactions à l'état solide. Dans ce modèle sont considérés uniquement les réactions dans lesquelles un des deux réactifs diffuse plus rapidement que l'autre dans les siliciures croissants. Deux types de processus de réaction sont observés :

Type 1 : il est caractérisé par la diffusivité des deux matériaux du couple de diffusion.

Type 2 : dans ce cas, la diffusion d'un réactif dans le siliciure croissant est plus rapide que celle de l'autre.

Ce dernier type est observé dans presque toutes les réactions de siliciuration dans les couches minces, sauf des réactions dans les systèmes (Si-Pd) et (Si-Pt) où le type 1 est prédominant [30]. Les réactions Si-Pd et Si-Pt se produisent habituellement à des températures inférieures à la moitié de la température du plus bas eutectique du diagramme d'équilibre pour un couple de diffusion donné.

Dans une réaction de type 2, le diffusant prédominant est considéré être le réactif ou l'espèce diffusante « M », tandis que l'autre réactif est considéré comme espèce non diffusante « S ».

En pratique, « M » peut être des atomes de métal (cas du couple de diffusion métal presque noble - Si) ou des atomes de silicium (cas de la réaction métal réfractaire - Si).

Cependant, « S » peut être des atomes Si (métal presque noble – Si) ou des atomes de métal (métal réfractaire – Si) ou des molécules de siliciures.

I. A. 6. Cinétique de formation

Différents processus affectent la formation des phases durant la réaction à l'état solide ; un traitement général inclurait la nucléation, les réactions interfaciales et la diffusion [31].

D'Heurle et Gas [25] attribuent la formation des siliciures à trois mécanismes physique différents. Ils suggèrent que la cinétique de croissance est contrôlée par soit la diffusion, la réaction ou alors par la nucléation.

a- Cinétique gouvernée par la réaction :

Cette cinétique a lieu dans le cas des siliciures des métaux réfractaires tels que TiSi_2 , VSi_2 , CrSi_2 , NbSi_2 , MoSi_2 , TaSi_2 , WSi_2 [25]. Une croissance latérale uniforme est observée et où l'épaisseur du siliciure est une fonction linéaire du temps. Ceci a lieu quand la diffusion de l'espèce mobile (Si) lors de la formation de ces siliciures est plus rapide que la réaction qui se produit à l'interface M / Si. Ainsi, la réaction contrôle la cinétique de croissance et on dit alors que le processus de formation est limité par la réaction interfaciale.

Les variations de l'épaisseur de la couche formée sont données par :

$$x = Dt ; \quad D(T) = D_0 \exp(-E_a/KT) \dots\dots\dots (I.1)$$

où :

D (cm^2/s) est le coefficient de diffusion à la température T ;

E_a (eV) représente l'énergie d'activation ;

t (s) et X (Å) sont respectivement le temps de recuit et l'épaisseur de la couche interfaciale formée.

b- Cinétique gouvernée par la diffusion :

Si le processus de diffusion est à taux limité et contrôle la réaction, alors la cinétique correspondante sera contrôlée par la diffusion. L'épaisseur de la couche croissante varie paraboliquement avec le temps de recuit :

$$X = Dt^2 \quad \text{et} \quad D = D_0 \exp(-E_a/KT) \dots\dots\dots (I.2)$$

La cinétique de croissance d'un grand nombre de siliciures des métaux de transition est contrôlée par la diffusion. Les énergies d'activation requises pour que ce phénomène ait lieu varient de 1.3 eV pour Pd_2Si à 1.8 eV pour Ru_2Si_3 [25].

Les systèmes appartenant à cette catégorie s'étalent sur une large gamme de températures inférieures aux températures eutectiques.

C- Cinétique gouvernée par la nucléation :

La formation des siliciures par nucléation correspond à une croissance latérale non uniforme. Elle se produit rapidement dans un intervalle de température très réduit, généralement de 10 à 30°C [32]. Ce type de réaction montre plutôt une indépendance d'une certaine valeur critique de température, au dessus de laquelle la séquence de formation du siliciure est très rapide.

On conclut que le mécanisme de nucléation se produit à température critique. De plus, il n'y a pas de règles qui relient la température de formation du siliciure à son énergie d'activation. La nucléation est également un processus qui se produit au détriment de la phase présente au préalable.

I. A. 7. Espèces diffusantes

La formation des phases à l'interface M / Si est un mécanisme qui se base essentiellement sur la diffusion d'atomes du métal vers le silicium ou réciproquement. C'est pour quoi il est très important de déterminer l'espèce diffusante durant le processus de formation du siliciure. Ainsi, plusieurs types de marqueurs ont été appliqués :

- Dépôt de couches telles que Mo, W, et Ag.
- Implantation d'atomes de gaz inertes tels que Xe et Ar.
- Implantation d'atomes de silicium radioactif.

Cependant, il est déconseillé d'utiliser des marqueurs de masse proche de celle du métal afin d'éviter un chevauchement de signaux sur le spectre RBS. Ce choix se fait de telle manière que le marqueur ne réagisse pas avec le silicium et qu'il n'ait aucun composé à l'équilibre avec le métal.

L'utilisation des gaz inerte ne donne aucune information sur le mécanisme de diffusion. Cet inconvénient est comblé par le dernier type de marqueurs où quelques centaines d'atomes de ^{31}Si sont déposés sur une partie du substrat de silicium et par une autre déposition de métal. Après recuit à la température de formation des siliciures une couche initiale de siliciure radioactif est formée avec ^{31}Si .

La détermination du profil de concentration permet d'obtenir des informations sur l'espèce et le mécanisme de diffusion. Selon ces trois techniques expérimentales, les atomes du métal diffusent dans le cas où la phase formée serait riche en métal. Par contre, à la température de formation du dissiliciure MSi_2 et du monosiliciure MSi , l'espèce de diffusion dominante est le silicium.

I. A. 8. Prédiction de formation des phases

L'interdiffusion dans le cas des couches minces est plus rapide que dans l'état massif et peut être observée pour des températures plus basses [33]. Ceci est dû surtout au fait que les interfaces sont plus propres en plus d'une structure finement granulée, d'où la possibilité aux atomes de se mouvoir facilement à travers les joints de grains et les interfaces. D'autre part, le fait que la croissance des siliciures s'effectue de façon séquentielle [23], il est possible de prédire les phases susceptibles de se former à l'interface Métal / Silicium.

La question concernant la formation de la première phase durant l'interaction entre une couche mince métallique et le silicium est toujours posée.

Dans la plupart des cas, les phases riches en métal se forment en premier lieu. Cependant, dans certains cas comme V-Si, Cr-Si, Nb-Si et Zr-Si [34], les dissiliciures représentent la phase qui se forme à l'interface.

D'une manière générale, les facteurs pouvant contrôler la germination du premier siliciure sont [35]:

- le degré de propreté de l'interface Métal / Silicium,
- la pureté du film et du substrat,
- la diffusivité du métal dans le silicium et vice versa,
- l'énergie libre de formation des diverses phases,
- la température de réaction.

Plusieurs chercheurs ont établi quelques modèles relatifs à la prédiction de la formation des phases.

Walser et Bene [19] ont proposé une règle de prédire la première phase formée à l'interface métal / Silicium. Selon cette règle, la phase cristalline ayant le plus haut point de fusion, voisin du point eutectique le plus bas dans le diagramme des phases binaire, est la première phase qui se forme. Cependant, ce modèle a échoué dans certains systèmes tel que Pd-Si [36].

Pour l'apparition de la deuxième phase, K. N. Tu et al. ont montré que lorsque l'épaisseur de la première phase atteint une valeur critique, la deuxième phase peut se former et croître simultanément avec la première phase [23].

Tsaur et al. ont étudié la séquence de formation des phases dans quelques systèmes [37]. Ils ont formulé la règle suivante : **« la seconde phase formée est celle dont le point de fusion est proche de celui de la première phase qui apparaît et est riche en élément qui n'a pas réagi. Si les composés entre la première phase et l'élément restant sont tous des composés à point de fusion non congruent, la phase suivante qui se forme est celle qui correspond à la plus petite différence de température (ΔT) qui existe entre le péritectique et le liquidus du dessus »**

Il est constaté que toutes les phases prédites par le diagramme de phase croissent d'une façon séquentielle uniquement dans le cas où l'épaisseur du métal est supérieure à celle du silicium [38]. Un modèle simple pour la séquence des phases a été formulé comme suit [40] : **« Après la consommation de l'un des deux éléments du système, l'augmentation de la température conduit à l'émergence d'autres phases riches en élément restant. »**

I. A. 9. Influence des impuretés et des dopants sur la siliciuration

il y a trois source d'impuretés :

- Impuretés incorporées dans le film métallique durant la déposition, c'est le cas par exemple de C, O, N.....etc

Ces impuretés influent sur le processus de formation et de croissance, sur les propriétés électriques et même sur la stabilité chimique des phases. Parmi toutes les

impuretés, l'oxygène est considéré comme l'impureté la plus influente. En contaminant la couche métallique déposée, il diffuse et s'accumule surtout à l'interface et aux joints de grains sous forme d'oxyde [34] du fait que sa solubilité dans plusieurs métaux (Cr, Mo, W,) est très faible (0.1 at %) [36].

P. G. Granther et al [40] ont étudié l'évolution de l'interface Ni / Ni₂Si dans le cas où l'oxygène est implanté dans la couche de Ni déposée par évaporation sur un substrat de Si. Ils ont mis en évidence la formation d'une couche de SiO₂ qui empêche la diffusion des atomes Ni et, par conséquent, son influence sur la cinétique de croissance du siliciure Ni₂Si riche en métal.

L'oxygène présent dans les couches métalliques influe, dans d'autres cas, sur la séquence de formation des siliciures et leur résistivité électrique [41].

La couche d'oxyde SiO₂, qui se dépose sur la surface du substrat avant la métallisation, joue le rôle de barrière de diffusion. Elle conduit à la diminution de la vitesse de la réaction, augmente aussi la température de formation [34].

- Les dopants peuvent affecter la cinétique de croissance et les propriétés électriques. Ceci a pour conséquence [39] :
 - le rejet du dopant par la phase interfaciale, puis l'effet d'accumulation du dopant à l'une des deux interfaces métal / Siliciure ou Siliciure / Silicium (effet appelé Snowplow),
 - la ségrégation du dopant dans le silicium dans le métal à la surface, ou son rejet à la surface de l'échantillon.

Ces effets sont associés aux facteurs suivants :

- 1- l'augmentation de la diffusion dans le silicium suite à un excès d'interstices et de lacunes,
 - 2- la tendance d'une croissance épitaxiale de siliciures ayant une solubilité plus basse solubilités que les films,
 - 3- la nature de stabilité chimique des liaisons Métal –Si par rapport aux liaisons Métal - Siliciures et Siliciures – Silicium,
 - 4- la tendance du dopant à s'évaporer à la surface.
- La nature de la redistribution de l'impureté (ou dopant) dépend non seulement du siliciure mais aussi du choix du dopant [38-42]. Par contre, il a été établi que

lors de la formation des siliciures des métaux nobles, la redistribution est indépendante de la nature du dopant [43]. Ces résultats justifient clairement le rôle de l'affinité chimique du dopant par rapport aux deux espèces du système M / Si.

I. B. Siliciures de fer

I. B. 1. Introduction

L'intérêt pour le système Fer- Silicium a existé il y a longtemps, depuis que les fabricants d'acier et de fonte ont constaté que l'addition de très faibles quantités de silicium dans leurs produits modifiait considérablement leurs propriétés mécaniques. L'étude des siliciures de fer quant à elle a débuté par les études cristallographiques des composés FeSi [44,45] et FeSi₂ [46].

Parmi les différents siliciures de fer, seuls FeSi, FeSi₂ et Fe₃Si se forment par recuit d'une couche de fer déposée sur un substrat de silicium [47]. Il faudra attendre la fin des années soixante pour que Birkholz et son équipe s'intéressaient aux dissiliciures de fer, et particulièrement à sa phase semi-conductrice bêta (β -FeSi₂) [48].

I. B. 2 Système fer- silicium

Récemment il y a beaucoup des études qui sont concentrées sur des siliciures en métal de transition, tels que CoSi₂ [49] et FeSi₂ [50,51] le siliciure de fer FeSi₂ est d'intérêt particulier, il existe en deux phases. Une phase tétragonale avec les paramètres suivants $a = b = 0,269\text{nm}$ et $c = 0,514\text{nm}$, c'est une phase métallique [52], et la phase orthorhombique β -FeSi₂, c'est une phase semi-conductrice avec les paramètres suivants $a = 0,9863\text{nm}$, $b = 0,7791$, et $c = 0,8733\text{nm}$ avec une bande interdite de 0,8 e.v à température ambiante [53].

Pendant les dernières années, il y a eu un intérêt considérable pour la fabrication des couches semi-conductrice enterrées de siliciure de fer (β -FeSi₂).

En effet, c'est un composé stable à haute température, non dangereux, résistant à l'oxydation et que l'on peut utiliser sans encapsulant [54,55].

En ce qui concerne le dopage de β -FeSi₂, il apparaît que c'est intrinsèquement semi-conducteur de type « p », que ce soit pour le matériau massif ou pour les couches minces où il est même dégénéré [48,54,57,58]. Il semble qu'il en soit ainsi pour la plupart des couches minces siliciures (semi-conducteurs) des métaux de transition [59,60]. Ce comportement n'a pas encore reçu d'explication satisfaisante mais cela pourrait être dû à des lacunes de métal dans les siliciures qui se comporteraient comme des accepteurs [61].

I. B. 2. 1. La structure cristallographique des siliciures de fer

Le diagramme d'équilibre fer-silicium montre l'existence de deux phases du disiliciure de fer (FeSi_2) (Figure I.2) : phase Alpha (haute température) et Bêta (basse température).

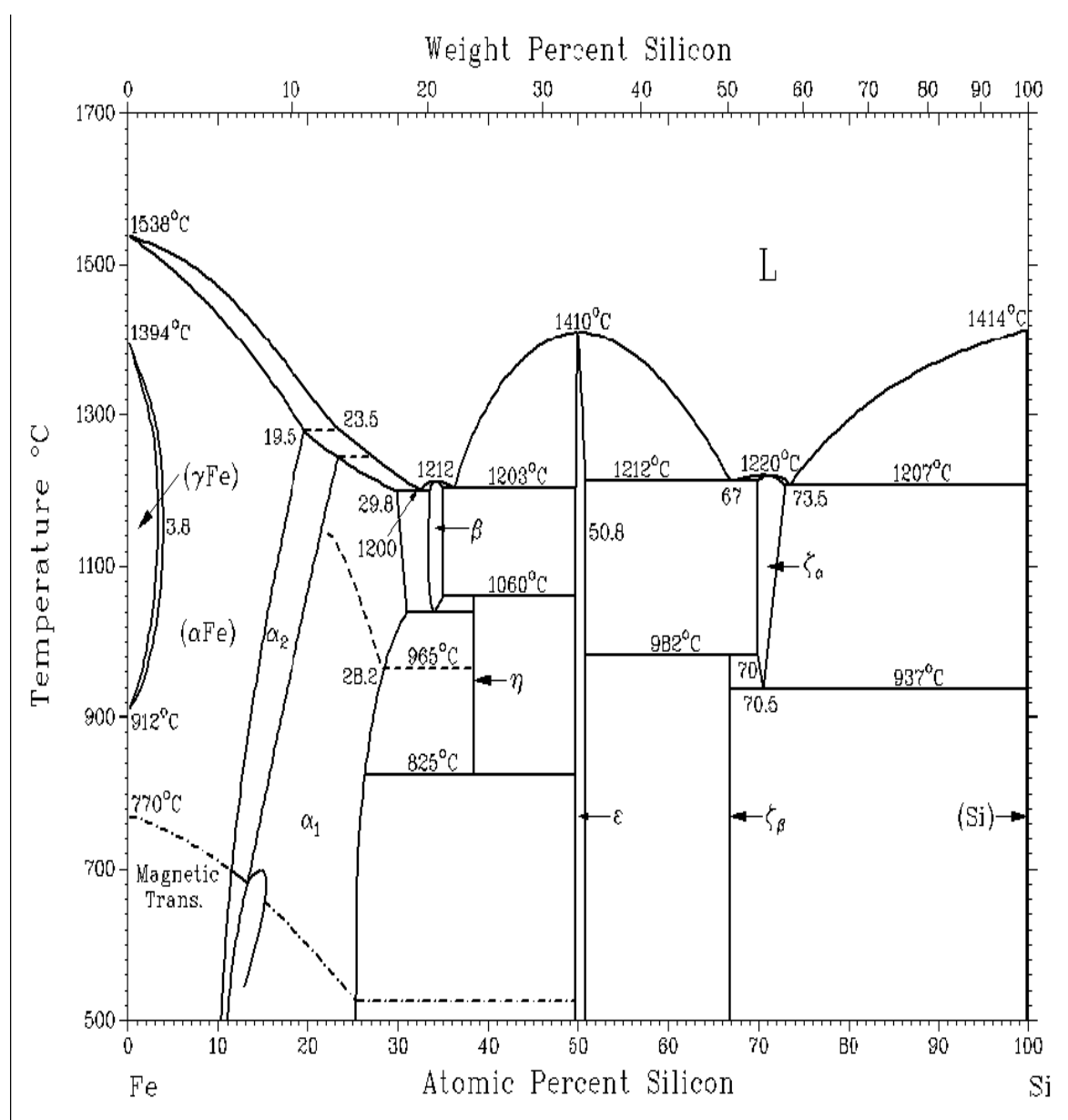


Figure I. 2. Diagramme d'équilibre (Fe/Si).

La phase alpha est une phase métallique qui se cristallise dans la structure quadratique avec les paramètres suivants ($a = 2,69 \text{ \AA}$, $c = 5,41 \text{ \AA}$), elle est noté aussi par certains auteurs Fe_2Si_5 en raison de lacunes dans le sous réseau du fer [53].

La phase bêta cristallise dans l'holoédrie du système orthorhombique avec les paramètres suivants ($a = 9,863 \text{ \AA}$, $b = 7,791 \text{ \AA}$, $c = 7,833 \text{ \AA}$) [53]. La température de transition entre les deux phase se situe entre 615 et 990°C[53].

Récemment une autre phase de (FeSi_2) appelée gamma a été obtenue par Onda et al[62], qui s'avère être une phase de symétrie cubique du type fluorine (CaF_2), la même que CoSi_2 .

Cette phase qu'elle a pu être obtenue dans un état métastable en couches très minces de 4 à 300 $\text{\AA}$ (sur un substrat de Silicium) et cela peut être en raison d'un bon accord paramétrique avec le silicium du substrat. Cette phase présente des propriétés métalliques et irréversiblement transformée en phase bêta lorsqu'elle est chauffée à plus qu'une température critique (T_c) dépendant de l'épaisseur de la couche formée.

Cette phase gamma a été observée aussi sur des films minces de $\beta\text{-FeSi}_2$ ayant subits un recuit laser intense et très bref [63].

Ses paramètres cristallins sont estimés égaux à ceux du silicium (5,431 $\text{\AA}$) à 1% près, alors que Christensen [64] à obtenu une valeur théorique de 5,389 $\text{\AA}$ pour cette phase.

Les propriétés de la phase bêta FeSi_2 ont été rapportées par Dusaussay et al [53], et la conclusion la plus importante de ces études est que la maille de $\beta\text{-FeSi}_2$ se compose de 48 atomes, (32) de Si, et (16) atomes de Fe. Cette maille contient en fait deux mailles primitives, seulement la moitié des sites atomiques (24) est donc indispensable pour décrire la structure entière (l'autre moitié se retrouve à une translation de $(1/2a, 1/2b, 0)$).

Une étude récente [65] par microscopie électronique à transmission et à haute résolution a montré qu'il existe des fautes d'empilements intrinsèques dans des couches minces de $\beta\text{-FeSi}_2$ préparées par épitaxie en phase solide. Ces défauts ne changent pas les distances interatomiques par rapport à une structure parfaite mais modifient très légèrement les angles des liaisons Si-Fe-Si. La densité des défauts reste la même pour des films ayant des épaisseurs de (70) à (300 $\text{\AA}$), à peut près une faute d'empilement tous les (15 $\text{\AA}$). Des défauts similaires ont été mis en évidence dans des cristaux de

dissiliciure de fer bêta (polycristallin), mais avec une densité plus faible (1 défaut / 50 Å).

Ces observations indiquent donc que la faute d'empilement (100)[011]/2 est caractéristique des cristaux de β -FeSi₂.

I. B. 2. 2. Des propriétés des siliciures de fer

La première et la plus importante propriété reconnue de β -FeSi₂ concerne le fait que le siliciure de fer bêta est un semi-conducteur. Des mesures électriques [45,54], optiques [48, 58, 61, 66], magnétiques [48] et par des techniques de surfaces [67] confirment ce point.

Ces études s'accordent également pour placer la valeur du gap (la bande) entre (0,8) et (1eV) suivant le type et la température de l'expérience et les différentes méthodes de préparations du siliciure.

Les mesures optiques montrent également que le gap de β -FeSi₂ est un gap direct, alors que les mesures électriques indiquent que ce matériau est dans la majorité des cas de type « P » dégénéré avec des porteurs de faible mobilité [48,58].

Dans le cas d'un semi-conducteur à gap direct, la propriété la plus recherchée est la capacité à émettre de la lumière après une excitation électrique, optique ou thermique. En effet cette excitation extérieure fait par exemple qu'un électron de la bande de valence passe sur la bande de conduction (ou sur un niveau excité) et émet un photon en revenant à son état initial (désexcitation). La probabilité de désexcitation radiative est plus grande dans le cas d'un semi-conducteur à gap direct: il y a donc luminescence.

Pour le β -FeSi₂, la seule désexcitation radiative mise en évidence est la résultante d'une excitation lumineuse (photoluminescence), propriété rapportée par Dimitriadis et al [58] pour des couches d'épaisseur supérieure à (1000 Å) puis par Derrien et al [66] et Regolini et al [68].

Les spectres de photoluminescence publiés par Dimitriadis et al montrent plusieurs pics pour des énergies proches du gap indiquant que les transitions mises en œuvre sont des transitions bandes à bandes et dont les pics les plus importants situés à 0,840 et 0,805 eV. Mais ces spectres ont été obtenus à des températures de 2K et pour des puissances laser d'excitation importantes alors que l'intensité réémise était très faible [58].

Pour expliquer ce fait il y a deux possibilités: (1) soit que la qualité des couches utilisées dans ces études était insuffisante pour donner un rendement de photoluminescence important (2) ou alors le β -FeSi₂ intrinsèquement, vu sa structure de bandes, un rendement de photoluminescence faible et donc peu de potentialités pour être un émetteur de lumière dans l'infrarouge, ce qui est en accord avec l'existence d'un gap indirect prévu théoriquement.

Donc à température ambiante ce siliciure semi-conducteur a peu de chances pour être un dispositif émetteur de lumière, mais par contre, il peut être un détecteur de lumière dans l'infrarouge.

Les courbes de rendement photoélectrique publiées par Bost et Mahan [69] pour des différentes énergies montrent qu'à partir de 0,65 eV, ce rendement est assez fort comme le prouvent aussi les expériences de Lefki et al [61] qu'il existe un effet photoélectrique important dans ce matériau.

Dans un contexte tout à fait différent, il faut que nous citons l'étude de R. Ayache et al [70] sur la microstructure des couches enterrées de β -FeSi₂ synthétisé par implantation ionique dans un substrat de Si(111) de type « p » maintenu à 500°C en utilisant des ions de Fer de (195 KeV) et une dose de (2×10^{17} at./cm²), suivi par un recuit thermique dans une atmosphère de N₂ à (850°C) pendant (90min) les résultats de leurs expériences prouvent clairement que la transformation de la phase β -FeSi₂ à α -FeSi₂ s'est produite après recuit à (1000°C) pendant (90min).

Cependant, l'analyse par DRX montre qu'une petite partie de la phase β persiste comme suggéré par D. Panknin et al [71] la transformation de la phase β à α par le recuit à 1000°C se produit très rapidement, parce que la phase α a une concentration en fer inférieure à celle de la phase β .

Il est important aussi de citer les études menées par M. Milosavljevic et al [72] qui s'intéressent à la synthèse de β -FeSi₂ monphasé par l'intermédiaire des irradiations de faisceaux d'ions (Xe) des Bi-couches Fe/Si dont les conclusions de leurs expériences montrent que la croissance de β -FeSi₂ (monphasé) dépend avec sensibilité de la dose et l'énergie de faisceau d'ion.

Enfin, un dernier article présenté par Erlesand et al [73] concerne la formation de β -FeSi₂ sur deux types de substrats de fer déposé sur silicium cristallin et sur silicium amorphe, le tout étant recuit à des températures entre 525°-625°C. L'étude montre que

dans les deux cas c'est le silicium qui diffuse dans le fer. La différence est que dans le cas d'un substrat cristallin la réaction est contrôlée (limitée) par la nucléation, et dans le cas d'un substrat amorphe la réaction est limitée par la diffusion. De plus, différents résultats montrent que l'interface silicium-siliciure est plus abrupte et de meilleure qualité dans le cas d'un substrat amorphe.

I. B. 3. Quelques applications pratiques

La mise en œuvre de technologies de fabrication de couches minces a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers.

A partir des propriétés précédemment cités du siliciure β -FeSi₂ et en corrélation avec les études déjà publiées par de nombreux chercheurs [72, 70] le rend approprié pour des applications au communications optoélectronique, et un intérêt important pour la fabrication des cellules solaires, des détecteurs infrarouge et émetteurs de lumière aussi bien que des dispositifs de thermoélectronique.

Chapitre II

Procédures expérimentales

II. A. Techniques expérimentale

Le présent travail de magister consiste d'une part en l'étude de la formations des différentes phases de siliciures de fer à l'interface du système binaire couche mince de fer – substrat de silicium (Fe/Si) à laide du mixage ionique par faisceau d'ion Xe (IBM) et, d'autre part, en la caractérisation physico-chimique de ces composés principalement par les techniques de la spectroscopie RBS et de la diffraction des rayons X (DRX).

l'implantation ionique

Il est donc nécessaire et intéressant de présenter succinctement les principes de base de ces techniques.

- Implantation ionique.
- RBS.
- DRX.

II. A. 1. l'implantation ionique

Introduction

L'introduction d'atomes étrangers dans un semi conducteur permet de modifier ses propriétés électroniques.

L'implantation ionique décrite pour la première fois en 1954 par Schokley a rapidement remplacé le procédé de diffusion pour implanter des atomes étrangers dans un substrat car l'implantation ionique s'applique à tout type de substrat, [74].

Des faisceaux d'ions peuvent aussi être utilisés comme une alternative au recuit thermique dans la formation de composés, généralement des siliciures, semi conducteurs ou métalliques.

En effet, le bombardement par un faisceau d'ion de gaz inerte d'un film mince d'un métal, déposé préalablement sur un substrat de silicium, engendre le mixage de ce film avec la partie superficielle du substrat et, par conséquent, conduit à la, formation d'un ou plusieurs siliciures du métal.

Le mixage ionique (IBM) est utilisé comme une méthode de formation de couche mince de siliciures tels que le composé semi conducteur β -FeSi₂, [75, 76].

Cependant, cette méthode engendre des défauts superficiels au sein de substrat, qu'il faut pouvoir guérir.

De nos jours ce procédé est utilisé pour préparé des composants entrant dans la fabrication de tous les circuits intégrés.

On estime nécessaire de donner brièvement les principes physiques relatif à l'implantation ionique.

Pour comprendre le principe de ce procédé, il faut évoquer le phénomène d'interaction d'une particule chargée, ainsi que sa perte d'énergie dans une cible, et considérer l'interface de la structure cristalline sur la distribution des ions après implantation.

II. A. 1. 1. procédé général

L'implantation ionique consiste à bombarder un matériau avec des ions de l'impureté désirée avec des énergies comprises entre quelques Kilolectron-Volts (KeV).

Les principaux avantages de l'implantation ionique peuvent se résumer comme suit.

- 1- La distribution en profondeur des impuretés implantées dans un échantillon est facilement contrôlée par le choix de l'énergie du faisceau d'ion.
- 2- La quantité totale introduite peut être aisément mesurée par le courant lié à l'arrivée des particules chargées sur la surface de l'échantillon. De plus, lors de la diffusion les phénomènes de surface peuvent modifier la quantité de dopant diffusé et, par conséquent, la précision de l'implantation ionique est meilleure.
- 3- L'implantation ionique est réalisée à plus basse température que la diffusion. Le profil d'implantation est bien contrôlé et l'interface des impuretés en surface est réduite.
- 4- Le contrôle de l'énergie des ions implantés permet d'avoir une meilleure résolution en surface et une précision en profondeur de quelques nanomètres.
- 5- Un implantateur peut être utilisé pour plusieurs dopants différents.

II. A. 1. 2. Interaction d'une particule chargée avec un solide

Chaque particule chargée pénétrant dans un solide (cible) va interagir avec :

- les électrons provoquant une excitation des atomes du solide ; ce phénomène ralentit la particule d'une façon quasi continue tant que l'énergie de la particule est élevée.
- les noyaux, sous forme de chocs élastique, cette interaction prédomine quand l'énergie de la particule est faible.

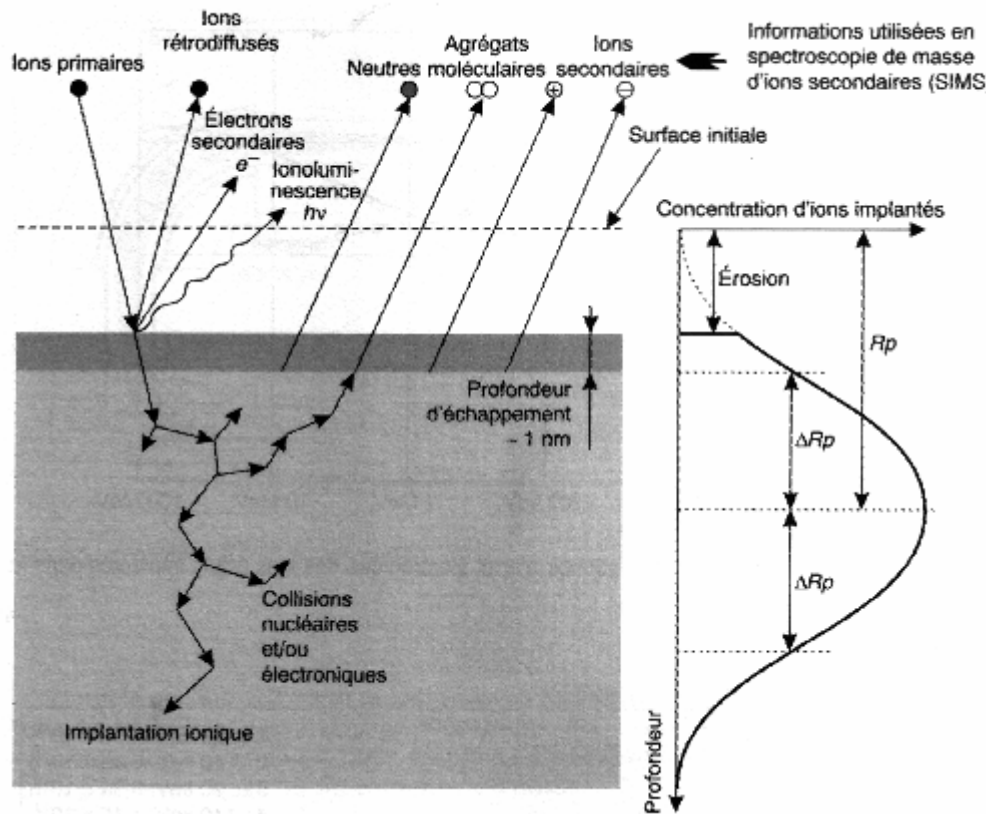


Figure II. 1. Des différents phénomènes se produisant aux cours d’une implantation ionique.

Ainsi donc, lors de l’implantation ionique, plusieurs phénomènes physiques perturbateurs peuvent se produire.

En effet, si l’énergie fournie au noyau cible est trop élevée, cet atome peut déplacer d’autres atomes en endommageant la cible, ou même être éjecté de du solide , c’est la pulvérisation.

De plus, si la masse de la particule incidente est trop faible, celle-ci peut rebondir sr le noyau du solide, c’est le phénomène de rétro-diffusion.

Des chocs inélastiques peuvent engendrer une réaction nucléaire avec éjection des produits de la réaction hors du solide.

Tous ces phénomènes, qui sont schématisés sur la figure 1, dépendent évidemment des caractéristiques de la particule incidente (masse, charge, énergie).

II. A. 1. 3. Arrêt des ions dans un matériau

Il est intéressant de rappeler les principales théories relatives à l'arrêt des ions dans un matériau, en considérant les deux cas bien distincts qui peuvent présenter : le matériau implanté est amorphe, ou bien de nature cristalline.

a- Matériau amorphe

Deux types d'interactions physiques peuvent se produire, et la prédominance de chacun des deux types dépend des valeurs de l'énergie incidente de l'ion et de sa masse atomique.

Ces deux processus de pertes énergétiques sont liés à la collision nucléaire et la collision électronique.

La collision nucléaire est élastique et se produit entre les noyaux, tandis que la seconde (électronique) est inélastique et met à contribution les électrons de la cible.

L'addition des effets de ces deux phénomènes sur le ralentissement de l'ion dans le matériau permet de déterminer le pouvoir d'arrêt total S . S est défini comme étant directement proportionnel à la perte énergétique de l'ion rapportée à la distance parcourue, soit $\left(\frac{dE}{dX}\right)$

$$S(E) = \frac{1}{N} \frac{dE}{dX} = S_n + S_e \dots \dots \dots (II.1)$$

E est l'énergie cinétique de l'ion incident.

$S(E)$ est le pouvoir d'arrêt atomique, ou section efficace de ralentissement.

S_n est le pouvoir d'arrêt nucléaire.

S_e est le pouvoir d'arrêt électronique.

N la concentration atomique volumique du matériau cible.

La Figure II.2 schématise la variation du pouvoir d'arrêt en fonction de la vitesse de l'ion incident. Trois régions distinctes apparaissent :

La première zone « zone I » représente la région des faibles vitesses, dans laquelle l'arrêt nucléaire joue un rôle important. Cette contribution nucléaire est d'autant plus importante que l'ion est plus lourd.

Le pouvoir d'arrêt électronique est sensiblement proportionnel à la vitesse de l'ion, soit à la racine carrée de l'énergie incidente.

La zone II est dominée par l'arrêt électronique, lequel passe par un maximum pour une vitesse égale à $2 Z_1 V_0$ (V_0 est la vitesse de Bohr « $\frac{e^2}{h}$ », soit 2.2×10^8 cm/s, et Z_1 étant le numéro atomique de l'ion incident). Au-delà de cette valeur, la probabilité pour que l'ion soit complètement ionisé devient très importante. Les collisions électroniques seront par conséquent moins nombreuses.

En fin, dans la zone III, dite de Beth-Block, le pouvoir d'arrêt décroît quand l'énergie augmente.

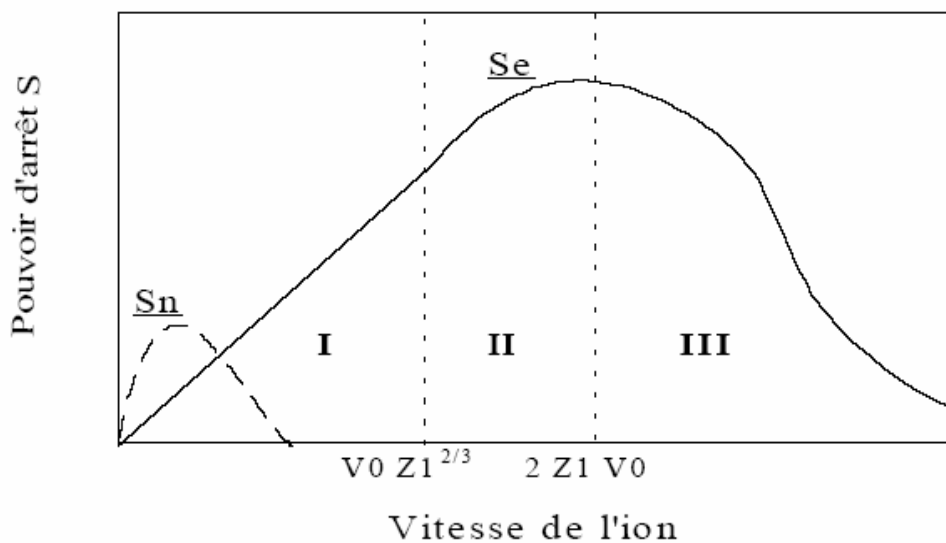


Figure II. 2. Composante nucléaire et électronique du pouvoir d'arrêt en fonction de la vitesse de l'ion incident.

I. Arrêt nucléaire, II Arrêt électronique, III Zone de Beth-Block.

a. 1. Collision nucléaire

Les collisions nucléaires ressortent de la cinématique classique. Le processus est élastique et se produit surtout pour des ions lourds et de faible vitesse.

Le pouvoir d'arrêt atomique, ou section efficace de ralentissement nucléaire S_n , est défini comme étant :

$$S_n = \frac{1}{N} \frac{dE}{dX} = \int T d\sigma \dots\dots\dots (II.2)$$

Avec : $T(E, p)$ est l'énergie transférée à l'atome cible.

$d\sigma = 2 \pi p dp$ représente la section efficace différentielle.

« P » est le paramètre d'impact ou la distance minimale entre les centres des noyaux.

La théorie de Lindhard-Scharff-Sciott (LSS) est utilisée pour décrire les collisions nucléaires dans un matériau amorphe. Elle utilise le potentiel interatomique de Thomas-Fermi qui est de la forme suivante :

$$V(r) = \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \cdot \phi\left(\frac{r}{a}\right) \dots\dots\dots (II.3)$$

Z_1 et Z_2 : numéros atomiques de l'ion et de la cible.

Ce potentiel égal au potentiel de Coulomb classique multiplié par une fonction d'écran $\phi_0\left(\frac{r}{a}\right)$ qui est générée par les électrons entourant la charge nucléaire.

Elle est paramétrée suivant la distance (r) entre l'ion et le noyau, et suivant le rayon d'écran (a) de Thomas-Fermi :

$$a = \frac{0.8853 \cdot a_0}{\left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}\right)^{1/2}} \dots\dots\dots (II.4)$$

a_0 est le rayon de Bohr $\left(\frac{\hbar^2}{me^2} \right)$

Z_2 est le numéro atomique de l'atome cible.

Le résultat final du calcul de $V(r)$ est utilisé pour déterminer la variation de $(d\sigma)$ et de l'énergie transférée T en fonction de l'angle de diffusion (θ) .

Selon la mécanique classique, l'énergie T est exprimée par la relation suivante :

$$T(p) = \frac{4.M_1.M_2}{(M_1 + M_2)^2} . E . \sin^2 \left(\frac{\theta(p)}{2} \right) \dots\dots\dots (II.5)$$

M_1 et M_2 sont les masses atomiques respectivement de l'ion incident et de l'atome cible.

Le pouvoir d'arrêt (S_n) d'une particule incidente est finalement calculé en intégrant $T(p)$ et $(d\sigma)$ sur le chemin parcouru.

La forme générale de la courbe est donnée sur la Figure .II.2 .

Elles sont utilisées pour obtenir des courbes universelles de variation du pouvoir d'arrêt, dont la forme est indépendante de l'ion implanté et du matériau cible.

les collisions nucléaires sont importantes parce que non seulement elles ralentissent la particule incidente en transférant ses moments cinétiques aux atomes-cibles, mais aussi déterminent la distribution spatiale des impuretés.

a. 2. Collisions électroniques

Les collisions électroniques résultent des interactions entre l'ion implanté, et les électrons de la cible. Leur modélisation est plus complexe et dépend de la région énergétique considérée. Ces collisions sont en principe inélastiques.

Généralement, les implantations ioniques ne dépassent pas la zone II, et l'arrêt électronique reste donc proportionnel à la vitesse de l'ion dans cette zone.

Deux modèles principaux peuvent être utilisés pour les collisions électroniques, le modèle de Firsov et le modèle LSS.

Le modèle de Firsov considère le projectile et l'atome-cible comme une quasi-molécule, dans laquelle les états électroniques deviennent des orbitales moléculaires dont l'énergie dépend de la distance entre les noyaux.

L'interaction entre les deux corps donne lieu à des échanges électroniques qui produisent un ralentissement de la vitesse de l'ion. Ce phénomène est gouverné par le potentiel interatomique de Thomas-Fermi.

Le modèle LSS utilise l'approximation de la collision binaire ; c'est-à-dire que les chocs ne sont pas corrélés, étant supposés indépendants les uns des autres. Cette approximation est presque toujours utilisée dans les logiciels de simulation de l'implantation ionique.

D'autre part, la proportionnalité entre les pertes d'énergie électronique et la vitesse de l'ion a conduit Lindhard à modéliser l'interaction par un projectile de charge $Z_1 e$ se déplaçant dans un gaz électronique.

L'énergie est alors considérée comme étant transférée au nuage électronique, en produisant des vibrations thermiques au sein de celui-ci.

b. Matériau cristallin

Le matériau cristallin possède une structure anisotrope dont les effets directionnels peuvent jouer un rôle important lors de l'implantation ionique.

Si le faisceau d'ion possède une direction quelconque par rapport aux axes et aux plans cristallographiques, l'effet directionnel est nul, et tout se passe comme si le matériau implanté est amorphe.

Mais on vise ici le cas où le faisceau est parallèle à une direction ou à un plan de bas indice, de façon à ce que le matériau présente une configuration particulière et régulièrement ordonnée.

La densité des rangées atomiques augmente avec les faibles valeurs de leur indice.

Ces rangées ont donc tendance à confiner assez fortement les ions dans les canaux situés entre les directions ou les plans.

C'est le phénomène de canalisation ; elle est dite axiale dans le premier cas et planaire dans le second.

Les cas d'une canalisation axiale sont schématisés dans la Figure .II.3 . L'ion ne subit que très peu de collisions élastiques avec les noyaux, et le pouvoir d'arrêt nucléaire est considérablement réduit.

En d'autres termes, la transition entre les deux types de ralentissement (S_n) et (S_e) dans la zone I (Figure .II.2) se fait avec une énergie beaucoup plus faible. Le parcours ionique moyen devient alors important, c'est-à-dire l'ion pénètre plus profondément dans le matériau.

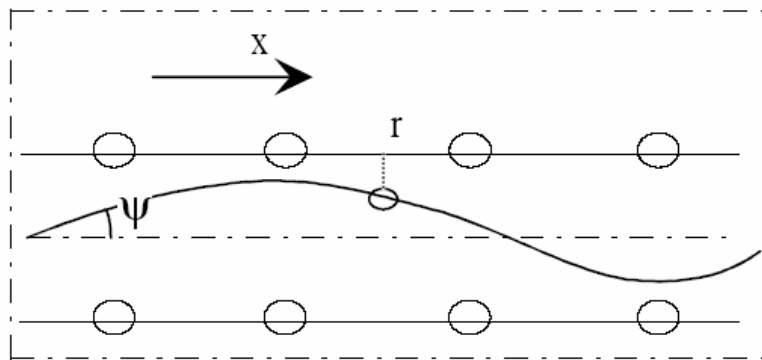


Figure II. 3. Schématisation d'une canalisation axiale (ψ est l'angle du faisceau incident par rapport a centre d canal, est r est la distance entre l'ion est la paroi).

De la même façon que pour les matériaux amorphe, deux approches sont possibles pour étudier théoriquement ces phénomènes : une approche analytique basée sur l'approximation du potentiel continu, et une autre approche de type Monté-Carlo qui considère les interactions comme étant une suite de collisions binaires.

II. A. 1. 4. Distribution des ions après implantation

II. A. 1.4. a. Forme de la distribution

Le parcours total (R) d'un ion d'énergie E peut se calculer par intégration de :

$$R = \int_0^R dX = \frac{1}{N} \int_0^E \frac{dE}{S_n(E) + S_e(E)} \dots\dots\dots (II.6)$$

Cependant, l'ion incident subit plusieurs changements de direction avant de s'immobiliser. Expérimentalement, on ne peut avoir accès qu'à la projection de ce parcours sur la direction de l'ion incident comme le montre la figure 5.

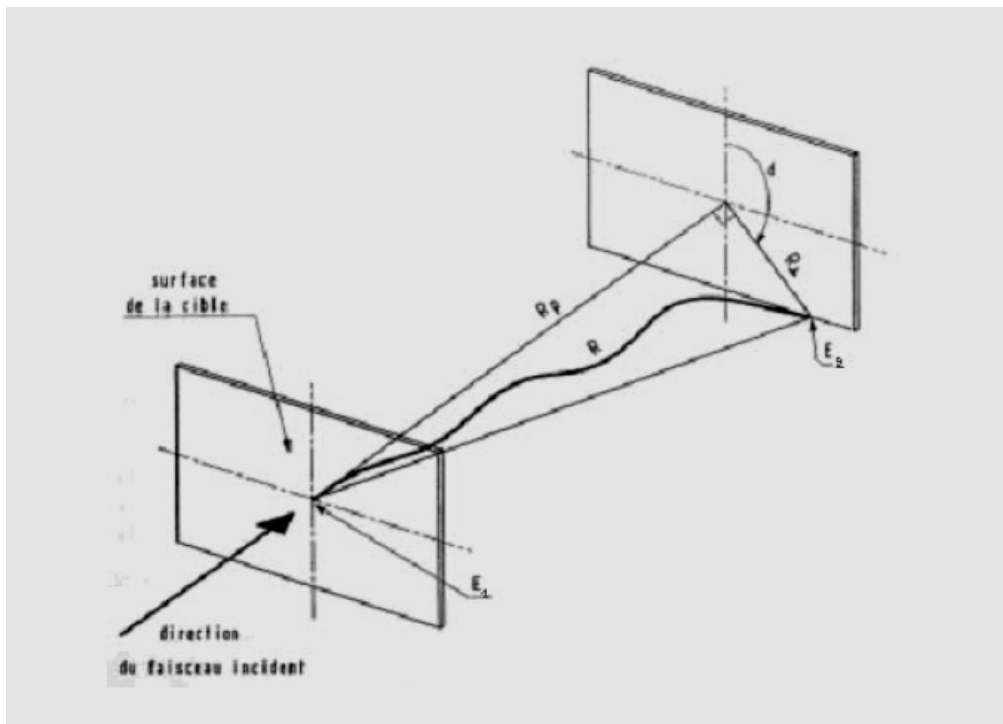


Figure II. 4. Parcours d'une particule dans la matière.

R est le parcours total

R_p représente le parcours projeté sur la direction du faisceau d'ion incident.

$R_{\perp}$ est le parcours projeté sur le plan perpendiculaire à la direction d'incidence.

R_D est la corde du parcours.

La concentration finale des ions implantés suit approximativement une distribution gaussienne centrée sur le parcours projeté R_p avec une déviation standard ΔR_p autour de R_p (Figure II.5)

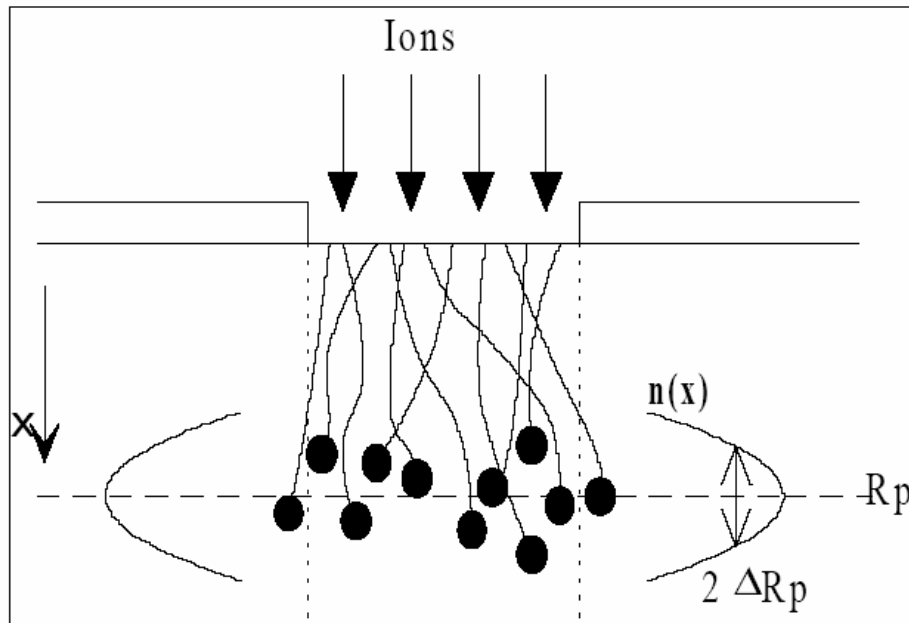


Figure II. 5. Parcours d'ions dans la cible, et distribution après implantation.

La concentration $N(x)$ des ions implantés à la profondeur x par rapport à la surface est donnée alors par l'expression :

$$N(x) = N_{\max i} \cdot \exp\left(-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right) \dots\dots\dots (II.7)$$

$N_{\max i}$ est la concentration maximale à (R_p) , en atomes/cm³

En plus de cette répartition statique en profondeur des ions implantés, on a également une distribution gaussienne dans le plan perpendiculaire à la direction du

faisceau incident caractérisé par son écart type appelé déviation standard latérale $\Delta R_{\perp}$ (Figure II.4). Qui est du même ordre de grandeur que ΔR_p .

Les valeurs de R_p , ΔR_p , et $\Delta R_{\perp}$ dépendent toutes des caractéristiques du couple (ion incident/atome cible).

II. A. 1. 4. b. Simulation des trajectoires de particules

En pratique, la simple approximation gaussienne est souvent insuffisante pour représenter un profil d'implantation avec la précision nécessaire, on a alors recours à un programme de simulation.

Le TRIM (Transport of Ion in Mater), est un programme de simulation basé sur la méthode de Monté-Carlo, [77]

Cette méthode est basée sur la simulation des trajectoires de particules individuelles à travers leurs collisions successives avec les atomes cibles.

Les collisions nucléaires et électroniques sont calculées de façon indépendante, et la sommation des pouvoirs d'arrêt est faite ensuite sur un nombre N de trajectoires (en général, $N > 1000$).

La méthode est particulièrement utile dans le cas d'implantation à travers plusieurs couches de matériaux.

Le logiciel TRIM donne des informations sur la distribution des ions, des défauts créés par leur implantation, ainsi que sur les propriétés des ions réfléchis et éventuellement transmis.

Il est applicable à toute sorte de combinaison ion/cible amorphe, en particulier pour les structures en couches (interface, présence d'oxyde), ou les matériaux composés binaires.

La Figure II.6 illustre un exemple d'une simulation par TRIM des trajectoires d'une particule (Xe) implanté dans un substrat de (Fe/Si) avec une énergie de (300 KeV).

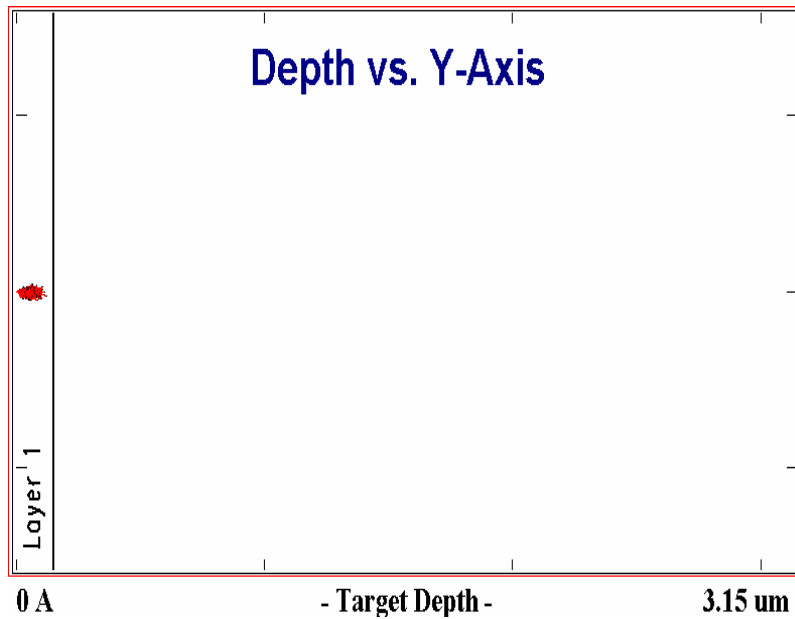


Figure II.6. Trajectoires d'une particule (Xe) implanté avec une énergie de (300 KeV) dans un échantillon (Fe/Si(111)).

II. A. 1. 5. Défauts d'implantation

La densité des défauts est maximale quand l'énergie perdue suite aux collisions nucléaires $\left(\frac{dE}{dX}\right)_{nucl}$ est maximale. Ceci se produit à la profondeur R_D .

Autour de cette valeur, les profils des défauts sont quasiment gaussiens et les variations de R_D et R_p avec l'énergie incidente suivent la même allure.

La distribution des défauts (Figure .II.7) est centrée au R_D lorsque le pouvoir d'arrêt nucléaire est maximal, alors que les ions ont encore une énergie et ne sont pas encore arrêtés. Cette distribution est assimilée à une distribution gaussienne centrée en R_D dont l'écart type est ΔR_D .

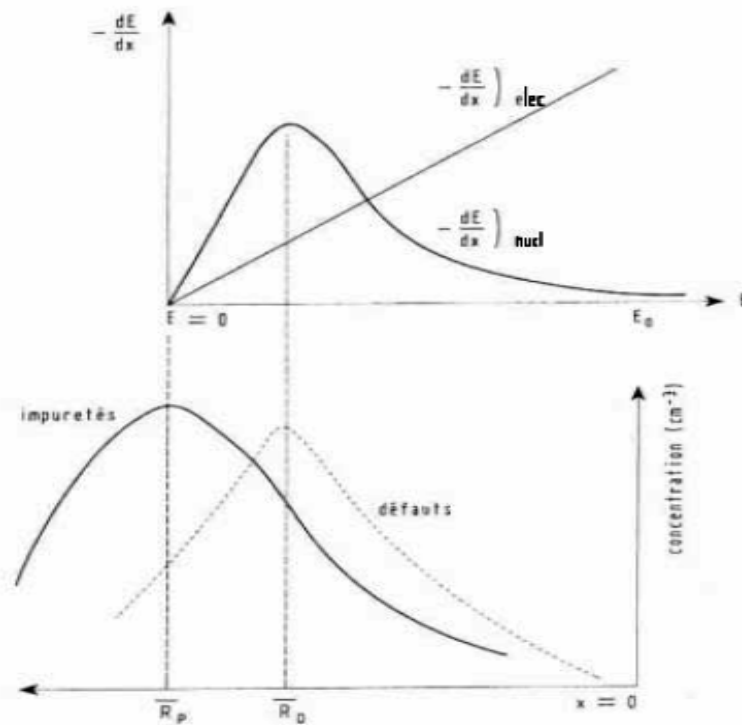


Figure II. 7. Localisation en profondeur des défauts et des impuretés implantés.

Dans ce cas, on dit qu'il y a amorphisation. On l'atteint d'abord à la profondeur (R_D), pour une dose critique d'ion (Φ_c).

On a alors une couche amorphisée centrée en R_D , d'abord extrêmement fine, puis s'élargissant au fur et à mesure que la dose croît.

Selon l'énergie et les doses utilisées, cette couche amorphe peut être enterrée ou en surface.

II. A. 1. 6. Angles d'implantation et effet de canalisation

On peut définir l'angles d'implantation nécessaire pour paramétrer le faisceau ionique par rapport au réseau cristallin. Il s'agit du tilt.

Le tilt T est l'angle entre le faisceau d'ions et la normale à la surface du matériau cible.

L'angles est généralement choisie pour minimiser l'effet de canalisation.

La présence d'une canalisation résiduelle a pour effet de rajouter une queue, quasi-exponentielle en volume, à la courbe de distribution des impuretés qui correspond au matériau amorphe.

II. A. 1. 7. Recuit thermique

Le recuit thermique que l'on fait subir au matériau implanté vise deux objectifs :

- le premier est de cristalliser la matrice, on dit que l'on guérit les défauts.
- Le deuxième rôle est d'activer les impuretés implantées.

Au départ des processus de recuit la distribution de défauts, comme déjà indiquée auparavant est centrée en R_D , et elle est maximale. Après recuit, elle doit tendre vers zéro.

Inversement, la concentration des impuretés en site substitutionnelle est pratiquement nulle.

Après recuit, elle croît avec une distribution en profondeur centrée en R_p .

Si toutes les impuretés sont activées, passage en site substitutionnelle, la distribution finale en impuretés activées doit se confondre avec la distribution en impuretés implantées, ce qui est très rarement atteint en pratique.

II. A. 1. 8. Implanter ionique

Un schéma d'implanteur ionique est donné sur la Figure .II.8 .

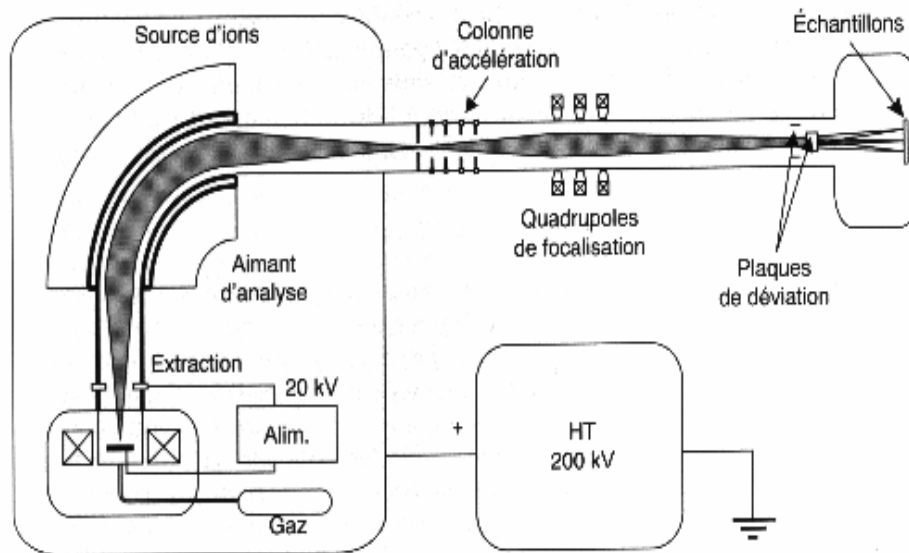


Figure II.8 Schéma type d'un implanteur ionique.

- un compartiment source dans lequel les électrons émis par un filament chauffant ionisent un gaz.
- Un champ électrostatique primaire, directement appliqué à la sortie de la chambre d'ionisation, permet l'extraction des ions du compartiment source.
- Un champ magnétique utilisé pour effectuer une analyse physique du faisceau d'ions émis. Chaque ion est dévié en fonction de sa masse, sa vitesse et la valeur du champ magnétique.

Une fente placée à la sortie permet de sélectionner une seule espèce d'ion avec une énergie déterminée.

- le faisceau d'ion est alors accéléré avec des énergies comprises entre le plus souvent 10 KeV et quelques MeV puis focalisé sur l'échantillon.
- En fin, un système de déflexion électrostatique permet de balayer l'échantillon avant que les ions ne frappe la cible.

La dose implantée se mesure en nombre d'atomes par unité de surface.

Cette mesure est possible car le flux d'ions atteignant la surface de l'échantillon correspond à un courant.

L'intégration du courant pour une surface bien définie sur la durée de l'implantation permet de mesurer la dose.

II. A. 2. Spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (R.B.S)

II. A. 2. 1. Introduction

La spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) est une technique d'analyse qui utilise la diffusion élastique de particules chargées.

La caractéristique principale de cette méthode est le fait qu'elle soit non destructive et permet une analyse aussi bien qualitative que quantitative [78,79].

Son succès réside dans le grand nombre de ces applications dans l'analyse des surfaces et interfaces.

Cette méthode peut être étendue à une analyse en profondeur permettant la détermination de profils de concentration [80].

La technique RBS consiste à bombarder la cible «le matériau à analyser» par un faisceau d'ions légers (habituellement He^+) très énergétique (Figure .II.9).

L'analyse en énergie des particules rétrodiffusées élastiquement par les atomes constituant la cible va permettre d'identifier la masse M_2 des atomes de la cible, leur position en profondeur ainsi que leur concentration.

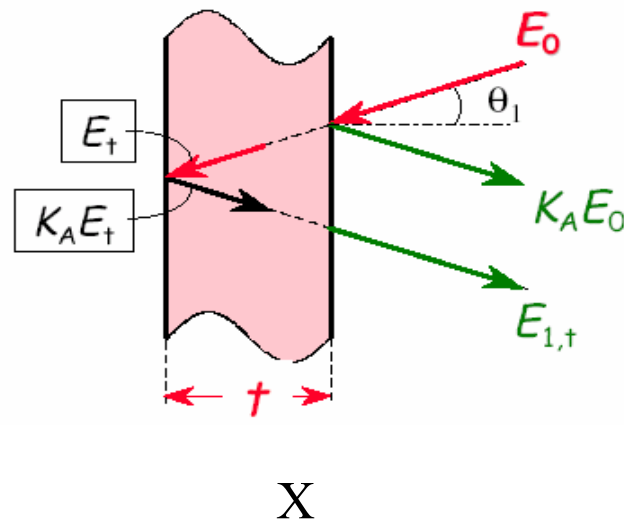


Figure II.9. Principe de l'analyse RBS avec trajectoire et énergie des particules rétrodiffusées.

II. A. 2. 2. Dispositif expérimental

L'ensemble des équipements de ce dispositif peut être regroupé en trois grandes parties:

- l'accélérateur qui produit le faisceau d'ions énergétiques (de 400 KeV à quelques MeV),
- la chambre de détection dans laquelle les échantillons sont placés sur un porte-cible mobile, et le détecteur qui est apte à être positionné pour différents angles de détection,
- l'ensemble électronique de mise en forme et de traitement de signal comprend une chaîne d'amplification à bas bruit de fond, et un analyseur multicanaux couplé à un micro-ordinateur.

L'ensemble est schématisé sur la Figure .II.10 .

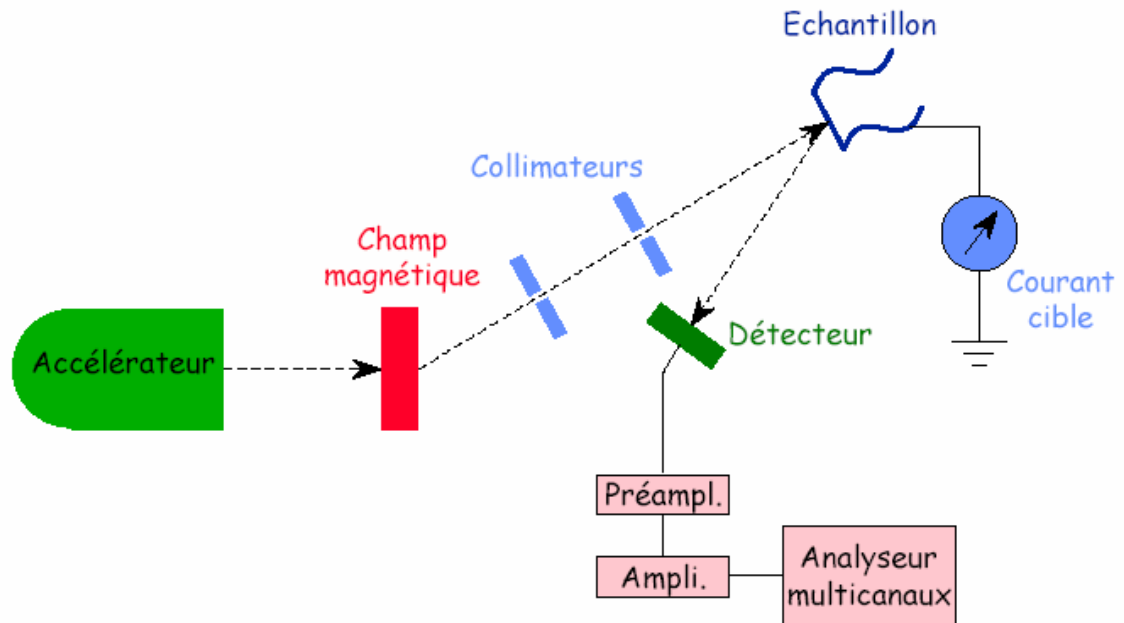


Figure II.10. Schéma du dispositif expérimental RBS.

Le faisceau collimaté et monoénergétique de particules (He^+) heurte une surface solide avec une énergie (E_0). Les particules rétrodiffusées sont collectées par un détecteur à semi-conducteur dont la réponse en énergie est linéaire.

L'ion projectile est alors progressivement ralenti par des collisions avec les atomes de la cible lorsqu'il pénètre dans le matériau. Celles-ci génèrent une perte d'énergie directement proportionnelle à la distance parcourue dans le matériau.

Il peut également y avoir une collision entre l'ion projectile et un noyau d'atome du matériau, suite à laquelle l'ion He va être expulsé hors du matériau avec une énergie bien plus faible.

II. A. 2. 3. Principe de la méthode

Cette méthode d'analyse repose sur trois éléments essentiels:

II. A. 2. 3. 1. Facteur cinématique

A partir de la cinématique de la collision élastique entre les particules incidentes et les atomes de la cible initialement en repos, on peut définir le facteur cinématique K , caractéristique du numéro atomique (Z) des atomes de la cible.

Soit une cible, constituée d'atomes de masse (M_2) supposés au repos bombardée par un faisceau de particules incidentes d'énergie (E_0), de vitesse (V_0) et de masse (M_1) (Figure II.11).

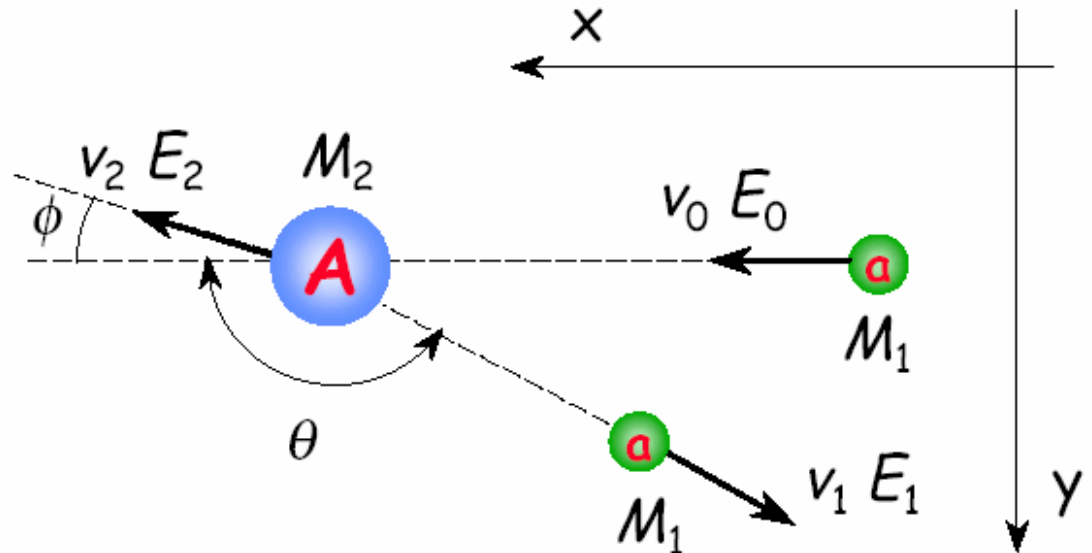


Figure II.11. Diffusion élastique de particules chargées incidentes (a) suite à une interaction coulombienne avec un noyau cible (A).

E_0, V_0 : énergie et vitesse des particules incidentes.

E_1, V_1 : énergie et vitesse des particules rétrodiffusées.

E_2, V_2 : énergie et vitesse des atomes cibles après interaction.

M_1, M_2 : masses du projectile et de l'atome cible.

θ : angle de rétrodiffusion. (souvent proche de 170°).

Le projectile subit des collisions élastiques avec les noyaux de la cible, après avoir perdu une partie de son énergie, il est alors diffusé dans une direction faisant un angle (θ) avec celle du faisceau incident avec une énergie (E_1) et une vitesse (V_1) comme indiqué sur la Figure II.11 .

Le facteur (K) dérive du principe de conservation de l'énergie

$$\frac{1}{2}M_1V_0^2 = \frac{1}{2}M_1V_1^2 + \frac{1}{2}M_2V_2^2 \dots\dots\dots(\text{II.8})$$

et de conservation de l'impulsion :

$$\text{selon x: } M_1V_0 = M_1V_1\cos\theta + M_2V_2\cos\Phi$$

$$\text{selon y : } 0 = M_1V_1\sin\theta - M_2V_2\sin\Phi$$

et en éliminant Φ et V_2 :

$$\frac{V_1}{V_0} = \frac{\left[\pm (M_2^2 - M_1^2 \sin^2\theta)^{\frac{1}{2}} + M_1 \cos\theta \right]}{(M_1 + M_2)} \dots\dots\dots(\text{II.9})$$

Le facteur cinématique (K) est défini comme étant le rapport des énergies (E_1/E_0):

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left(\frac{V_1}{V_0} \right)^2 = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2\theta)^{\frac{1}{2}} + M_1 \cos\theta}{M_1 + M_2} \right]^2 \dots\dots\dots(\text{II.10})$$

Les valeurs de (K) sont tabulées pour différentes valeurs de (M_1) «masse de projectile» et (θ). (Tableau .II.1).

A partir de cette expression, on remarque que l'énergie après diffusion ne dépend que des masses (M_1 , et M_2) (projectile et cible) et de l'angle de diffusion θ_r . Donc, pour déterminer la masse (M_2) «cible», c'est-à-dire la nature de la cible, il suffit de connaître (E_1) et (θ) [64].

ATOMIC MASS M_1 (amu)	SCATTERING ANGLE θ									
	180°	170°	160°	150°	140°	130°	120°	110°	100°	90°
6	0.0399	0.0407	0.0413	0.0419	0.0424	0.0428	0.0433	0.0437	0.0441	0.0447
7	0.0743	0.0755	0.0766	0.0776	0.0786	0.0796	0.0806	0.0816	0.0826	0.0836
8	0.1104	0.1126	0.1147	0.1167	0.1187	0.1207	0.1227	0.1247	0.1267	0.1287
9	0.1477	0.1497	0.1517	0.1537	0.1557	0.1577	0.1597	0.1617	0.1637	0.1657
10	0.1834	0.1857	0.1879	0.1901	0.1923	0.1945	0.1967	0.1989	0.2011	0.2033
11	0.2175	0.2200	0.2223	0.2246	0.2269	0.2292	0.2315	0.2338	0.2361	0.2384
12	0.2448	0.2473	0.2496	0.2519	0.2542	0.2565	0.2588	0.2611	0.2634	0.2657
13	0.2800	0.2827	0.2853	0.2879	0.2905	0.2931	0.2957	0.2983	0.3009	0.3035
14	0.3084	0.3111	0.3137	0.3163	0.3189	0.3215	0.3241	0.3267	0.3293	0.3319
15	0.3349	0.3377	0.3403	0.3429	0.3455	0.3481	0.3507	0.3533	0.3559	0.3585
16	0.3638	0.3665	0.3691	0.3717	0.3743	0.3769	0.3795	0.3821	0.3847	0.3873
17	0.3910	0.3937	0.3963	0.3989	0.4015	0.4041	0.4067	0.4093	0.4119	0.4145
18	0.4087	0.4113	0.4139	0.4165	0.4191	0.4217	0.4243	0.4269	0.4295	0.4321
19	0.4351	0.4377	0.4403	0.4429	0.4455	0.4481	0.4507	0.4533	0.4559	0.4585
20	0.4619	0.4645	0.4671	0.4697	0.4723	0.4749	0.4775	0.4801	0.4827	0.4853
21	0.4881	0.4907	0.4933	0.4959	0.4985	0.5011	0.5037	0.5063	0.5089	0.5115
22	0.5141	0.5167	0.5193	0.5219	0.5245	0.5271	0.5297	0.5323	0.5349	0.5375
23	0.5401	0.5427	0.5453	0.5479	0.5505	0.5531	0.5557	0.5583	0.5609	0.5635
24	0.5661	0.5687	0.5713	0.5739	0.5765	0.5791	0.5817	0.5843	0.5869	0.5895
25	0.5921	0.5947	0.5973	0.5999	0.6025	0.6051	0.6077	0.6103	0.6129	0.6155
26	0.6181	0.6207	0.6233	0.6259	0.6285	0.6311	0.6337	0.6363	0.6389	0.6415
27	0.6441	0.6467	0.6493	0.6519	0.6545	0.6571	0.6597	0.6623	0.6649	0.6675
28	0.6701	0.6727	0.6753	0.6779	0.6805	0.6831	0.6857	0.6883	0.6909	0.6935
29	0.6961	0.6987	0.7013	0.7039	0.7065	0.7091	0.7117	0.7143	0.7169	0.7195
30	0.7221	0.7247	0.7273	0.7299	0.7325	0.7351	0.7377	0.7403	0.7429	0.7455
31	0.7481	0.7507	0.7533	0.7559	0.7585	0.7611	0.7637	0.7663	0.7689	0.7715
32	0.7741	0.7767	0.7793	0.7819	0.7845	0.7871	0.7897	0.7923	0.7949	0.7975
33	0.7995	0.8021	0.8047	0.8073	0.8099	0.8125	0.8151	0.8177	0.8203	0.8229
34	0.8255	0.8281	0.8307	0.8333	0.8359	0.8385	0.8411	0.8437	0.8463	0.8489
35	0.8515	0.8541	0.8567	0.8593	0.8619	0.8645	0.8671	0.8697	0.8723	0.8749
36	0.8775	0.8801	0.8827	0.8853	0.8879	0.8905	0.8931	0.8957	0.8983	0.9009
37	0.9035	0.9061	0.9087	0.9113	0.9139	0.9165	0.9191	0.9217	0.9243	0.9269
38	0.9295	0.9321	0.9347	0.9373	0.9399	0.9425	0.9451	0.9477	0.9503	0.9529
39	0.9555	0.9581	0.9607	0.9633	0.9659	0.9685	0.9711	0.9737	0.9763	0.9789
40	0.9815	0.9841	0.9867	0.9893	0.9919	0.9945	0.9971	1.0000	1.0026	1.0052
41	1.0078	1.0104	1.0130	1.0156	1.0182	1.0208	1.0234	1.0260	1.0286	1.0312
42	1.0338	1.0364	1.0390	1.0416	1.0442	1.0468	1.0494	1.0520	1.0546	1.0572
43	1.0598	1.0624	1.0650	1.0676	1.0702	1.0728	1.0754	1.0780	1.0806	1.0832
44	1.0858	1.0884	1.0910	1.0936	1.0962	1.0988	1.1014	1.1040	1.1066	1.1092
45	1.1118	1.1144	1.1170	1.1196	1.1222	1.1248	1.1274	1.1300	1.1326	1.1352
46	1.1378	1.1404	1.1430	1.1456	1.1482	1.1508	1.1534	1.1560	1.1586	1.1612
47	1.1638	1.1664	1.1690	1.1716	1.1742	1.1768	1.1794	1.1820	1.1846	1.1872
48	1.1898	1.1924	1.1950	1.1976	1.2002	1.2028	1.2054	1.2080	1.2106	1.2132
49	1.2158	1.2184	1.2210	1.2236	1.2262	1.2288	1.2314	1.2340	1.2366	1.2392
50	1.2418	1.2444	1.2470	1.2496	1.2522	1.2548	1.2574	1.2600	1.2626	1.2652
51	1.2678	1.2704	1.2730	1.2756	1.2782	1.2808	1.2834	1.2860	1.2886	1.2912
52	1.2938	1.2964	1.2990	1.3016	1.3042	1.3068	1.3094	1.3120	1.3146	1.3172
53	1.3198	1.3224	1.3250	1.3276	1.3302	1.3328	1.3354	1.3380	1.3406	1.3432
54	1.3458	1.3484	1.3510	1.3536	1.3562	1.3588	1.3614	1.3640	1.3666	1.3692
55	1.3718	1.3744	1.3770	1.3796	1.3822	1.3848	1.3874	1.3900	1.3926	1.3952
56	1.3978	1.4004	1.4030	1.4056	1.4082	1.4108	1.4134	1.4160	1.4186	1.4212
57	1.4238	1.4264	1.4290	1.4316	1.4342	1.4368	1.4394	1.4420	1.4446	1.4472
58	1.4498	1.4524	1.4550	1.4576	1.4602	1.4628	1.4654	1.4680	1.4706	1.4732
59	1.4758	1.4784	1.4810	1.4836	1.4862	1.4888	1.4914	1.4940	1.4966	1.4992
60	1.5018	1.5044	1.5070	1.5096	1.5122	1.5148	1.5174	1.5200	1.5226	1.5252
61	1.5278	1.5304	1.5330	1.5356	1.5382	1.5408	1.5434	1.5460	1.5486	1.5512

Tableau II.1 Tabulation du facteur cinématique K de la particule α en fonction de la masse atomique des éléments avec différents angles de rétrodiffusion.

II. A. 2. 3. 2. Section efficace de diffusion

La section efficace de diffusion coulombienne sert à déterminer (pour une analyse quantitative) le nombre d'atomes cibles par unité de surface à partir de la mesure du nombre de particules diffusées dans un angle solide ($d\Omega$) à l'angle moyen θ par rapport à la direction incidente (Figure .II.12).

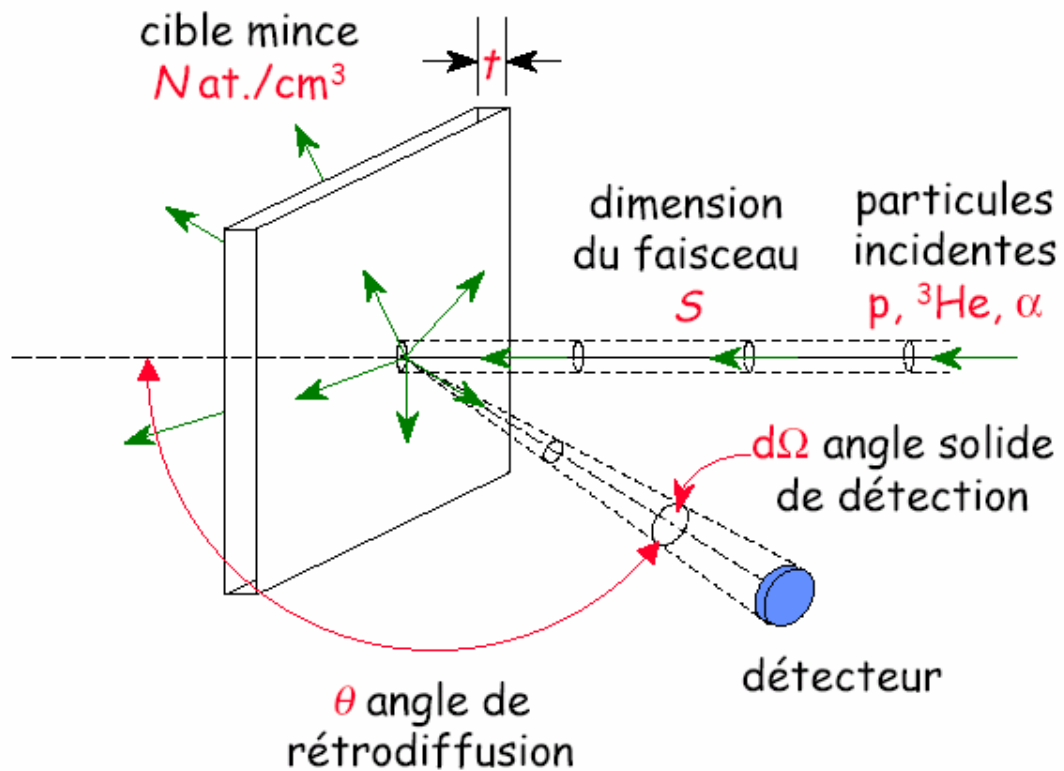


Figure II.12. Section efficace différentielle.

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right]^2 \times \frac{4 \left[1 - \left(\left(\frac{M_1}{M_2} \right) \sin \theta \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} + \cos \theta}{\sin^4 \left[1 - \left(\left(\frac{M_1}{M_2} \right) \sin \theta \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \dots\dots\dots(\text{II.11})$$

Z_1, Z_2 : les nombres atomiques des atomes incidents et cibles.

E_0 : l'énergie des ions incidents.

e : la charge électronique.

Dans le modèle de Rutherford ne tenant pas compte de recul du noyau et par rapport au système du laboratoire, la section efficace différentielle de diffusion est:

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right]^2 \times \frac{1}{\sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)} \dots\dots\dots \textbf{(II.12)}$$

Et pour des valeurs de $M_1 \ll M_2$, cette expression peut être écrite sous forme d'un développement limité comme:

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right]^2 \times \left[\sin^{-4}\left(\frac{\theta}{2}\right) - 2\left(\frac{M_1}{M_2}\right)^2 + \dots \right] \dots\dots\dots \textbf{(II.13)}$$

Dans notre travail, l'utilisation de cette expression peut être limitée au premier terme.

Dans le système MKSA, le facteur $(Z_1 Z_2 e^2 / 4E)^2$ devient $(Z_1 Z_2 e^2 / 16\pi\epsilon_0 E)^2$ et la section efficace, pour $M_1 \ll M_2$, devient

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 1,296 \left(\frac{Z_1 Z_2}{E_0} \right)^2 \left[\frac{1}{\sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)} - 2\left(\frac{M_1}{M_2}\right)^2 \right] \times 10^{-31} [m^2 / Sr] \dots\dots\dots \textbf{(II.14)}$$

Le nombre de particules détectées (A) à un angle (θ) pour une incidence normale à une surface uniforme est :

$$A = \sigma \cdot \Omega \cdot Q \cdot Nt \dots\dots\dots \textbf{(II.15)}$$

Où :

Q : le nombre de particules incidentes

N : le nombre d'atomes/cm³ (ou la densité atomique de la cible)

t : l'épaisseur du film

Ceci implique que la connaissance de (σ) et (Ω) permet de déterminer le nombre d'atomes cibles, ou les concentrations atomiques (N_t) des constituants de l'échantillon, par un simple comptage de particules rétrodiffusées.

II. A. 2. 3. 3. Perte d'énergie «Analyse en profondeur»

Au cours de l'analyse par rétrodiffusion, on peut déterminer les constituants de la cible et également leur répartition en profondeur dans l'échantillon.

En effet, les particules incidentes perdent de l'énergie au fur et à mesure qu'elles pénètrent dans le matériau. La connaissance de la perte d'énergie $\left(\frac{dE}{dx}\right)$ par unité de longueur parcourue ou «le pouvoir d'arrêt» dans la cible permet d'accéder au profil de concentration des éléments constituant la cible.

Le facteur de section efficace de perte d'énergie « ξ » est donné par :

$$\xi = \frac{1}{N} \left(\frac{dE}{dx} \right) \dots \dots \dots (II.16)$$

où:

N est la densité atomique.

A la profondeur (x) et avant collision, l'ion possède l'énergie:

$$E_1 = E_0 - \int_0^x \frac{dE}{dx} dx \dots \dots \dots (II.17)$$

$\int_0^x \frac{dE}{dx} dx$: représente l'énergie perdue sur la distance (x), au cours du trajet aller.

Dans l'analyse des couches minces, on peut utiliser une bonne approximation de perte d'énergie (ΔE) qui est proportionnelle à l'épaisseur (x) traversée :

$$\Delta E|_{E_0} = \int_0^x \frac{dE}{dx} dx \approx \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} \cdot X \dots \dots \dots (II.18)$$

avec :

$\left(\frac{dE}{dx}\right)$ est une valeur moyenne du pouvoir d'arrêt entre l'énergie incidente (E_0) et l'énergie $(E_0 - \Delta E|_{E_0})$.

Donc, avant collision, l'énergie du projectile à la profondeur (X) est:

$$E(X) = E_0 - X \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} \dots\dots\dots (II.19)$$

Après diffusion, l'énergie de la particule est $[K.E(x)]$ où (K) est le facteur cinématique.

Le pouvoir d'arrêt du matériau est alors $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{KE_0}$.

A la sortie de l'échantillon, la particule perd une nouvelle quantité d'énergie telle que l'énergie détectée soit :

$$E_1(x) = K.E(X) - \frac{X}{|\cos \theta|} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{KE_0} \dots\dots\dots (II.20)$$

Où :

$\frac{x}{|\cos \theta|} \left(\frac{dE}{dx} \right)$ est la perte d'énergie sur le trajet retour.

On a donc :

$$E_1(X) = KE_0 - X \left[K \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{|\cos \theta|} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{KE_0} \right] \dots\dots\dots (II.21)$$

θ : est l'angle de diffusion.

La différence d'énergie $\Delta E = KE_0 - E_1(\Delta x)$ entre la particule diffusée à la surface et celle diffusée à la profondeur (Δx) permet d'établir une échelle en profondeur. Cette différence (ΔE) permettra d'accéder au profil de concentration dans l'échantillon.

$$\Delta E = KE_0 - E_1(\Delta x) \dots\dots\dots (II.22)$$

$$\Delta E = KE_0 - KE_0 + \Delta x \left[K \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{|\cos \theta|} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{KE_0} \right] \dots\dots\dots (II.23)$$

$$\Delta E = \left[K \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{|\cos \theta|} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{KE_0} \right] \Delta x \dots\dots\dots (II.24)$$

$$\Delta E = [S] \Delta x \dots\dots\dots (II.25)$$

Où: [S] est défini comme étant le facteur de perte d'énergie de rétrodiffusion ou pouvoir d'arrêt.

$$[S] = K \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{|\cos \theta|} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{KE_0} \dots\dots\dots (II.26)$$

Donc [S] est d'autant plus grand qu'on évolue en épaisseur, et la résolution en épaisseur (Δx) est donnée par:

$$\Delta x = \frac{\Delta E}{[S]} \dots\dots\dots (II.27)$$

Ce qui implique que l'énergie du spectre gaussien peut être aussi convertie en une échelle des épaisseurs.

Cette perte d'énergie (ΔE) subit par les particules rétrodiffusées depuis la surface à une profondeur (X) est appelée aussi «perte d'énergie spécifique»:

$$\Delta E = [\xi] N X \dots\dots\dots (II.28)$$

Où:

$[\xi]$ est toujours le facteur du pouvoir d'arrêt

N est la densité atomique.

II. A. 2. 4. Applications aux couches minces

Les spectres énergétiques (RBS) représente le nombre de particules rétrodiffusées sous un angle (θ) en fonction de l'énergie.

La hauteur du spectre relatif à l'énergie (E_i) est reliée à l'intervalle énergétique (δE) par canal par une relation directe:

$$H_i = \sigma(E_i) \Omega Q \frac{\delta E}{[\xi] \cos \theta} \dots \dots \dots (II.29)$$

$\sigma(E_i)$ est la section efficace différentielle pour l'énergie (E_i).

Pour un échantillon contenant deux éléments (A) et (B) (Figure .II.13), la hauteur des spectres énergétique RBS est la superposition des deux contributions :

$$H = H_A + H_B$$

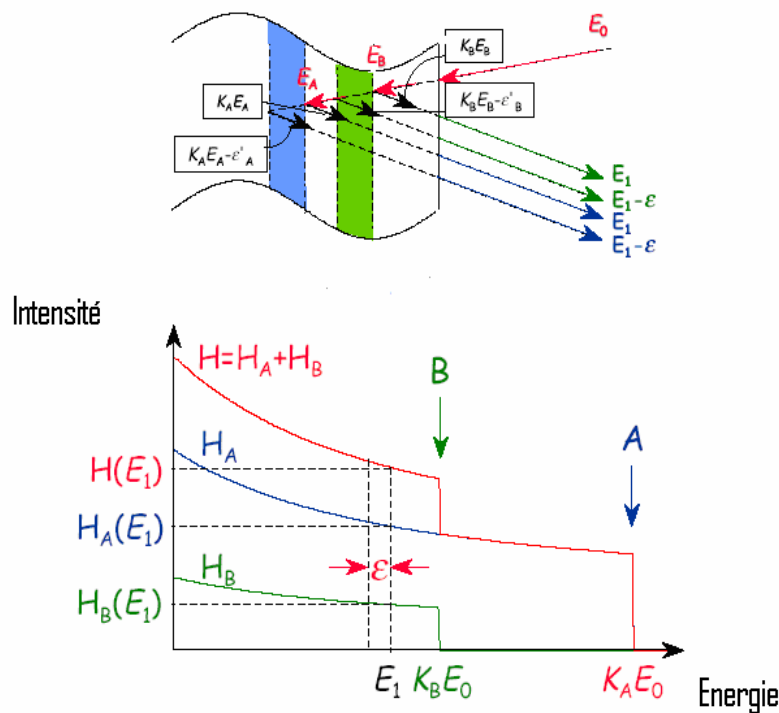


Figure II.13. Détection et acquisition des données RBS d'une cible AB.

A proximité de la surface, on a :

$$H_A = \delta_A \cdot \Omega \cdot Q \cdot m \cdot \frac{\delta E}{[\epsilon]_A^{AB} \cos \theta_1} \dots \dots \dots (II.30)$$

$$H_B = \delta_B \cdot \Omega \cdot Q \cdot n \cdot \frac{\delta E}{[\epsilon]_B^{AB} \cos \theta_1} \dots \dots \dots (II.31)$$

où :

(θ_1) est l'angle intérieur entre la normale à la surface et le trajet du faisceau incident.

(m) et (n) sont les concentrations atomiques relatives de chaque élément.

$$N_A^{AB} = m \cdot N^{AB} \quad , \quad N_B^{AB} = n \cdot N^{AB}$$

Pour chaque élément on donne dans l'approximation en surface :

$$[\epsilon_0]_A^{AB} = \frac{K_A}{\cos \theta_1} \cdot \epsilon^{AB}(E_0) + \frac{1}{\cos \theta_2} \cdot \epsilon^{AB}(K_A E_0) \dots \dots \dots (II.32)$$

$$[\epsilon_0]_B^{AB} = \frac{K_B}{\cos \theta_1} \cdot \epsilon^{AB}(E_0) + \frac{1}{\cos \theta_2} \cdot \epsilon^{AB}(K_B E_0) \dots \dots \dots (II.33)$$

telle que :

(θ_2) est l'angle intérieur entre la normale à la surface et le trajet du faisceau rétrodiffusé.

En supposant qu'on a une additivité linéaire du pouvoir d'arrêt, les valeurs de $[\epsilon]^{AB}$ sont déterminées par la loi de Bragg :

$$[\epsilon]^{AB} = m \cdot \epsilon^A + n \cdot \epsilon^B \dots \dots \dots (II.34)$$

Les relations (II.30) et (II.31) montrent que la rétrodiffusion des particules sur un échantillon composé de deux éléments donne immédiatement sa stœchiométrie :

$$\frac{m}{n} = \frac{H_A}{H_B} \cdot \frac{\delta_B}{\delta_A} \cdot \frac{[\epsilon]_A^{AB}}{[\epsilon]_B^{AB}} \dots \dots \dots (II.35)$$

II. A. 2. 5. Mesure de l'épaisseur d'une couche

La RBS est une technique largement utilisée dans l'étude de l'interdiffusion dans les films minces et des contacts M/Si. Il est donc impératif de connaître l'épaisseur de la couche croissante à l'interface.

Les relations (II.28), (II.32), (II.33) et (II.34) permettent, à partir de la perte d'énergie mesurée, de donner l'épaisseur :

$$X = \frac{\Delta E}{[\epsilon]_A^{AB} N_A} = \frac{\Delta E}{[\epsilon]_B^{AB} N_B} \dots\dots\dots (II.36)$$

II. A. 2. 6. Sensibilité et limite de la technique RBS

La technique RBS permet de déterminer les profils de concentration dans les films minces.

L'analyse par RBS est rapide et non destructive. Elle a une meilleure résolution pour les éléments lourds jusqu'à 0.1% atomique à cause de la dépendance en $(Z)^2$ de la section efficace.

La limite de cette méthode est imposée par la pulvérisation. En effet, lorsqu'une partie des atomes de la cible, ayant subi des collision en cascade provoquées par l'impact des particules incidentes, acquiert une énergie suffisante pour s'échapper du solide, il se produit un processus d'érosion qui marque la limite de sensibilité.

La Figure II.14 représente le rendement obtenu pour les particules (H^{2+}) rétrodiffusées à partir de quelques éléments et leur énergie après la diffusion à la surface.

Pour une énergie égale à de 2 MeV, cette figure montre que la technique RBS est cent fois plus sensible pour les éléments lourds (Au, Bi) que pour les éléments légers (O, F)

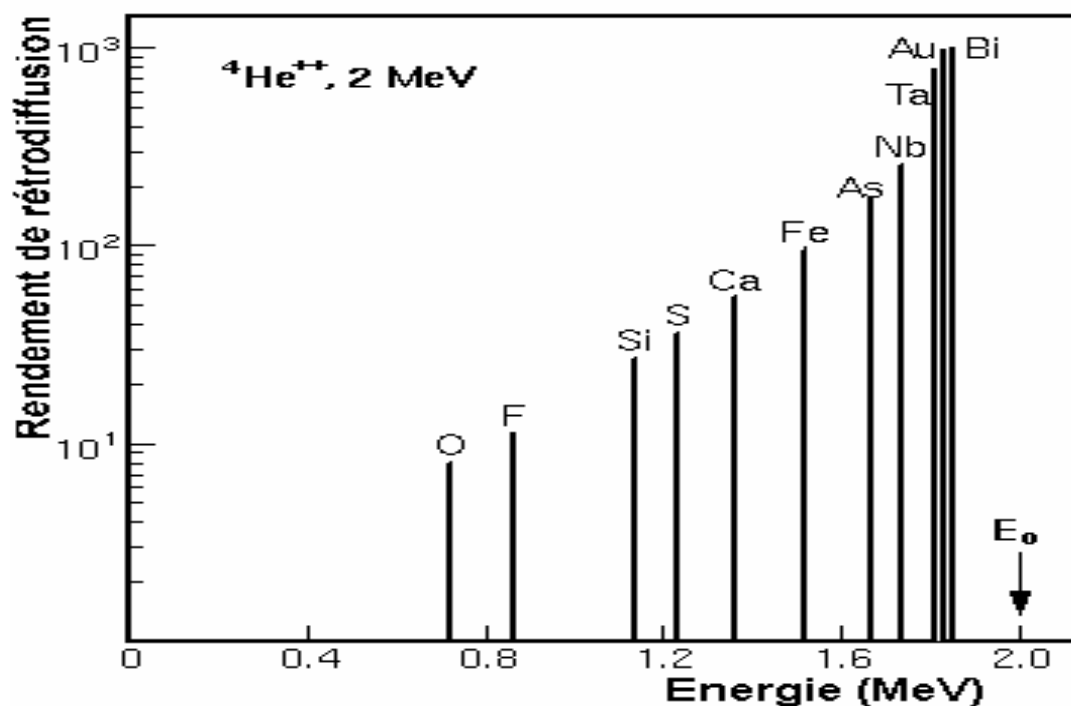


Figure II.14. Rendement et énergie de particules He^{2+} ($E_0 = 2\text{MeV}$) rétrodiffusées à partir de quelques éléments.

Dès que la masse des atomes cibles augmente, moins d'énergie est transférée à ces atomes et l'énergie des particules rétrodiffusées s'approche approximativement de l'énergie des particules incidentes. Ceci prouve que cette technique possède une meilleure résolution en masse pour les éléments légers.

Cependant, elle présente des inconvénients majeurs:

- il est difficile de détecter des impuretés légères dans des substrats lourds
- il est difficile d'identifier les éléments lourds puisque la résolution en masse diminue avec l'augmentation de la masse, et les sections efficaces de diffusion et d'arrêt deviennent presque identiques.

II. A. 2. 7. Simulation des spectres RBS

On peut décrire un spectre RBS simple d'une manière qualitative à partir de la largeur et la hauteur des pics constituant ce spectre, ce qui conduit directement aux masses surfaciques et aux concentrations atomiques.

Alors que dans le cas des spectres complexes, on utilise des méthodes arithmétiques permettant d'établir un spectre théorique coïncidant avec le spectre expérimental et, par conséquent correspondant aux constituants de l'échantillon.

Pour déterminer le spectre théorique, on utilise l'algorithme de simulation inclus dans le programme «RUMP», développé à l'université Cornell (New York) [81]. Cet algorithme se base sur les critères suivants :

- on suppose que l'échantillon est constitué de plusieurs couches, et chaque couche se subdivise en un nombre appréciable de sous-couches, de composition constante, qui présentent une fonction de perte d'énergie bien définie
- le facteur cinématique (K) et le facteur de perte d'énergie (S) permettent de connaître l'intervalle énergétique dans lequel se trouve la crête de l'élément.

Le spectre simulé s'obtient par superposition des contributions de chaque élément dans chaque sous-couche. La qualité de la simulation dépend principalement de l'évaluation de la perte d'énergie dans une sous-couche et de l'interpolation finale du spectre.

La perte d'énergie est calculée par un développement de Taylor limité au troisième ordre, en appliquant la loi de Bragg d'additivité de sections efficaces de freinage pour un milieu composé.

Le spectre final est obtenu par superposition des différentes contributions

II. A. 3. La diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X (DRX) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière, la diffraction n'ayant lieu que sur la matière cristalline, on parle aussi de radiocristallographie.

Pour les matériaux non cristallins, on parle de diffusion.

Ces mesures de (DRX) sont indispensables pour identifier les phases cristallines des matériaux synthétisés.

Les rayons X sont produit par décélération d'électrons dans une cible métallique et par excitation des électrons des niveaux profonds des atomes de la cible. La radiation émise par une cible de cuivre bombardée par des électrons donne un pic intense (k_α) à $1,5418\text{\AA}$, c'est celui qui est habituellement utilisé dans les expériences de rayons X.

II. A. 3. 1. Interaction rayons X- matière

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence, ce phénomène est appelé **diffusion Rayleigh**.

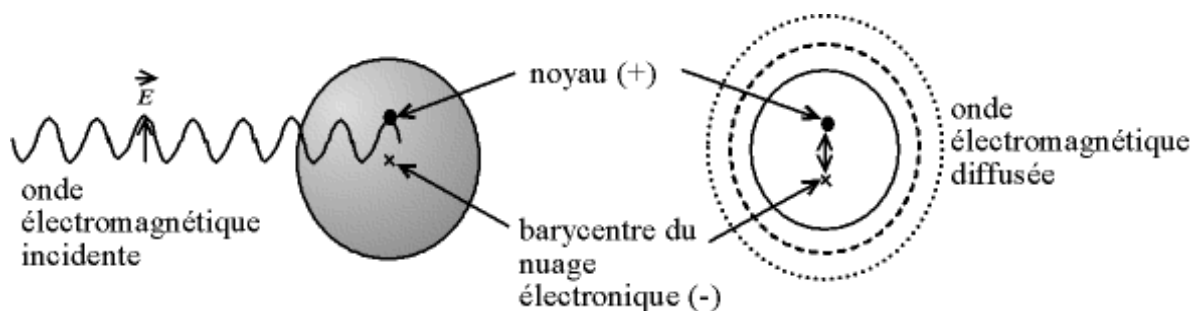


Figure II.15. Diffusion élastique.

La longueur d'onde des rayons X était de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angström $\text{\AA}$), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement consécutives dans certaines directions (c-à-d les ondes s'additionnent), ou destructives dans d'autres (les ondes s'annulent). Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible, ces variations selon la direction forment le phénomène de diffraction X.

II. A. 3. 2. Loi de Bragg

Si l'on calcule les directions dans lesquelles on a du signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple: si l'on trace des plans imaginaires parallèles passent par les atomes, et si l'on appelle «d» la distance entre ces plans (ou «distance interréticulaire»), alors les interférences sont constructrices si :

$$2 d \sin \theta = n \cdot \lambda \dots\dots\dots (II.37)$$

où « θ » est la moitié de la déviation, « n » est un nombre entier appelé «ordre de diffraction», et « λ » est la longueur d'onde des rayons X; c'est la loi de Bragg.

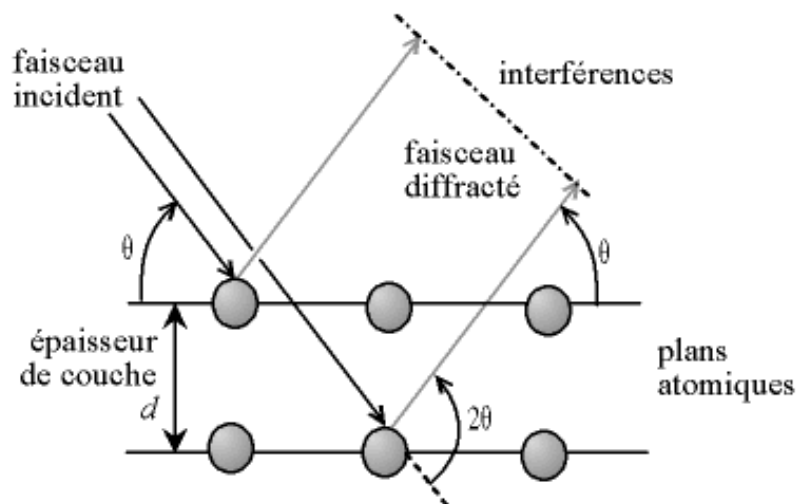


Figure II.16. Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives.

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller (hkl), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices. Ainsi, chaque matériau sera caractérisé par une série de pics qui correspondent aux réflexions dues à ses divers plans atomiques.

Le dépouillement se fait à l'aide des fiches (ASTM) contenant la structure cristalline de chaque matériau avec l'ensemble des raies (en fonction de l'angle θ) et leurs intensités relatives.

II. A. 3. 3. Dispositifs expérimental

Le plan de l'échantillon tourne autour de l'axe du diffractomètre (Figure II.17). l'angle de diffraction est égale au double de l'angle de réflexion, parce que lorsque l'échantillon tourne d'un angle « θ », le détecteur se déplace d'un angle « 2θ ». la source des rayons X se trouve sur le même cercle de rotation avec l'échantillon au centre.

Le détecteur et l'échantillon tournent pas à pas et à chaque pas on compte pendant une durée constante. Il en résulte un diagramme de l'intensité du rayonnement

diffraité en fonction de l'angle de diffraction qui est formé des pics correspondant aux différents éléments chimiques constituant le matériau analysé.

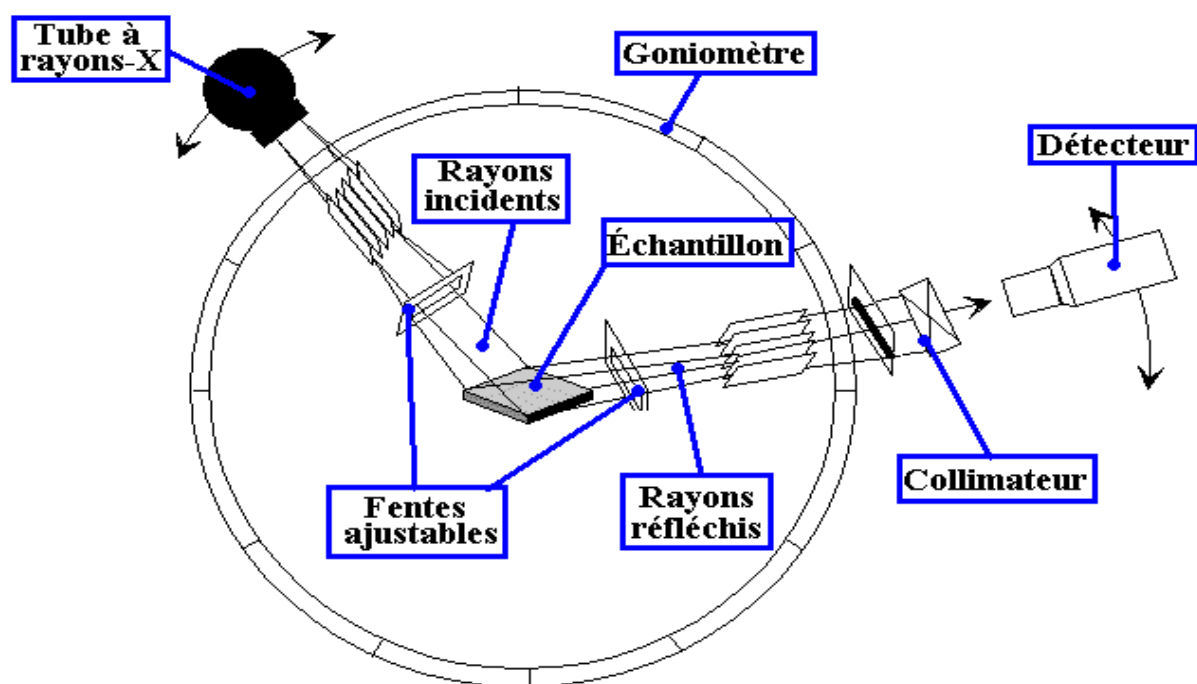


Figure II.17. Schéma d'un spectromètre de diffraction.

Chapitre II. B. Préparation des échantillons

Les échantillons Fe/Si ainsi préparés sont irradiés à température ambiante par un faisceau d'ions Xe^+ avec une énergie de 300 KeV et une dose égale à $5 \times 10^{16} \text{ Xe}^+/\text{cm}^2$ sous un vide environ 10^{-7} Torr.

Le courant des faisceaux ioniques d'intensité 1,5 μA balaye une aire $2 \times 2 \text{ cm}^2$ de la surface des échantillons.

L'implanteur ionique utilisé est de type DANPHYSIK A/S du centre de recherche de Rossendorf-Dresde (Allemagne).

Après le mixage ionique, les échantillons sont recuits thermiquement, sous atmosphère inerte d'azote, à 850°C pendant différents temps de maintien.

Pour la caractérisation, un accélérateur de particules chargées de type Van de Graaff est utilisé. Un faisceau de particules α (He^+) d'énergie 1,7 MeV.

Les particules rétrodiffusées sont collectées sous une incidence normale en utilisant un détecteur (Si) à barrière de surface avec une résolution énergétique égale à 15 KeV à mi-hauteur de la largeur maximale (FWHM).

Le détecteur est placé à un angle de diffusion égale à 170° .

Les spectres RBS expérimentales sont enregistrés en mode aléatoire (Random) et simulés à l'aide du programme universel RUMP.

La structure cristallographique des phases formées de la région Fe/Si intermixée est analysée par diffraction de rayons X en incidence rasante fixée à 2° avec une rotation des échantillons.

La raie monochromatique du cuivre $K\alpha$ ($1,54\text{\AA}$) est utilisée comme rayonnement.

Le diffractomètre utilisé est de type D5000 Siemens/Bruker AXS.

Les valeurs de la tension d'accélération et du courant sont fixées à 40 KV et 30 mA. Le balayage angulaire 2θ du détecteur se fait dans l'intervalle $15-90^\circ$ avec un pas de variation fixé à $0,1^\circ/30\text{s}$.

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1. Système Fe/Si

Le diagramme de phases binaire (Fer-Silicium) est plutôt compliqué. Il se compose de nombreux composés, et des solutions solides dans différentes phases allotropiques qui peuvent coexister (voir Fig.I.2).

Les composés Fe_3Si et FeSi sont des phases qui se forment à basse température. Le monosiliciure FeSi admet une structure de type CsCl (Fig.III.1.a)

Le disiliciure FeSi_2 existe dans trois différentes phases (Fig.III.1.b,c,d): la phase métastable $\gamma\text{-FeSi}_2$ qui a une structure cubique, une phase stable orthorhombique $\beta\text{-FeSi}_2$, et une autre phase stable $\alpha\text{-FeSi}_2$ avec une structure tétragonale.

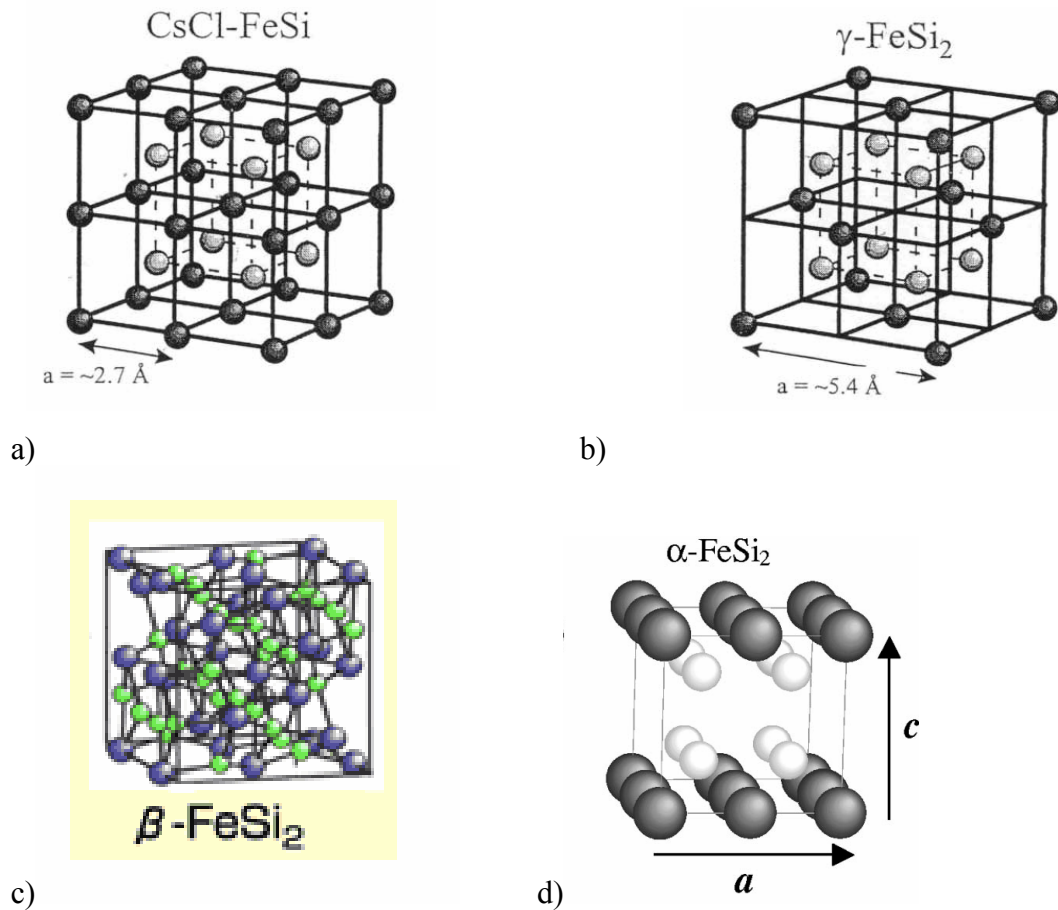


Figure III.1. Schéma des stryctures a) FeSi b) $\gamma\text{-FeSi}_2$, c) $\beta\text{-FeSi}_2$, d) $\alpha\text{-FeSi}_2$.

La phase β -FeSi₂ est semi-conductrice. Les phases Fe₃Si, ϵ -FeSi, α -FeSi₂ et γ -FeSi₂ sont des composés métalliques [81].

La formation et la croissance de ces composés dépendent de certains paramètres comme la température du substrat, la température du recuit thermique, la présence d'impuretés plus particulièrement de l'oxygène même sous forme d'oxyde et la diffusivité des atomes dans les phases.

Le but visé dans ce travail consiste à former un film mince du composé semiconducteur β -FeSi₂ dans un substrat Si à l'aide du mixage de film Fe par faisceau d'ions Xe.

III.2. Etalonnage expérimental du détecteur RBS

La connaissance du rapport entre l'énergie de la particule rétrodiffusée et détectée et le numéro du canal de l'analyseur est nécessaire pour pouvoir faire une bonne simulation des spectres RBS.

Un calcul de régression linéaire donne l'équation de la droite d'étalonnage comme suit:

$$E = aC + b.$$

E est l'énergie diffusée à la surface ($E = KE_0$)

C est le numéro de canal à la surface (à mi hauteur)

a et b représentant les constantes de conversion.

Il y a deux types de calibration:

1/ calibration avec deux masses et une énergie E_0 :

$$\left\{ \begin{array}{l} K_1 E_0 = aC_1 + b \\ K_2 E_0 = aC_2 + b \end{array} \right.$$

2/ calibration avec deux énergies (E_1, E_2) et une masse:

$$\left\{ \begin{array}{l} K E_1 = aC_1 + b \\ K E_2 = aC_1 + b \end{array} \right.$$

Dans notre travail, on a appliqué la première méthode en utilisant les deux éléments W et Si, pour lesquels les paramètres de calibrage sont les suivants:

	E_0	θ	K	C
W	1.7 MeV	170°	0.9173	870.75
Si			0.5647	531.33

$$\begin{cases} K_W E_0 = aC_W + b \\ K_{Si} E_0 = aC_{Si} + b \end{cases}$$

Les constantes de conversion associées sont:

$$a = 1.766$$

et

$$b = 21.66$$

III.3. caractérisation physico-chimique du système Fe-Si

La technique RBS est mise en oeuvre pour caractériser le système en couches minces Fe/Si irradié par des ions Xe et recuit à 850°C. La simulation des spectres énergétiques RBS est réalisée à l'aide du logiciel universel RUMP.

III.3.1. Echantillon Fe-Si non irradié et non recuit

Le spectre énergétique RBS de l'échantillon Fe-Si(111) non irradié (échantillon de référence) est représenté sur la figure III.2 .

La courbe en ligne continue représente le spectre simulé. Elle se compose de deux zones différentes. La première zone, pour les énergies élevées, correspond au film de fer déposé sur le substrat Si. la partie du spectre RBS enregistrée aux faibles énergies est relative au substrat de silicium.

L'épaisseur de la couche Fe déposée est estimée à 150 nm, la largeur du signal RBS qui lui est associée est limitée du côté des faibles énergies du signal du fer et du côté des énergies élevées pour le silicium.

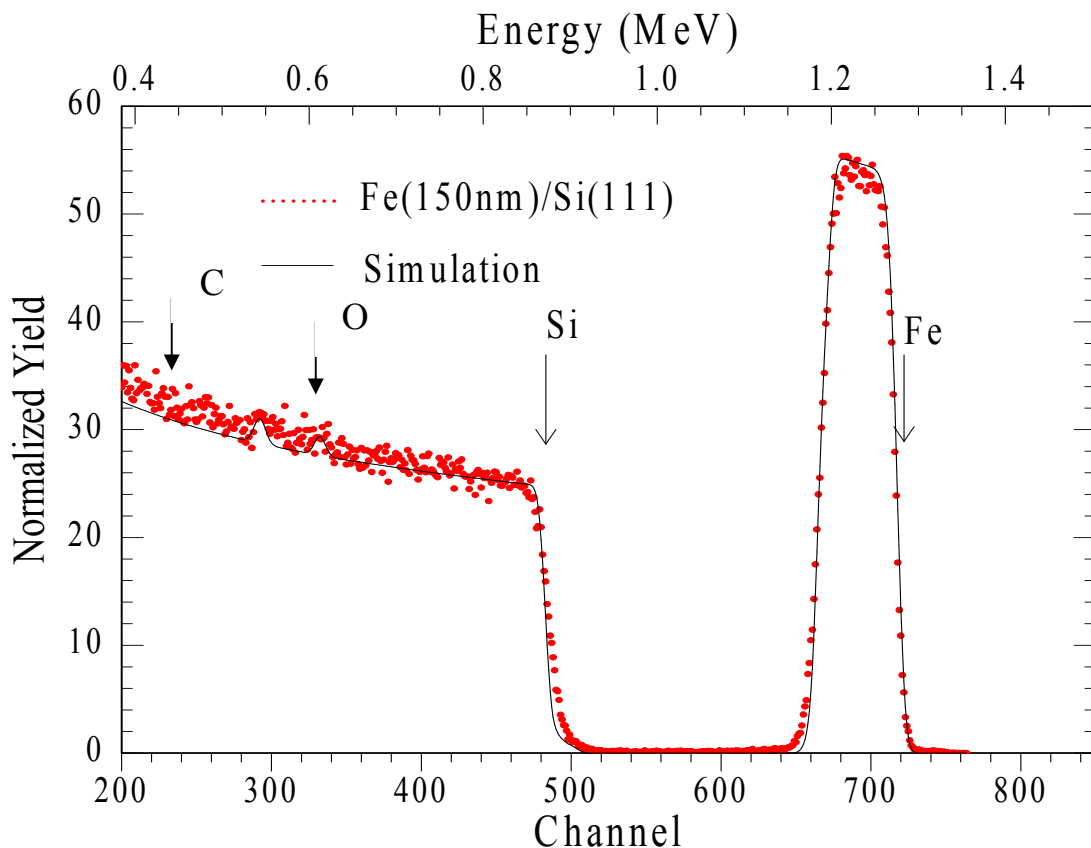


Figure III.2. Spectre énergétique RBS de l'échantillon Fe-Si non irradié et non recuit.

A partir de ce spectre, on peut remarquer clairement que l'interface métal/silicium est bien abrupte, ce qui explique qu'aucune réaction et/ou formation de phase ne s'est produite durant la déposition du film Fe sur le substrat Si.

Aussi on remarque des petites perturbations (ou bosses) sur le signal du silicium. La simulation montre que ces dernières correspondent à la présence d'une légère quantité d'oxygène et de carbone sous forme d'impuretés.

La simulation de ce spectre confirme bien le fait que la couche déposée de fer contient une faible quantité d'oxygène et de carbone. Par ailleurs, il est facile de noter la détection de C à la surface de l'échantillon, et la présence de O en profondeur.

Il semble que la chambre du faisceau d'ions He^+ utilisé dans l'analyse RBS est la source de contamination de la surface par du carbone. Par contre, l'oxygène détecté est associé à la couche très mince d'oxyde native SiO_2 qui se forme sur la surface Si avant la déposition du fer.

III.3.2. Echantillon irradié non traité

Le spectre énergétique RBS relatif à l'échantillon Fe/Si(111) irradié à la température ambiante avec des ions de Xe^+ (300KeV , $5 \times 10^{16} \text{Xe}^+/\text{cm}^2$) est donné par la figure III.3. Il est facile de remarquer, en plus des signaux caractéristiques du film Fe et du substrat Si, l'apparition d'un autre pic à haute énergie qui correspond à l'élément d'irradiation Xe.

Aussi, on note une diminution de l'intensité du signal Fe et la formation de deux plateaux localisés du côté des faibles et hautes énergies par rapport aux signaux Fe et Si respectivement, ce qui signifie que l'interface Fe/ Si n'est plus abrupte. Par ailleurs, les signaux RBS relatifs à l'oxygène et au carbone, enregistrés dans l'échantillon de référence, persistent toujours après irradiation.

La diminution de l'intensité du signal associé au film de fer et son élargissement, et la formation des plateaux entre les deux signaux RBS de Fe et Si témoignent de l'interdiffusion atomique à l'interface entre le film Fe et le substrat Si sous l'effet de l'irradiation ionique.

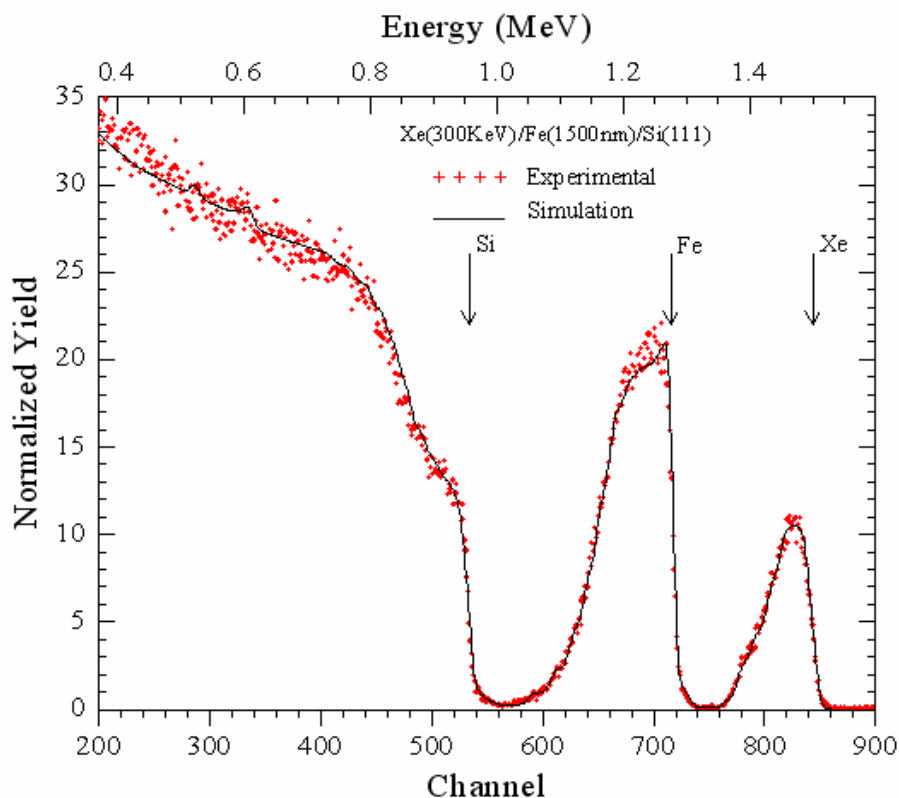


Figure III.3. Spectre énergétique RBS d'un échantillon Fe/Si (111) non recuit et irradié par $\text{Xe}^+(300 \text{ KeV}, 5 \times 10^{16} \text{ Xe}^+/\text{cm}^2)$.

L'analyse du spectre RBS montre clairement que le fer est à la surface et que son signal RBS est constitué de la superposition de deux signaux.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) de l'échantillon Fe/Si(111) irradié (Figure. III.4) montre l'apparition de deux pics caractéristiques de diffraction qui correspondent à la phase métallique polycristalline $\epsilon\text{-FeSi}$ [Fichier ASTM N° 38-1397] et un autre pic associé au fer pur.

On peut dire que la phase $\epsilon\text{-FeSi}$ est le premier siliciure qui s'est formé au détriment de la couche mince de fer déposé sur le substrat monocristallin Si(111) .

Le spectre de DRX montre que la transformation du film Fe sous l'effet de l'irradiation ionique en siliciure de fer ϵ -FeSi a bien lieu, mais elle n'est pas totale.

La faible intensité du pic Fe qui apparaît sur le spectre suggère qu'une fine couche de fer persiste encore. De plus, il n'y a aucune évidence quant à la formation de la phase semiconductrice β -FeSi₂.

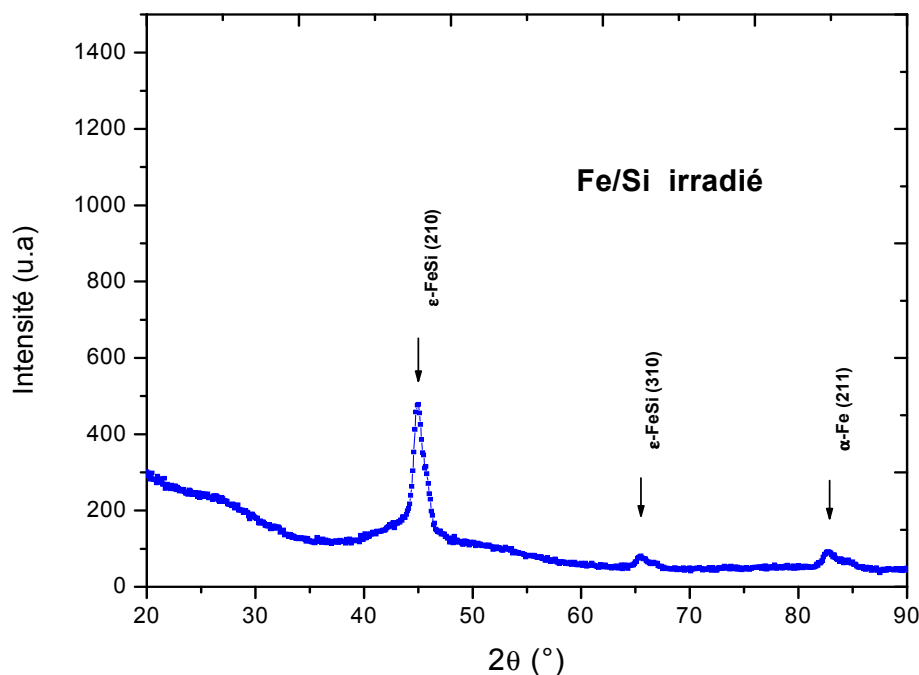


Figure III.4. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Fe/Si(111)/Xe avant traitement thermique.

L'absence du pic Si(111) témoigne de l'amorphisation de la partie superficielle du silicium sous l'effet de l'irradiation par les ions Xe de forte dose et énergie.

L'apparition de plateaux sur le spectre RBS de l'échantillon irradié est associé donc à la formation du monosiliciure ϵ -FeSi, comme le confirme l'analyse par DRX. Cette dernière révèle, en plus de la formation de ϵ -FeSi, le mixage partielle du film Fe, ce qui est en bon accord avec les résultats d'analyse RBS.

En se basant sur la simulation du spectre RBS correspondant, il ressort que le fer restant ne se présente pas comme une couche homogène continue, mais plutôt il est

probablement réparti en profondeur d'une façon discontinue. Ceci suppose que, à cause de l'énergie et de la dose trop élevées des ions Xe^+ le fer est pulvérisé en certains endroits du film déposé. Les effets de pulvérisation lors du mixage ionique ont été mentionnés dans les littératures [82,83]

III.3.3. Echantillons irradiés et traités thermiquement

Le spectre RBS de l'échantillon Fe/Si irradié et recuit thermiquement à 850°C pendant une heure est représenté sur la figure III.5. Comme on peut le constater, ce spectre RBS est différent de celui enregistré sur l'échantillon Fe/Si irradié seulement. En effet, on remarque une diminution importante de la hauteur et un élargissement du signal assigné au xénon. Ceci indique clairement que les ions Xe^+ d'irradiation se sont redistribués à travers toute la profondeur de couche formée Fe-Si sous l'effet du recuit thermique. De plus, le relèvement dans le signal RBS associé au fer du côté des faibles énergies témoigne de l'interdiffusion accentuée des atomes Fe et Si.

On note aussi que le pic relatif à l'oxygène est relativement intense et est associé à l'élément O à la surface de l'échantillon.

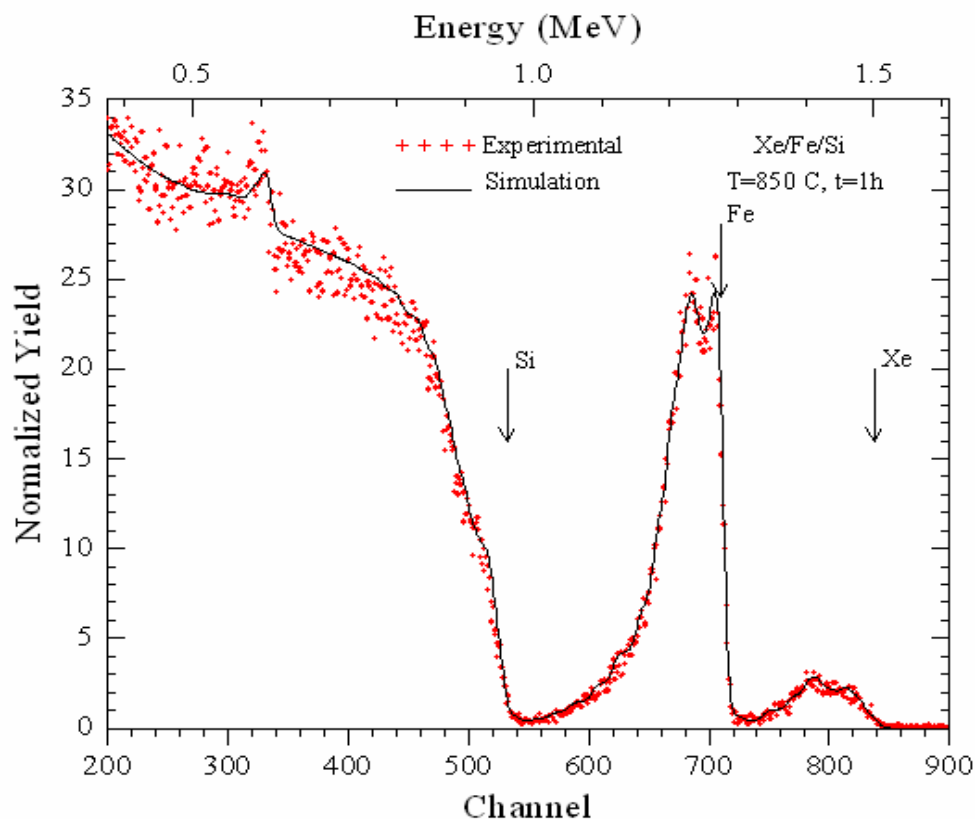


Figure III.5. Spectre énergétique RBS d'un échantillon Fe/Si(111) irradié et recuit à 850°C pendant une heure.

La figure III.6 illustre le spectre DRX de l'échantillon Fe/Si irradié et recuit thermiquement à 850°C pendant une heure. Le spectre montre surtout la présence simultanée des siliciures de fer ϵ -FeSi, α -FeSi₂ et β -FeSi₂. il est important de noter l'absence de pics associés au fer pur, ce qui atteste du mixage total du film Fe après le recuit thermique à 850°C pendant une heure. Aussi, l'apparition de pic de diffraction du silicium prouve que le recuit a permis la recristallisation de la couche Si endommagée par irradiation. L'oxygène à la surface de l'échantillon, déduit de l'analyse du spectre RBS, est bien confirmé par l'apparition de pics de DRX correspondant à l'oxyde de fer Fe₂O₃.

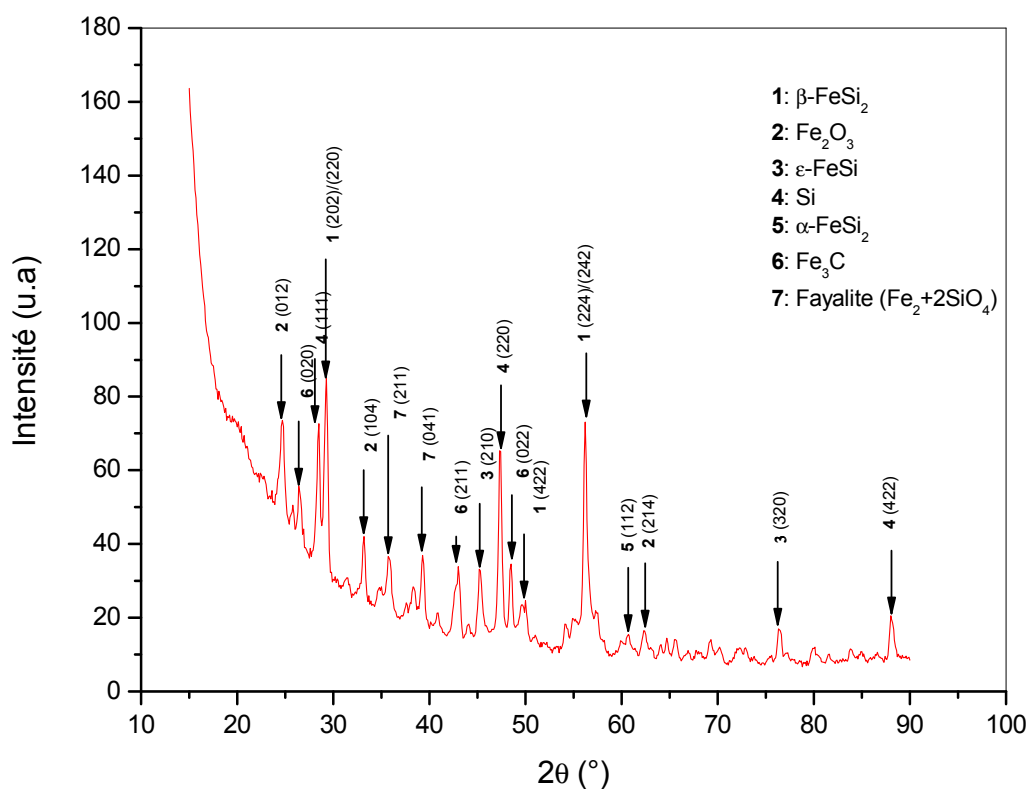


Figure III.6. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Fe/Si(111) irradié et recuit à 850°C pendant une heure.

L'apport additionnel de l'énergie thermique conduit donc, dans ces conditions à la transformation partielle du monosiliciure ϵ -FeSi en dissiliciure β -FeSi₂ et α -FeSi₂. la phase β -FeSi₂ formée admet une structure polycristalline et les fortes intensités des ses pics de diffraction (202)/(220) et (224)/(242) indiquent qu'elle est la phase la plus dominante.

Les profils de concentration atomique en profondeur déduit par simulation des spectres RBS sont donnés dans la figure III.7.

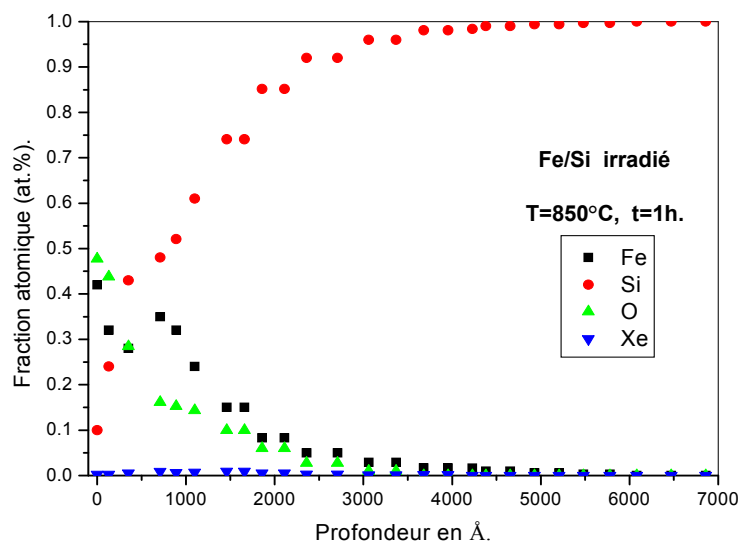


Figure III.7. Profil de concentration atomique des éléments Fe, Si, Xe, O de l'échantillon traité à 850°C pendant une heure.

Cette figure montre clairement la présence de l'oxygène en surface, et le mixage ionique du fer et du silicium sur une étendue qui avoisine environ 250nm formé d'un mélange de phase de siliciure.

La figure III.8 montre le spectre énergétique RBS de l'échantillon Fe/Si irradié et recuit à 850°C pendant deux heures. Globalement, ce spectre est identique à celui de l'échantillon recuit pendant une heure.

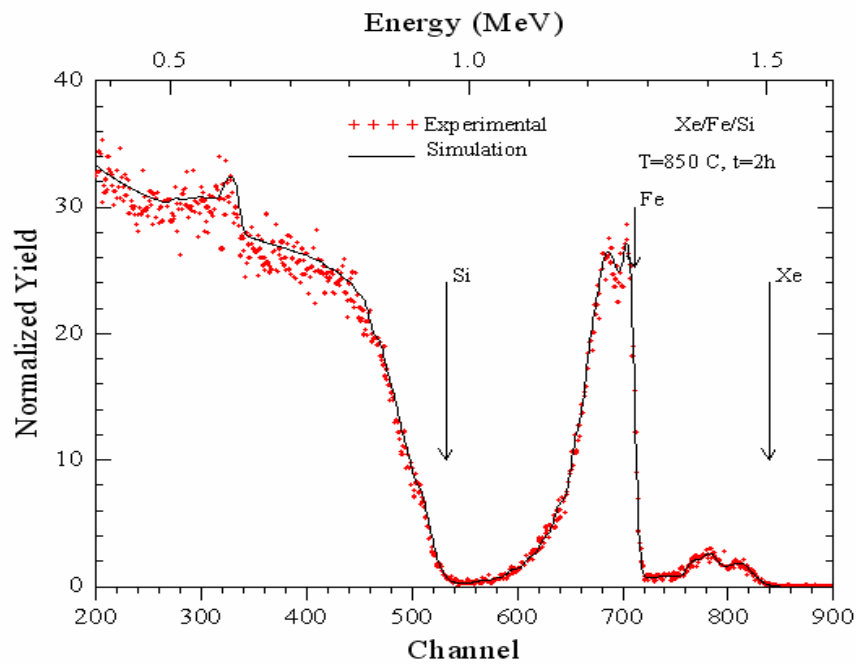


Figure III.8. Spectre énergétique RBS d'un échantillon Fe/Si(111) irradié et recuit à 850°C pendant deux heures.

La figure III.9 représente le spectre de DRX correspondant à l'échantillon recuit pendant deux heures. Ce spectre permet de constater que ce recuit fait disparaître le disiliciure à caractère métallique $\alpha\text{-FeSi}_2$, et laisse comme phase dominante le disiliciure semiconducteur $\beta\text{-FeSi}_2$ avec la persistance d'une certaine quantité du monosiliciure $\epsilon\text{-FeSi}$.

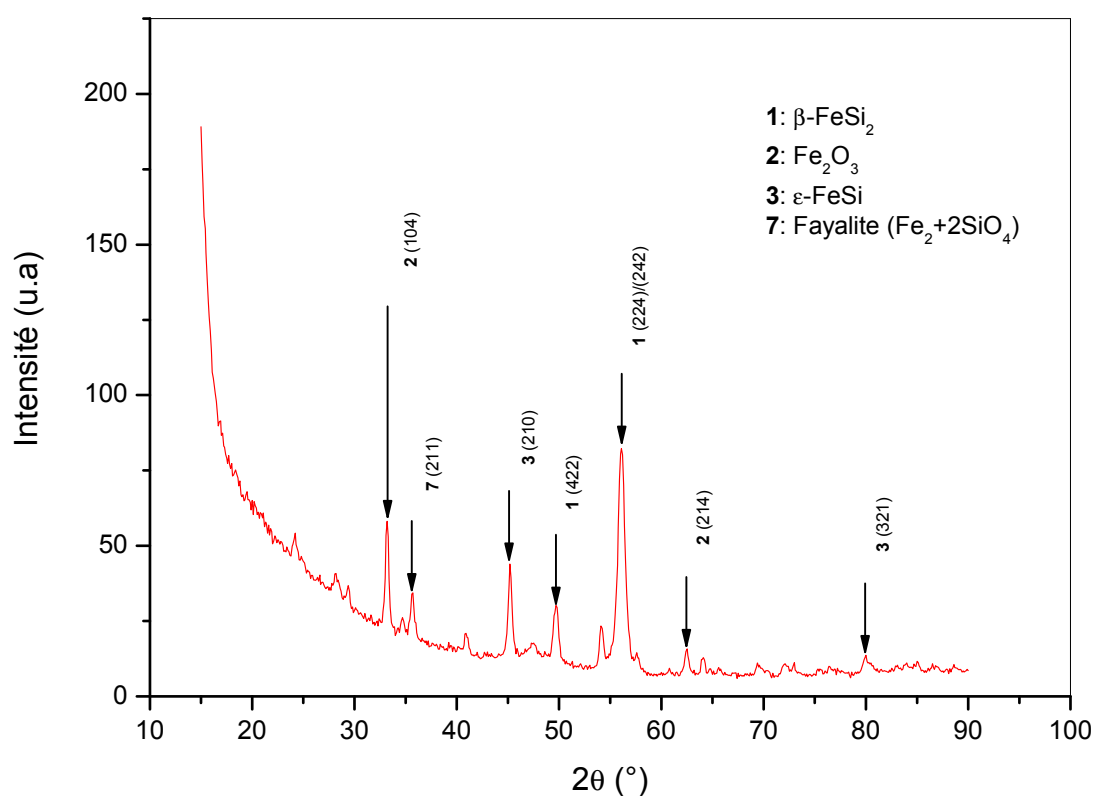


Figure III.9. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Fe/Si(111) irradié et recuit à 850°C pendant deux heures.

Les spectres d'analyse expérimentale RBS et DRX relatifs à l'échantillon Fe/Si irradié et traité à 850°C pendant trois heures sont donnés dans les figures III.10 et III.11 respectivement.

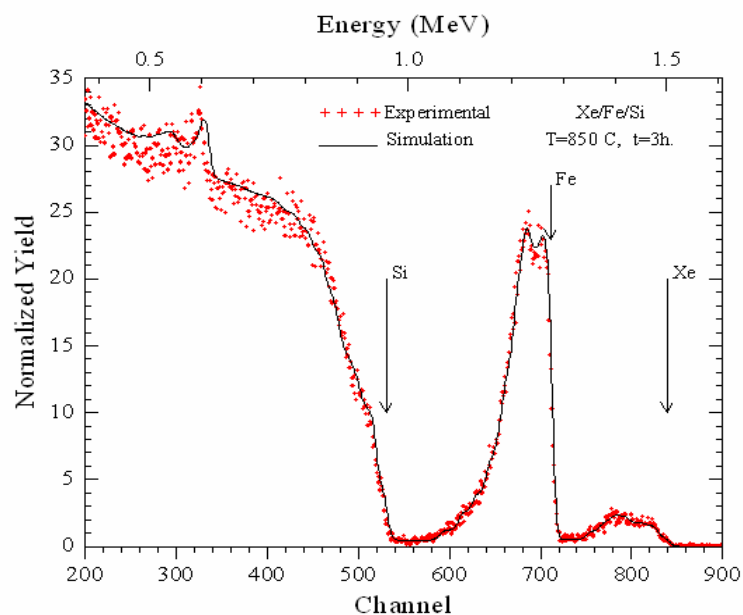


Figure III.10. Spectre énergétique RBS d'un échantillon Fe/Si(111) irradié et recuit à 850°C pendant trois heures.

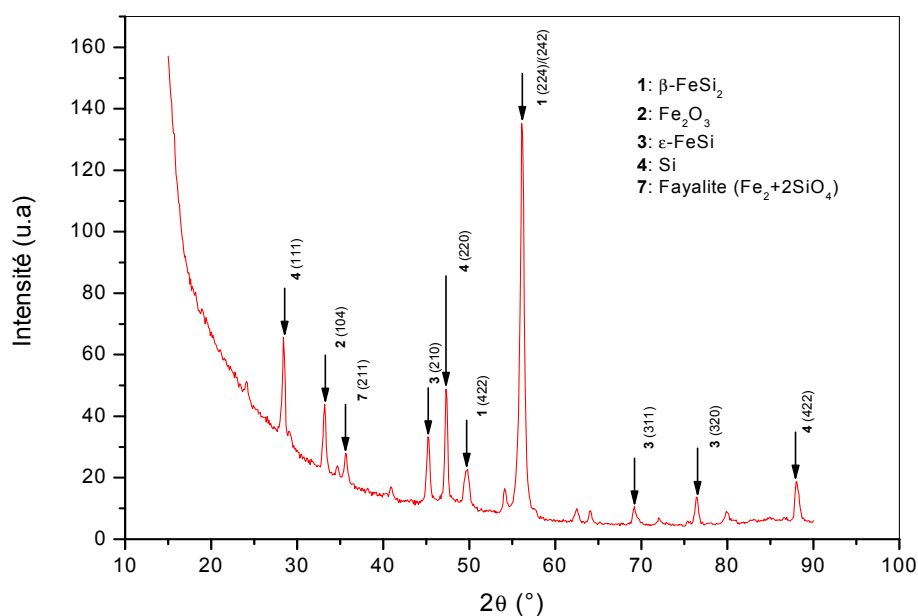


Figure III.11. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Fe/Si(111) irradié et recuit à 850°C pendant trois heures.

On remarque à l'évidence que ces caractéristiques sont identiques à celles de l'échantillon précédent. Cela veut dire que l'augmentation du temps de recuit à 850°C jusqu'à trois heures n'affecte pratiquement pas le processus de transformation de phase qui se forment après recuit pendant deux heures.

Le prolongement du temps de maintien jusqu'à quatre heures favorise plus particulièrement l'oxydation du fer à la surface, comme on peut le constater sur la courbe RBS correspondante (Fig III.12).

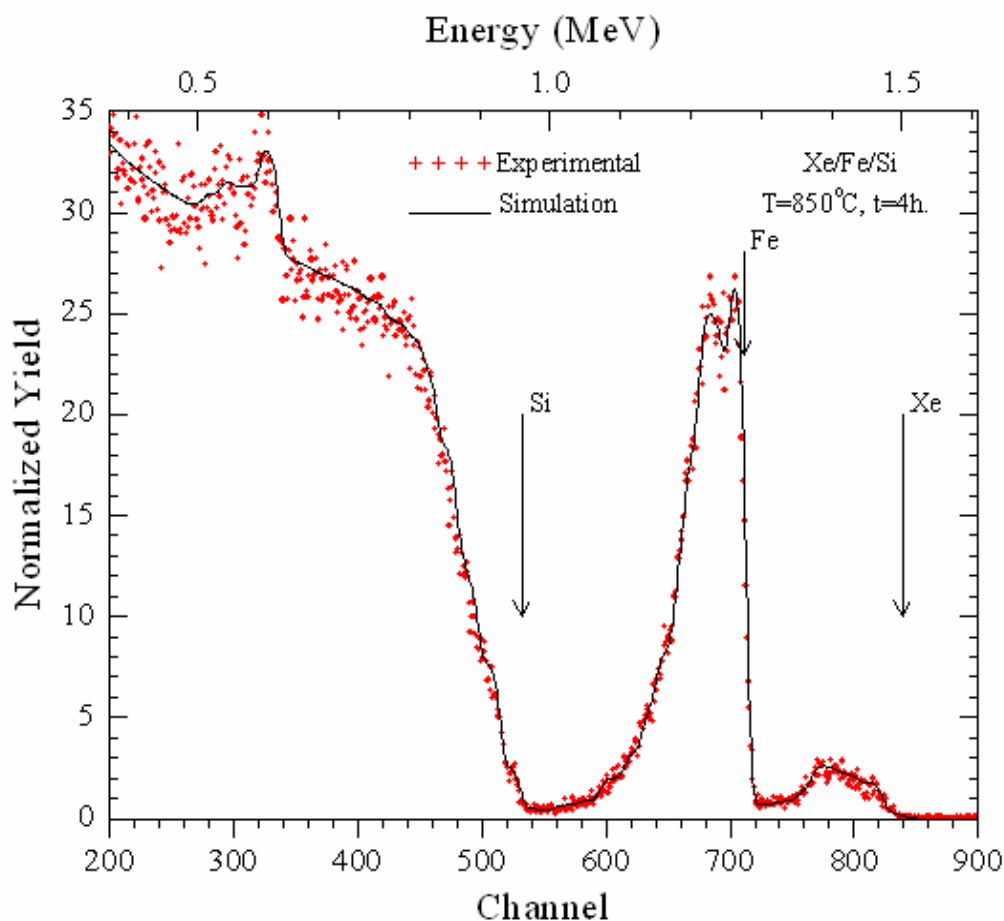


Figure III.12. Spectre énergétique RBS de l'échantillon Fe/Si(111) irradié et recuit à 850°C pendant quatre heures.

Les profils de concentration atomique des éléments, simulés à l'aide du programme RUMP, en est une parfaite illustration (Fig III.13).

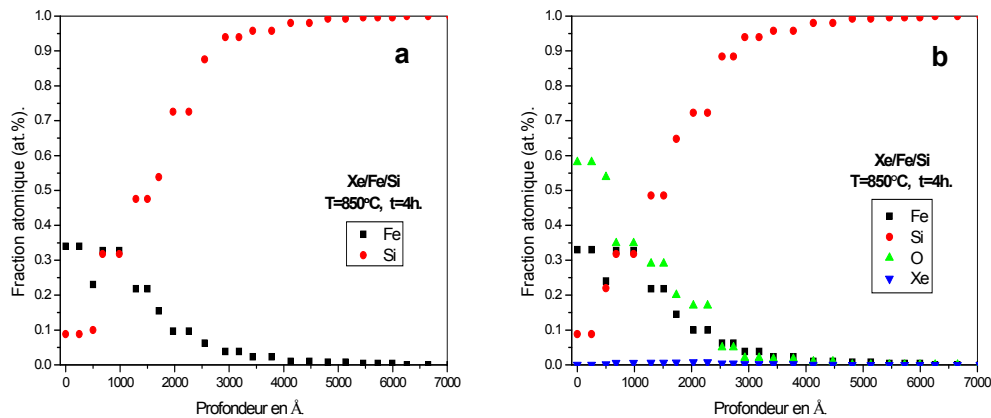


Figure III.13. Profils de concentration atomique: (a) des éléments Fe, Si et (b) Fe, Si, Xe, O de l'échantillon Fe/Si(111) irradié et recuit à 850°C pendant quatre heures.

Par rapport à l'échantillon traité pendant deux et trois heures, la DRX (Fig III.14) révèle la coexistence des deux siliciures β -FeSi₂ et ϵ -FeSi et la présence de Fe₂O₃.

Le fait que l'intensité des pics de diffraction du composé β -FeSi₂ ait considérablement diminué suppose qu'une quantité donnée de β -FeSi₂ s'est transformée en oxyde de fer dont l'intensité des pics de diffraction a par contre augmenté en même temps. On peut donc conclure que le maintien d'un temps de recuit assez prolongé (quatre heures) favorise la décomposition du disiliciure semiconducteur β -FeSi₂ qui est thermodynamiquement moins stable que le monosiliciure ϵ -FeSi métallique. Il est à noter aussi l'absence du disiliciure métallique α -FeSi₂ dans ce cas.

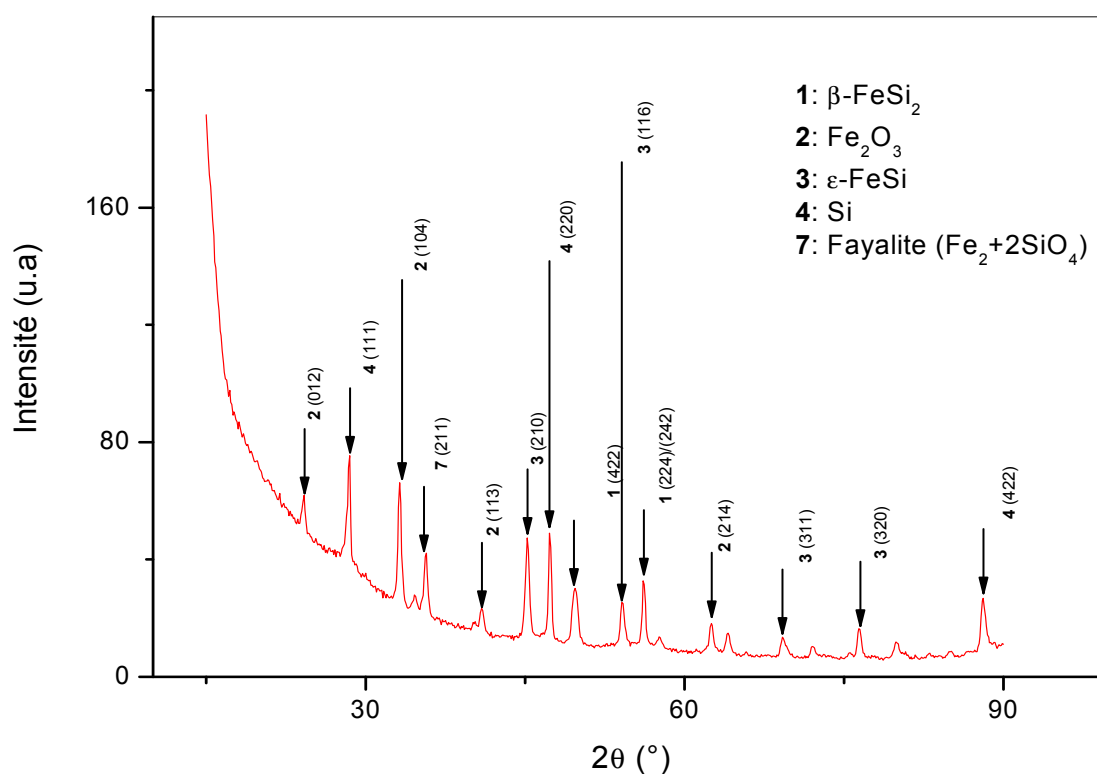


Figure III.14. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Fe/Si(111) irradié et recuit à 850°C pendant quatre heures.

La présence de la phase β -FeSi₂ dans un mélange d'autres phases a été mise en évidence lors de l'irradiation ionique [84,85].

Selon des travaux antérieurs relatifs au mixage ionique de la structure Fe/Si [86-88], la diffusion rapide du silicium vers la surface dans le système Fe/Si semble être l'effet dominant dans le mixage ionique des bicouches Fe/Si. Il a été prouvé que l'irradiation par des ions Xe conduit à la formation de la structure β -FeSi₂/FeSi/Si. C'est à dire, le front de la nucléation de β -FeSi₂ commence à la surface et le silicium diffuse à travers la sous-couche FeSi et est consommé dans la croissance de β -FeSi₂.

Dans leurs travaux, N. Bibic et al [89] ont montré que le mixage ionique de la structure Fe/Si, avec un chauffage du substrat Si à 550-600°C, conduit directement à la formation et croissance uniquement de la phase semiconductrice β -FeSi₂.

Ces études confirment la formation de la phase β -FeSi₂ à la surface et confortent parfaitement nos résultats relatifs à sa transformation en oxyde de Fe₂O₃, après le recuit pendant quatre heures.

III.4. Interprétations comparative, (résultats RBS + DRX)

La formation de siliciures de fer par mixage ionique apparaît être différente de celle induite thermiquement par des réactions. Dans le processus thermique de film Fe sur Si, la croissance de FeSi_2 a lieu en deux étapes. Elle commence par la formation de FeSi à 450-500°C suivie par une nucléation aléatoire de la phase semiconductrice $\beta\text{-FeSi}_2$ à des températures élevées [90]. Le composé $\beta\text{-FeSi}_2$ se forme à des points isolés au niveau des joints de grains du composé FeSi , et il croît ensuite au détriment du film FeSi formé initialement en présence des atomes Si interdiffusés. Le mixage ionique est un processus hors-équilibre et la formation de siliciures de fer à l'aide de ce processus n'est pas encore suffisamment étudié.

La présence du composé $\beta\text{-FeSi}_2$ dans un mélange d'autres phases est mentionnée après irradiation ionique de la structure Fe/Si à 200-400°C [85]. M. Milosaljevic et al. [88] ont trouvé que l'irradiation d'un film Fe sur un substrat Si par des ions Xe^+ à 400-450°C conduit à la formation de la structure $\beta\text{-FeSi}_2/\text{FeSi}/\text{Si}$, le front de nucléation de $\beta\text{-FeSi}_2$ débute à la surface et les atomes de silicium diffusent à travers le film FeSi .

Ces résultats sont compatibles avec nos résultats qui, il faut le rappeler, sont obtenus par mixage ionique à l'aide d'une forte dose d'ion Xe à température ambiante, suivi d'un recuit thermique à 850°C durant 1-4 heures. Si dans notre cas, les techniques d'analyse utilisées (DRX et RBS) ne permettent pas de suivre l'évolution de la fraction des phases en présence après irradiation et traitement thermique, les mêmes auteurs [87], ont pu déterminer, dans un autre travail, la fraction relative des phases FeSi et FeSi_2 , formées par irradiation Xe, en fonction de la température durant le mixage à l'aide de la spectroscopie Mössbauer d'électron de conversion (CEMS). En même temps, ils confirment que la croissance du disiliciure de fer semiconducteur par irradiation Xe à 450-600°C est un processus qui suit deux étapes, débutant par la formation de FeSi qui, ensuite, se transforme en FeSi_2 .

La forte diffusion de Si vers la surface, au front de la croissance de $\beta\text{-FeSi}_2$, est relevée par les températures d'irradiation en plus de l'énergie provenant du faisceau d'ions. Ce dernier induit, dans tous les cas, des déplacements des atomes Fe et Si en brisant les liaisons chimiques, mixant l'interface sous les effets balistiques.

Les résultats de notre étude montre que, après irradiation et recuit thermique à 850°C, la phase β -FeSi₂ se forme mais en présence permanente de FeSi qui ne se transforme pas complètement en disiliciure.

En effet, selon Y. Murakami et al. [91,92], la quantité de la phase β -FeSi₂ par mixage ionique est plus importante dans le cas de l'irradiation à température ambiante. Ils montrent que le chauffage relativement élevé du substrat guérit les défauts induits dans Si par l'irradiation ionique. Et par conséquent, la transition vers la phase β -FeSi₂, lors d'un recuit thermique effectué à une température avoisinant 800°C, est retardée à cause de l'absence d'excès de lacunes induites par amorphisation.

Nous pensons que dans notre cas la température de recuit 850°C est suffisamment élevée pour agir sur la densité de dommage d'irradiation qui s'avère être un paramètre crucial dans la croissance du composé semiconducteur β -FeSi₂ recherché.

Ceci nous amène donc à conclure que le budget thermique appliqué lors du traitement thermique doit être revu à la baisse pour d'une part arriver à transformer une grande fraction possible de ε -FeSi en β -FeSi₂ et, d'autre part, éviter la transformation de cette dernière en oxyde de fer.

De plus, l'utilisation d'une forte dose d'ions Xe pour effet de pulvériser le fer en des endroits donnés, à la surface, ce qui rend non rugueuse la surface irradiée. Aussi, l'effet de la taille des ions Xe ainsi que leur quantité importante ont pour effets de réduire les lacunes et les défauts d'interstices produits lors du mixage ionique et, donc, de limiter le transport atomique dans le régime de diffusion relevée par radiation (RED).

Le taux de mixage à l'interface, qui est un paramètre caractéristique de ce processus, est défini généralement comme une quantité inversement proportionnelle à la dose d'irradiation [95], ce qui confirme l'influence de la dose d'ions sur le mixage des bicouches.

Quoi qu'il en soit, bien que le mixage ionique soit étudié depuis 1980 [93,94], ses aspects fondamentaux qui sont liés à des mécanismes balistiques demeurent encore peu clarifiés et ce indépendamment des différentes conditions expérimentales choisies.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le mixage ionique à température ambiante d'une couche mince de fer (150 nm) déposée sur un substrat de silicium monocristallin Si (111), par un faisceau d'ions Xe^+ d'une énergie de 300KeV et une dose de $5 \times 10^{16} \text{Xe}^+/\text{cm}^2$, a été réalisé dans ce travail. L'étude expérimentale effectuée à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX) et de la spectroscopie d'ions He^+ rétrodiffusés de Rutherford (RBS) montre que:

- Avant recuit thermique, le mixage ionique de la structure Fe/Si conduit à la formation d'une seule phase polycristalline qui est le monosiliciure de fer $\epsilon\text{-FeSi}$, et à une consommation partielle du film Fe.
- Le recuit thermique de la structure Fe/Si mixée par l'irradiation ionique à 850°C pendant une heure permet une consommation totale du film Fe et donne naissance simultanément à un mélange constitué des trois siliciures de fer $\epsilon\text{-FeSi}$, $\beta\text{-FeSi}_2$ et $\alpha\text{-FeSi}_2$, et dont l'épaisseur est estimée à 250 nm. Ce recuit guérit les défauts de dommage d'irradiation ionique.
- Le recuit thermique à la même température durant deux ou trois heures fait disparaître le dissiliciure $\alpha\text{-FeSi}_2$ métallique au profit de la croissance du dissiliciure semiconducteur $\beta\text{-FeSi}_2$, et maintient la présence du monosiliciure $\epsilon\text{-FeSi}$.
- Après le recuit durant quatre heures, le composé $\epsilon\text{-FeSi}$ persiste toujours, et une quantité importante de la phase $\beta\text{-FeSi}_2$ se transforme en oxyde de fer qui croît à la surface de l'échantillon.

Il ressort donc que le mixage ionique de la structure Fe/Si à température ambiante, suivi d'un recuit thermique, permet de synthétiser le composé semiconducteur en optimisant les conditions de mixage et du recuit thermique (température et temps de maintien).

Les résultats obtenus montrent que, pour la dose et l'énergie des ions Xe utilisées pour le mixage, le budget thermique mis en oeuvre n'est pas adéquat pour la stabilité de

β -FeSi₂ du fait que, en se référant à la littérature, la température de 850°C est relativement élevée et le temps de maintien est trop prolongé.

La non transformation totale de la phase ϵ -FeSi en β -FeSi₂ peut être la conséquence de la forte dose d'ions Xe utilisée lors du mixage.

Par conséquent, il est recommandé à l'avenir de réaliser le mixage ionique avec une dose plus faible qui devrait en principe donner lieu au composé semiconducteur β -FeSi₂ seulement.

Références

Références

- [1] Murarka SP. Silicides for VLSI applications. Boston: Academic, 1983. p. 151.
- [2] J. M. Poate, K. N. Tu, and J. W. Mayer. Thin films interdiffusion and rection. Wiley-interscience, New York (1978).
- [3] A. H. Reader, A. H. Van Ommen, P. J. W. Weijs, R. A. M. Wolters, D. J. Ostra, Rep.Prog. Phys., 56(1992)1397.
- [4] B. Schuller, R. Carius and S. Mantl, J. Appl. Phys, 94(2003)207.
- [5] K. Lefki, P. Muret, E. Bustarret, N. Boutareek, R. Madar, J. Chervrier, J. Derrien, Solid State Communications, 80(1991)791
- [6] A. Heinrich, H. Griessmann, G. Behr, K. Ivanko, J. Schumann, H. Vinzelberg, Thin Solid Films 381(2001)287.
- [7] Y. Ozawa, T. Ohtsuka, Cheng Li, T. Suemasu and F. Hasegawa, J. Appl. Phys. 95(2004)5483.
- [8] D. Leong. M. Harry, J. K. Reeson and K. P. Homewood, Nature 387(1997)686.
- [9] I. Berbezier, J. L. Regolini, C. D. Anterroches, Microsc. Microanal. Microstruct., 4(1993)5.
- [10] Y. Tsuyoshi, N. Tatsuya, N. Kunihiro, Thin solid Films, 381(2001)236.
- [11] N. P. Baradas, D. Panknin, E. Weisser, B? Schmidt, M. Betzel, A. Mucklich, ?skorupa, Nucl. Instr. And Meth. B, 127-128(1997)316.
- [12] R. Ayache, A. Bouabellou, F. Eichhorn and E. Richter, Rev. Adv. Mater. Sci. 8(2004)97-100.
- [13] Z. Q. Liu, J. Y. Feng, W. Z. Li, Nucl. Instr. And Meth. B, 197(2002)67.
- [14] Y. V. Kudryavtsev, Y. P. Lie, J. Dubowik, ?sgymanski, J. Y. Rhee, Phys. Rev B, 65(2002)104417.
- [15] M. Milosavljevic, S. Dhar, P. Shaaf, N. Bibic, Y-L. Hung, M-Seibt, K. P. Lieb, J. Appl. Phys. 90 (2001) 4474.
- [16] A. Heinrich, H. Griessmann, G. Behr, K. Ivanko, J. Schumannn, H. Vinzelberg, Thin Solid Films 381 (2001) 287.
- [17] G. W. Rubloff, surface science 132, p. 268-314 (1983).
- [18] R. M. Walser, and R. W. Bené, Appl. Phys. Letters, 28 (10), 624 (1996).

- [19] P. Knauth, A. Charaï, C. Begman, and P. Gas, J. Appl. Phys, 76 (9), 5195 (1994).
- [20] B. L. Weiss, in “*properties of métal silicides*”, ed. By Karen Maex and Marc Van Rassum (INSPEC, The institution of electrical ingeneers), London, U.K. (1995).
- [21] K. N. Tu and J. W. Mayer, “*Thin films-Interdiffusion and reactions*”, Princeton, New Jersey, chap. 10 (1978).
- [22] U. Gösele and K. N. Tu, J. Appl. Phys., 53 (4), 3252 (1982).
- [23] R. D. Thompson and K. N. Tu, Thin Solid Films, 93, p 265-274 (1982).
- [24] F. M. d’Heurle and P. Gas, J. Mater. Res., 1 (1), 205 (1986).
- [25] G. Ohaviani, J. Vac. Sci. Technol. 116, 1112 (1979).
- [26] B. Y. Tsaur, S. S. Lau, J. W. Mayer and M. A. Nicolet, Appl. Phys. Left., 38, 922 (1981).
- [27] L. Zhang and D. G. Ivey, J. Appl. Phys., 71 (9), 4314 (1992).
- [28] L. Zhang and D. G. Ivey, Thin Solid Films, 245, 234 (1994).
- [29] A. Hinaki, Appl. Surf. Sci. 56-58, 370 (1994).
- [30] S. L. Zhang and P. M. d’Heurl. Materials Science forum, 59, 155 (1994).
- [31] M. A. Nicolet, and S. S. Lau in “ VLSI Electronic Microstructure Science”, Academic Press Newyork, 330 (1983).
- [32] K. N. Ann. Rev. Mater. Sci. 15, p. 147-176 (1985).
- [33] S. P. Murarka, “ Silicide for VLSI Applications” Academic Press, Orlando (1983).
- [34] A. W. Searcy and I. N. Finnie. Journal of the American Siciety 45 (6). P. 639-695 (1989).
- [35] M. Ronay, Appl. Lett. 42 (7), p. 677-679 (1989).
- [36] E. G. Colgan, B. Y. Tsaur and J. W. Mayer. Appl. Phys. Lett. 37 (10), p. 938-940 (1980).
- [37] C. Canali, G Celoti, J. Appl. Phys. 50 (1), p. 255-258 (1979).
- [38] N. Benouttas, “ Thèse de magister”, Université de Constantine, p. 15 (1993).
- [39] P. G. Granther, F. J. Granther, D. M. Scont. M. A. Nicole and J.W. Mayer, J. Vae. Sci. Technol. 19, p. 641 (1981).
- [40] S. P. Murarka, Material Lett. 1(1), p. 26-28 (1982).

- [41] A. Rocket, G. E. Greene, H. Giang, M. Ostling and C. S. Peterson, *J. Appl. Phys.* 64 (8), p. 4181, (1988).
- [42] M. Wittner, *J. Electroch. Soc.: Solid State Science and Technol* 135 (8), p. 2049-2053 (1988).
- [43] G. Phragmen, *Jernkontor. Ann.* 107, 121 (1993).
- [44] L. Poling and A. Soldate, *Acta Cryst.* 1, 121 (1948).
- [45] Y. Dusaussay, J. Portas, R. Waandji and B. Roques, *Acta Cryst. B* 27, 1207 (1971).
- [46] S. S. Law, J. S. Y. FENG, J. O. Olowafe and M. A. Nicolet, *Thin Solid Films*, 415 (1975).
- [47] U. Bikholz et A. Fruhauf, *Physi-Status Solidi* 39, 197 (1970).
- [48] T. Miya, Y. Terunuma, T. Hosaka and T. Miyashita, *Electron. Lett.* 15, 108 (1979).
- [49] E. H. A. Dekempeneer, J.J.M. Ottenheim, D. W. E. Vandenhoude, C. W. T. Bulle-Lieuwma and E. G. C. Lathouwers, *Appl. Phys. Lett.* 59 (1991) 467.
- [50] D. Gerthsen, K. Radermacher, Ch. Deiker and S. Mantl, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 3788.
- [51] N. Cobayashi, H. Katsumata, H. L. Shen, M. Hasegawa, Y. Makita, H. Shibata, S. Kimura, A. Obara, S. Uekusa and T. Hatono, *Thin Solid Films* 270 (1995) 406.
- [52] J. Chevrier, P. Stocer, Le Thanh, J. M. Gay and J. Derrien, *Europhys. Lett.* 22 (1993) 449.
- [53] Y. Dusaussay, J. Protas, R. Wandji and B. Roques, *Acta. Cryst. B* 27 (1971) 1209.
- [54] T. Kojima, *Phys. Status Solidi (a)* 111, 233 (1989) et références citées.
- [55] U. Stöher, R. Vogges berg, et U. Bikholz, *Energy Convers. Mgmt* 30, 143 (1990).
- [56] K. Lefki, P. Muret, N. Cherief and R. C. Cinti, *J. Appl. Phys.* 69, 352 (1991).
- [57] S. Brehem, P. Lengsfeld, P. Stauss, H. Lange, W. Fuhs, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 3187
- [58] C. A. Dimitriadis, J. H. Werner, J. Weber and R. Nesper, *J. Appl. Phys.* 53, 1726 (1990).

- [59] S. Petersson, J. A. Reimer, F. M d'Heurle, and P. A. Tove, J. Appl. Phys. 53, 3342 (1982).
- [60] I. Nishida, J. Mat. Sci. 7, 435 (1972).
- [61] K. Lefki, Thèse d'Université, Grenoble I (1992).
- [62] N. Onda, J. Henz, E. Müller and H. Van Känel, Appl, Surf. Sci. 56-58, 421 (1992).
- [63] G. Grimaldi, P. Baeri, C. Spinella, and S. Lagomarsino, Appl. Phys. Lett. 60, 1132 (1992).
- [64] N. E. Christensen, Phys. Rev. B42, 7148 (1990).
N. Motta et N. E. Christensen, Phys. Rev. B43, 4902 (1991).
- [65] Y. Zheng, A. Taccoen and J. F. Petroff, J. Appl. Cryst. (1992).
- [66] J. Derrien, J. Chevrier, V. Le Thanh and J. E. Mahan, Appl. Surf. Sci. 56-58, 382 (1992).
- [67] M. De Crescenzi, G. Gagliotti, N. Motta and J. Derrien, Phys. Rev. B42, 5871 (1990).
- [68] J. L. Regolini, F. Trincat, I. Barbezier and Y. Shopira, Appl. Phys. Lett. 60, 956 (1992).
- [69] M. C. Bost and J. E. Mahan, J. Vac. Sci. B4, 1336 (1986).
- [70] R. Ayache, E. Richter, A. Bouabellou, Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B216, 137-142 (2003).
- [71] D. Panknin, E. Weiser, K. Wollschläger, R. Grotzschel, W. Skorupa, Vacuum 44 (1993) 171.
- [72] M. Milosavljevic, S. Dhar, P. Schaaf, N. Bibic, K. P. Lieb, Nucl. Instr. And Meth. in Phys. Res. B178 (2001) 229-232.
- [73] U. Erlesand, M. Ostling and K Boden, Appl. Surf. Sci. 53, 153 (1991).
- [74] M. Milosavljevic, G. Shao, N. Bibic, C. N. McKinty, C. Jeynes, K. P. Homewood, Nucl. Instr. Qnd :eth. In Phys. Res B188 (2002) 166-169.
- [75] R. Ayache, A. Bouabellou, F. Eichhorn, E. Richter, « Structural And Optical Propertiers Of Iron Silicide Formed By Ion Beam Mixing » Symposium F, poster 34, E-MRS 2005, Warsow (Poland).
- [76] J. F. Zeigler, J.P. Biersack, U. Littmark, The Stopping and Rang of Ions in

- Solids, Pergamon Press, New York, 1985, PC program package TRIM 95 (1995).
- [77] B. Agius, M. Fromen et co-auteur, "Surface, Interface et films minces", Ed-Dunod. Bordas. Paris (1990).
- [78] J. J. Grob, P. Sffert, Progg. Christ, Grwth, Charact, J. Appl. Phys. 8, 59-106 (1984).
- [79] Daniel David et Renand Caplin "Methodes usuelles de caractérisation de surface", EXROLLES (1988).
- [80] L.R. Doolittle, Nucl. Instr. Meth B, 5 (1985) 344.
- [81] N. Bibic, V. Milinovic, S. Dhar, K. P. Lieb, M. Milosavljevic, M. Silijegovic, D. Perusko, Thin Solid Films, 459 (2004) 23-27.
- [82] J. H. Son, T. G. Chang, G. S. Chang, C. N. Wang, J. H. Song, K. H. Chae, Current Applied Physics, 2 (2002) 117-121.
- [83] N. M. Masoud, D-E. Arafah, K. H. Becker, NIMB 198(2002)64-72
- [84] S. B. Ogale, R. Joshee, V. P. Godbole, S. M. Kanetkar, V. G. Bhide, J. Appl. Phys. 57 (1985) 2915.
- [85] D. L. Santos, J. P. De Souza, L. Amaral, H. Boudinov, NIMB, 103 (1995) 56.
- [86] M. Milosaljevic, S. Dhar, P. Shaaf, N. Bibic, M. Han, K.-P. Lieb, Appl. Phys. A 71 (2000) 43
- [87] M. Milosaljevic, S. Dhar, P. Shaaf, N. Bibic, K. P. Lieb, NIMB, 178 (2001) 229.
- [88] M. Milosaljevic, S. Dhar, P. Shaaf, N. Bibic, Y. L. Huang, M. Seibt, K. P. Lieb, J. Appl. Phys, 90 (2001) 4474.
- [89] N. Bibic, S. Dhar, K. P. Lieb, M. Milosavljevic, P. Shaaf, Y.-L. Huang, M. Seibt, K. P. Homewood, C. Mckinty, Surf. Coating. Tech. 158-159 (2002) 198-202
- [90] K. Radermarker, S. Mantl, Ch. Dieker, H. Lüth, C. Freibourg, Thin Solid Films 215 (1992) 76.
- [91] Y. Murakami, H. Kido, A. Kenjo, T. Sadoh, T. Yoshitake, M. Miyao, Physica E, 16 (2003) 505.
- [92] Y. Murakami, I. Tsunoda, H. Kido, A. Kenjo, T. Sadoh, M. Miyao, T. Yoshitake, NIMB, 206 (2003) 304.

- [93] P. Sigmund, A. Gras-Marti, NIMB, 168 (1980) 389.
- [94] P. Sigmund, A. Gras-Marti, NIMB, 182/183 (1981) 25.
- [95] A. Crespo-Sosa, M. Munoz, J. C. Wong, A. Oliver, J. M. Sqniger, J. G. Banuelos, Mater. Sci. Eng. B, 100 (2003) 297.

ملخص.

نوضح في هذا العمل استعمال المزج الأيوني في تشكيل و نمو الشرائح الرقيقة لسليسورات الحديد. تم ترسيب شرائح بسبك 1500 انقشتروم من الحديد بواسطة التبخير الحراي في درجة حرارة عادية (مخبرية) على مساند من السليكون ذات الاتجاه (111) من النوع P. ثم قمنا باستعمال مزج أيوني بواسطة أيونات من Xe بجرعة 5×10^{16} أيون /سم² ذات طاقة 300 كيلو إلكترون فولط من أجل تنشيط التفاعل في الحالة الصلبة بين مساند السليكون و شرائح الحديد. بعدها أخضعنا هذه النماذج المحضرة إلى تحمية حرارية في 850 درجة مئوية تحت ضغط غاز النيتروجين و الك خلال أزمنة مختلفة.

و لقد تم تتبع تطور بنية السليسورات بدلالة أزمنة التحمية بواسطة تقنية إنعراج الأشعة السينية (DRX) و مطيافية التشتت الخلفي لريذرفورد (RBS).

إن النتائج التجريبية اوضحت بأن المزج الأيوني بواسطة أيونات Xe في الحرارة المخبرية (RT) ادى إلى ظهور طور وحيد أحادي السليصور و هو ϵ -FeSi، بينما التحمية الحرارية لمدة ساعة واحدة ادت إلى التحول الجزئي لشريحة الحديد إلى مزيج من الأطوار البينية ϵ -FeSi، α -FeSi₂ و β -FeSi₂. أما عندما يفوق زمن التحمية 3 ساعات في نفس درجة الحرارة فإننا نلاحظ انعدام أو تلاشي شبه كلي للطور β -FeSi₂ الذي كان غالبا ، مما يفسر بداية إعادة التبلور لهذه النماذج في هذه الشروط.

Abstract

This work presents the application of ion beam mixing in the formation and growth of iron silicides thin films. Fe films of 1500 Å thermally deposited onto p-type Si(111) substrates were irradiated at room temperature (RT) with 300 KeV Xe ions with a dose of $5 \times 10^{16} \text{Xe}^+/\text{cm}^2$. After Xe ion mixing, the samples were annealed in a N₂ atmosphere at 850°C for different times. The obtained samples were analyzed by using X-ray diffraction (XRD) and Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) techniques.

The experimental results have shown that the Xe irradiation lead to the formation only of ϵ -FeSi phase. However, after thermal annealing for 1 hour, Fe layer is partially transformed to a mixture of ϵ -FeSi, α -FeSi₂ and β -FeSi₂ phases.

After annealing at more than 3 hours at the same temperature, one can note the disappearance only of the dominated β -FeSi₂ phase, indicating the beginning of the recrystallization of the samples at those conditions.

Key words: Thin films, Iron silicide, Ion Beam Mixing, XRD, RBS.

Résumé

Dans ce travail on présente l'application du mixage ionique (Ion Mixing) dans la formation et la croissance de films minces de siliciures de fer. Une couche mince de fer, d'épaisseur environ 1500 Å, était déposée par évaporation thermique à température ambiante sur un substrat de silicium monocristallin Si(111). Un bombardement d'ions Xe^+ de dose $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et d'énergie 300 keV était utilisé pour promouvoir la réaction à l'état solide entre le substrat Si et le film Fe. Les échantillons ainsi préparés étaient traités thermiquement sous atmosphère inerte d'azote à 850°C pendant différents temps de maintien. L'évolution structurale et la cinétique de croissance des siliciures en fonction du temps de recuit étaient suivies à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX) et la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS).

Les résultats expérimentaux montrent que l'irradiation par les ions de Xe à la température ambiante (RT) conduit à la formation d'une seule phase de monosiliciure $\epsilon\text{-FeSi}$. Cependant, après traitement thermique pendant une (1) heure, la couche de fer a été partiellement transformée en un mélange des phases $\epsilon\text{-FeSi}$, $\alpha\text{-FeSi}_2$ et $\beta\text{-FeSi}_2$.

Après recuit à plus de 3 heures à la même température on remarque la disparition presque totale de la phase dominante $\beta\text{-FeSi}_2$ uniquement, ce qui explique le début de recristallisation des échantillons à ses conditions.

Mots clés: Couches minces, Siliciures de fer, Mixage ionique, DRX, RBS.