

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE EL-HADJ LAKHDAR BATNA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE SCIENCE DE LA MATIERE



MEMOIRE

pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Filière

Physique

Option

Mécanique et propriétés des matériaux

Présenté par :

ZID Yassine

Thème

SYNTHESE DES SILICIURES DE FER PAR

IMPLANTATION IONIQUE

Soutenu le :/...../2011

Devant le jury :

S. TOBBECHE

M.C(A)

Président

U. Batna

R. AYACHE

M.C(A)

Rapporteur

U. Batna

E. BELBACHA

Prof.

Examineur

U. Batna

A. BOUABELLOU

Prof.

Examineur

U. Constantine

S. BOUCETA

M.C(A)

Examineur

U. Sétif

Année Universitaire : 2010-2011

Remerciements

Ce travail a été réalisé au centre de recherche de Rossendorf (FZR-Dresden, Allemagne), sous la direction de Monsieur **R. AYACHE**, *Maitre de conférences (A)* au Département de Pharmacie à l'Université de Batna.

Je remercie, vivement **Dr. R. AYACHE**, 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.

J'exprime ma gratitude à Monsieur **S. TOBBECHE**, Maitre de conférences (A) à 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 **E. BELBACHA** Professeur à l'université de Batna et **S. BOUCETTA** Maitre de conférences (A) à l'université de Sétif, et **A. BOUABELLOU** Professeur à l'université de Constantine qui m'ont fait l'honneur d'accepter l'examen de ma thèse.

Ma gratitude s'adresse également à messieurs : **Dr. A. GUITOUM** et **Dr. C. BENAZZOUC** au centre de recherche nucléaire d'Alger (CNR) pour la caractérisation par RBS de nos échantillons.

Je tiens également à remercier très sincèrement Monsieur **B. GHODBANE**, Chargé de cours à l'université de Batna, dont l'aide le soutien moral et les conseils m'ont permis de mener à bien ce travail.

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

I. Généralités sur les siliciures.....	1
I.1. Introduction.....	1
I.2. Définition des siliciures	2
I.2.1. Cinétique ou phénomène de formation des siliciures	4
I.2.2. Cinétique de croissance des siliciures.....	7
I.2.3. Cinétique de formation	7
I.2.5. Cinétique gouvernée par la diffusion	5
I.3 Siliciures de fer	6
I.3.1. Introduction.....	6
I.3.2 Système fer- silicium	6
I.3.3. La structure cristallographique des siliciures de fer.....	7
II.4. Méthodes d'élaboration	10
II.4.1. Méthodes chimiques	10
A.2. Réduction électrochimique.....	10
A.3. Synthèse en micelles	11
II.5. Décomposition de précurseurs organométalliques	11
II.5.1. Nanoparticules enrobées.....	12
II.5.2. Synthèse in situ	12
II.5.3. Addition post synthèse.....	12
II.6. Méthodes physiques	13
II.6.1. Evaporation thermique	13
II.6.2. Ablation laser.....	13
II.6.3. Décharge électrique	13
II.6.4. Pulvérisation cathodique (sputtering).....	14
II.6.5. Implantation ionique.....	14

II.7. Principe des implanteurs ioniques	15
II.7.1. Principe de l'implantation ionique	16
II.7.2. Ralentissement et arrêt des ions dans un matériau	16
II.7.3. Distribution en profondeur des ions implantés.....	22
II.7.4. Elévation de la température de la cible.....	24
II.7.5. Pulvérisation de la surface bombardée	24
II.7.6. Combinaisons Ion/Substrat.....	26
II.7.7. Formation de particules lors de l'implantation	26
II.8. Simulation des trajectoires de particules	27
II.9. Défauts d'implantation	28
II.10. Angles d'implantation et effet de canalisation	29
II.11. Recuit thermique.....	30
III. Les Techniques d'analyse	31
III.1. La diffusion élastique de particules chargées (RBS: Rutherford Backscattering Spectroscopy)	31
III.1.1. Dispositif expérimental	32
III.1.2. Principe de la méthode	33
III.1.2.1. Facteur cinématique	33
III.1.2.2. Section efficace de diffusion	35
III.1.3. Les spectres expérimentaux.....	37
III.1.4. Sensibilité et limite de la technique RBS	39
III.1.5. Simulation des spectres RBS.....	40
III.2. Spectroscopie de Rayons X.....	41
III.3. Mesure de résistivité par la méthode de quatre points	45
III.3.1. Introduction et but de l'expérience.....	45
III.3.2. Théorie Résistivité.....	45
III.3.3. Mesure de la résistivité.....	46

III.3.4. Dispositif expérimental	49
IV. Elaboration des échantillons	50
IV.1. Etalonnage expérimental du détecteur RBS.....	53
IV.2. Conditions opératoires	54
IV.2.1. Analyse par RBS de l'échantillon Fe/Si non recuit	55
IV.2.2 Analyse par DRX de l'échantillon Fe/Si(111) non recuit	56
IV.2.3. Analyse par RBS de l'échantillon Fe/Si recuit à 750 °C	57
IV.2.4. Analyse par DRX de l'échantillon Fe/Si(111) recuit à 750 °C	58
IV.2.5. Analyse par RBS de l'échantillon Fe/Si recuit à 850 °C, 900°C et 1000°C.....	59
IV.2.6. Analyse par DRX de l'échantillon Fe/Si(111) recuit à 850 °C	63
IV.2.7. Analyse par DRX de l'échantillon Fe/Si(111) recuit à 900 °C	64
IV.2.8. Analyse par DRX de l'échantillon Fe/Si(111) recuit à 1000 °C	65
IV.3. Conditions expérimentales mises en œuvre durant la mesure de la résistivité par la méthode de 4 pointes.....	66
IV.4. Mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes.....	67
Conclusion.....	69

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 semi-conductrice $\beta\text{-FeSi}_2$ 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 $0.80\text{-}0.85\text{ eV}$ [4]. Cette dernière lui a permis de connaître de larges applications optoélectroniques dans le domaine de l'infrarouge [5-8].

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 implantation ionique (IBS) [12,13], et le mixage par faisceau des ions [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 [15].

Notre travail porte sur l'étude des modifications induites par le recuit thermique à des températures, 750°C , 850°C , 900°C et 1000°C du système Fe/Si. Cette étude nécessite l'élaboration des couches minces de siliciure du fer par l'implantation des ions de fer à une concentration de $2 \times 10^{17} \text{Fe}^+/\text{cm}^2$ et une énergie de 195 KeV dans un substrat de silicium. Les effets induits par recuit thermique sur l'échantillons Fe/Si ont été analysés par spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) après simulation des spectres expérimentaux à l'aide du programme RUMP.

Le contenu du mémoire est réparti en quatre chapitres, le premier chapitre résume Les notions générales sur la cinétique de croissance des siliciures métallique. Le deuxième et consacré aux concepts d'implantation ionique et techniques de dépôts de films minces (RBS, DRX, et mesure électrique). Le troisième chapitre présente les techniques de caractérisation. Enfin le quatrième chapitre est relatif aux résultats obtenus et à leur interprétation.

I. Généralités sur les siliciures

I.1. Introduction

Elément le plus abondant sur terre après l'oxygène (27,6%), le silicium n'existe pas dans la nature à l'état libre. On le trouve principalement, sous forme de dioxyde, dans la silice et dans les silicates (feldspaths, kaolinite par exemple...). Son nom vient du latin *silix* – caillou. Antoine Lavoisier avait soupçonné son existence en 1787, mais il ne fut isolé, dans un état de pureté suffisant pour entreprendre son étude, qu'en 1823 par Jöns Jacob Berzelius. Utilisé depuis très longtemps sous forme d'oxyde de silicium amorphe comme composant essentiel du verre, du ciment ou des céramiques, le silicium pur est aujourd'hui utilisé pour ses propriétés semi-conductrices dans les circuits intégrés [6].

La figure I.1 représente une maille d'un cristal de silicium, on reconnaît dans cette figure les tétraèdres formés d'un atome de Silicium avec ses quatre voisins immédiats. Les atomes de silicium sont assemblés suivant une structure de type diamant formée de deux sous réseaux cubiques à faces centrées (CFC) décalés d'1/4 de la diagonale principale l'un par rapport à l'autre.

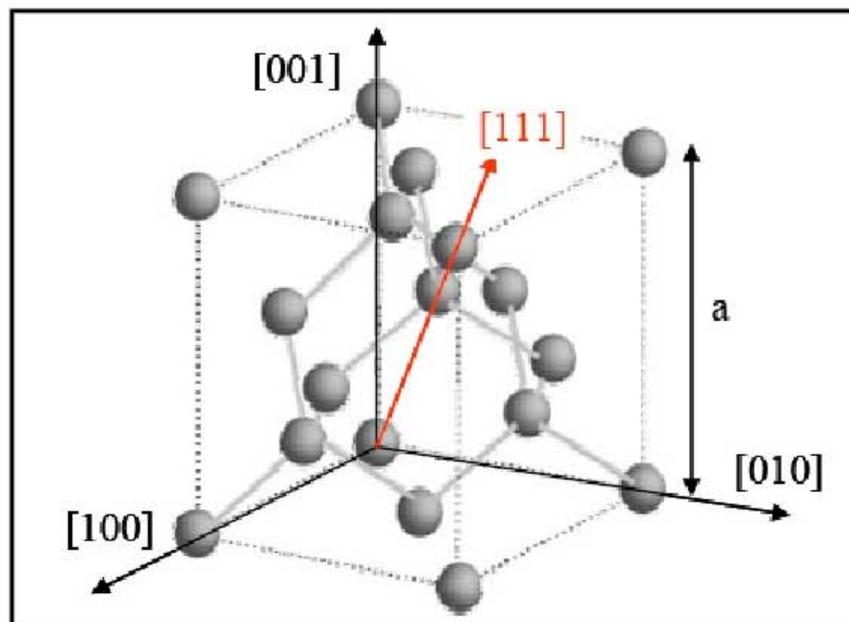


Figure I.1 : Maille d'un cristal de silicium

I.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 $M_x Si_y$ [15].

Ayant des propriétés de conduction voisines de celles des métaux, les siliciures ont été largement étudiés. La grande variété des composés et la complexité de leurs transitions de phase ont motivé des efforts continus. Sur le tableau I.1 sont répertoriés la plupart des éléments peuvent se combiner avec le silicium pour former des siliciures.

Ces dernières années, ce sont essentiellement les siliciures de métaux de transition (Fe, Co, Cr, Ti, Pt,...) qui ont été attractifs pour l'industrie microélectronique en raison de leur bonne compatibilité avec le procédé de fabrication des circuits intégrés. Ils ont une grande conductivité et peuvent former des contacts faibles et peu résistifs avec les électrodes de grille, de source et de drain. Le tableau I.2 résume les principales caractéristiques de quelques siliciures.

Siliciure	Température de formation (°C)	Température de fusion (°C)	Unité de Si consommée par unité de métal	Unité de siliciure formé par unité de métal	Espèce diffusante dominante	Réaction contrôlée par la diffusion (D) ou la nucléation (N)	Résistivité ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$) pour des films minces
TiSi ₂	700-900	1500	2,22	2,33	Si	N sauf sur Si amorphe	~11
Co ₂ Si	300-450	1330	0,90	1,47	Co	D	~110
CoSi	460-650	1460	1,81	1,98	Si	D	~150
CoSi ₂	650-900	1326	3,61	3,49	Co	N sauf sur Si amorphe	~15
Ni ₂ Si	200-350	1255	0,91	1,49	Ni	D	~25
NiSi	350-750	992	1,83	2,01	Ni	D	~10
NiSi ₂	790-900	993	3,66	3,59	Ni	N sauf sur Si amorphe	~35
MoSi ₂	~500	2020	2,57	2,60	Si	D	10-20
WSi ₂	~650	2160	2,52	2,58	Si	D	~12

Tableau I.2: Principales caractéristiques de quelques siliciures [16].

I.2.1. 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 températures suffisamment élevées, plus le métal réagit avec le silicium plus l'épaisseur de la phase formée croît à l'interface Métal / Silicium. (Figure I.2).

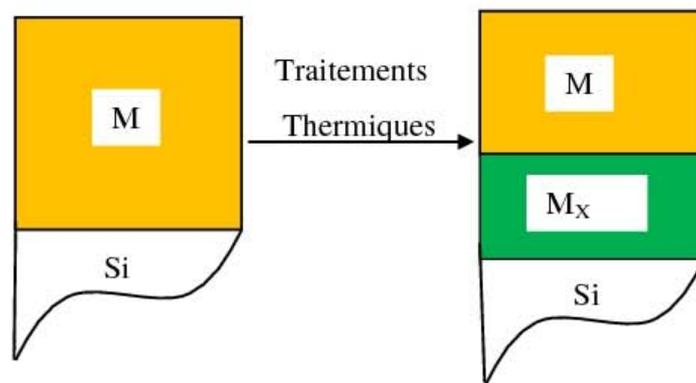


Figure I. 2 : Formation de siliciures

Ces réactions à l'état solide ont lieu à des températures bien au dessous du point eutectique le plus bas , c'est-à-dire avant la formation de toute phase liquide. [17,18]

La déposition du film métallique est effectuée soit par (CVD) « Chimical Vapor deposition », soit par évaporation ou par pulvérisation sur un substrat de silicium ou de dioxyde de silicium. La réaction interrassiale 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 interraciales 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 [19].

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, [20]. Il s'agit des : siliciures riches en métal : M_2Si , monosiliciures : $M Si$ et dissiliciures : $M Si_2$ 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 interraciales 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 [20].

Les monosiliciures se forment à partir de $350^\circ C$ excepte $PdSi$ 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 2.5eV [20].

Les dissiliciures ont une énergie d'activation comprise entre 1.7 et 3.2eV. La température de leur formation est assez élevée, soit $600^\circ C$ à l'exception de $CrSi_2$ qui se forme à $450^\circ C$. 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, [20]. Pour les corps massifs, la formation des siliciures en couches minces admet les caractéristiques spécifiques suivantes [21]:

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.2.2. Cinétique de croissance des siliciures

Pour prédire les phénomènes expérimentaux, Plusieurs modèles cinétiques ont été proposés par plusieurs groupes de recherche [17,22-24]. Un nouveau modèle, relativement récent, a été proposés par Lin Zhang et Douglas G. Ivey [25,26] 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 [27]. 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.2.3. 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 [28]. D'Heurle et Gas [22] attribuent la formation des siliciures à trois mécanismes physiques différents. Ils suggèrent que la cinétique de croissance est contrôlée par soit la diffusion, la réaction ou alors par la nucléation.

I.2.4. Cinétique gouvernée par la réaction

Cette cinétique a lieu dans le cas des siliciures des métaux réfractaires tels que $TiSi_2$, VSi_2 , $CrSi_2$, $NbSi_2$, $MoSi_2$, $TaSi_2$ et WSi_2 [22]. 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 inter faciale. Les variations de l'épaisseur de la couche formée sont données par :

$$x = Dt \quad (1)$$

avec

$$D(T) = D_0 \exp(-E_a/KT) \quad (2)$$

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.

I.2.5. 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 suivant la formule :

$$X^2 = Dt \quad (3)$$

avec

$$D = D_0 \exp(-E_a/KT) \quad (4)$$

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 [22].

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

I.2.6. 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 [29]. 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.3 Siliciures de fer

I.3.1. 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 et FeSi_2 [30-32].

Parmi les différents siliciures de fer, seuls FeSi , FeSi_2 et Fe_3Si se forment par recuit d'une couche de fer déposée sur un substrat de silicium [33]. Il faudra attendre la fin des années soixante pour que Birkholz et son équipe s'intéressaient aux disiliciures de fer, et particulièrement à sa phase semi-conductrice bêta ($\beta\text{-FeSi}_2$) [34]

I.3.2 Système fer- silicium

Récemment il y a beaucoup des études qui sont concentrées sur des siliciures en métal de transition, tels que CoSi_2 [35] et FeSi_2 [36,37] le siliciure de fer FeSi_2 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 [38], et la phase orthorhombique $\beta\text{-FeSi}_2$, 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 [39]. Pendant les dernières années, il y a eu un intérêt considérable pour la fabrication des couches semi-conductrice enterrées de siliciure de fer ($\beta\text{-FeSi}_2$).

En effet, c'est un compose stable à haute température, non dangereux, résistant à l'oxydation et que l'on peut utiliser sans encapsulant [40,41].

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 [34, 40,42 ,43]. Il semble qu'il en soit ainsi pour la plupart des couches minces siliciures (semi-conducteurs) des métaux de transition [44,45]. Ce comportement n'a pas encore reçu d'explication satisfaisante mais cela pourrait être du à des lacunes de métal dans les siliciures qui se comporteraient comme des accepteurs [46].

I.3.3. La structure cristallographique des siliciures de fer

Le diagramme d'équilibre fer-silicium montre l'existence de deux phases du disiliciure de fer (FeSi₂) (Figure I.3 :) phase Alpha (haute température) et Bêta (basse température). La phase alpha est 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 **Fe₂ Si₅** en raison de lacunes dans le sous réseau du fer [39]. La phase bêta cristallise dans l'holoédrie du système orthorhombique avec les paramètres suivants ($a = 9,863 \text{ \AA}$, $b = 7,791 \text{ \AA}$, $c = 7,833 \text{ \AA}$) [39]. La température de transition entre les deux phase se situe entre 915 et 690°C [39].

Récemment une autre phase de (FeSi₂) appelée gamma a été obtenue par Onda et al [47], qui s'avère être une phase de symétrie cubique du type fluorine (CaF₂), la même que CoSi₂. Cette phase qu'elle a pu être obtenue dans un état métastable en couches très minces de 4 à 300 Å (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 β -FeSi₂ ayant subits un recuit laser intense et très bref [48].

Ses paramètres cristallins sont estimés égaux à ceux du silicium (5,431 Å) à 1% près, alors que Christensen [49] à obtenu une valeur théorique de 5,389 Å pour cette phase. Les propriétés de la phase bêta FeSi₂ ont été rapportées par Dusaussoy et al [14], et la conclusion la plus importante de ces études est que la maille de β -FeSi₂ 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)).

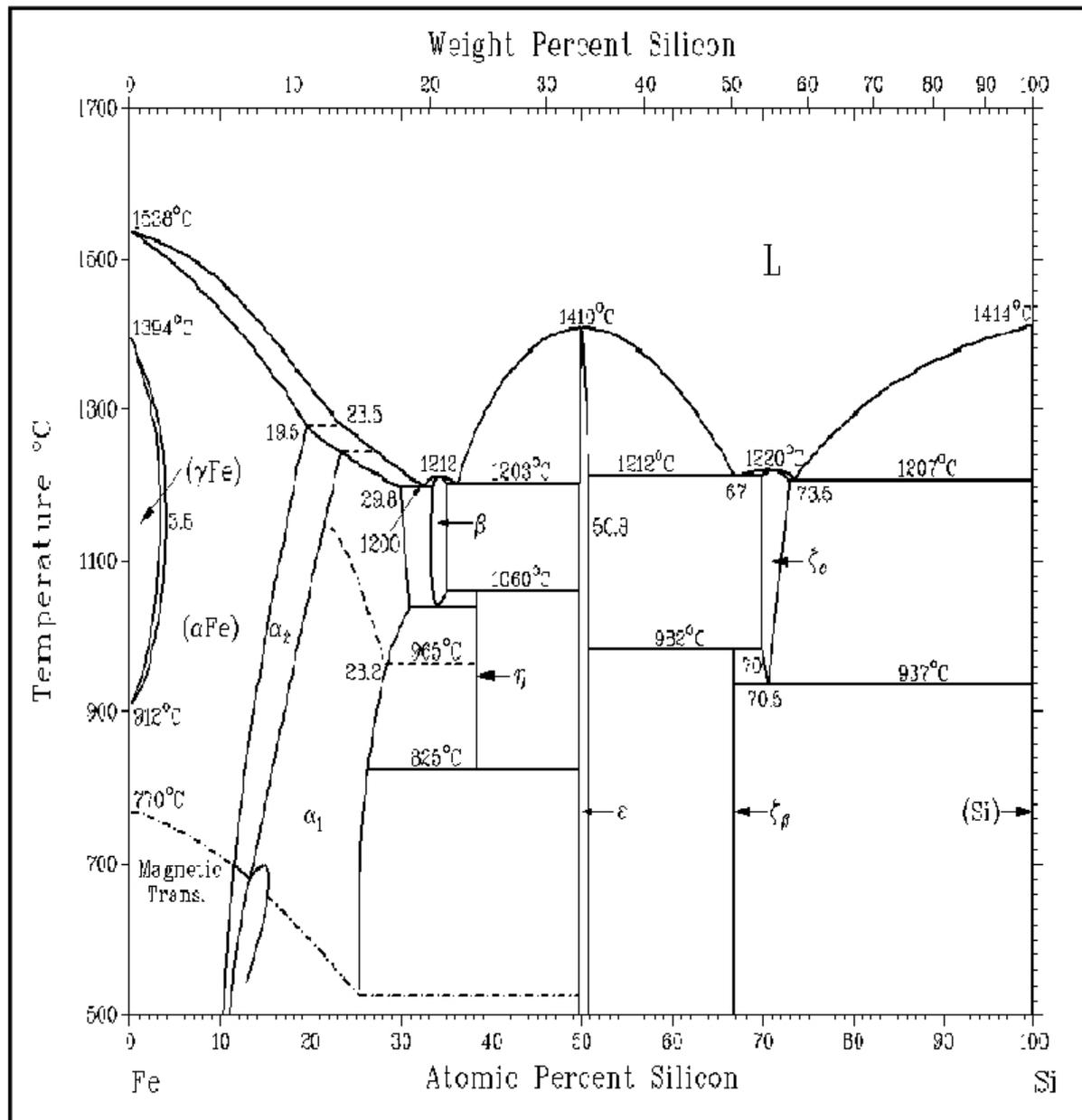


Figure I. 3 : Diagramme d'équilibre (Fe/Si).

Une étude récente par microscopie électronique à transmission et à haute résolution [50] a montré qu'il existe des défauts d'empilements intrinsèques dans des couches minces de β -FeSi₂ 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 Å), à peu près un défaut d'empilement tous les (15 Å). Des défauts similaires

ont été mis en évidence dans des cristaux de disiliciure de fer bêta (polycristallin), mais avec une densité plus faible (1 défaut / 50 Å). Ces observations indiquent donc que le défaut d'empilement (100) [011]/2 est caractéristique des cristaux de β -FeSi₂.

II.4. Méthodes d'élaboration

Il existe deux approches dans l'élaboration de nanomatériaux. Dans l'approche "bottom-up" typique, la matière est assemblée atome par atome pour former des particules ou des molécules intégrables dans des systèmes plus importants. Dans l'approche "top-down", à l'inverse on part, d'un matériau massif et on le réduit à l'échelle nanométrique.

Diverses techniques chimiques et physiques sont donc disponibles pour élaborer des nanoparticules. Ces différentes méthodes permettent d'obtenir des nanoparticules libres ou enrobées dans une matrice. Dans ce dernier cas, elles sont protégées de l'atmosphère extérieure (de l'oxydation dans le cas des métaux), et on évite leur agglomération en particules plus grosses.

II.4.1. Méthodes chimiques

Les méthodes chimiques permettent d'obtenir des particules avec une distribution de taille relativement étroite. Elles permettent d'obtenir des nanoparticules sous deux formes: soit libres, dispersées dans un liquide ou sous forme de poudre, soit enrobées dans une matrice solide.

A) Nanoparticules

A.1. Réduction de sels métalliques

Faraday a été le premier à synthétiser une dispersion aqueuse de particules colloïdales [51]. Pour cela, il a utilisé une solution aqueuse d'ions tétrachloroaurate $[AuCl_4]$, en présence d'ions citrate qui stabilisent les nanoparticules, obtenues par réduction du phosphore.

A.2. Réduction électrochimique

Reetz *et al.* [52] ont développé une voie de synthèse reposant sur une réduction électrochimique. Le métal à décomposer est placé à l'anode d'une cellule électrochimique. L'anode est oxydée, pour former des complexes métalliques, qui sont réduits à la cathode. L'électrolyte est un sel de tétraalkylammonium qui sert à la fois de sel de fond, et de stabilisant pour les particules formées. La taille des particules peut être ajustée, en contrôlant la densité de courant. Des nanoparticules de nickel de 2,2 et de 4,5 nm ont ainsi été synthétisées, ainsi que des nanoparticules de cobalt de 1,9 nm

A.3. Synthèse en micelles

Plusieurs équipes ont développé des méthodes de synthèse de nanoparticules à l'intérieur de micelles inverses ou de microémulsions. Venturini *et al.* [53] ont ainsi élaboré des nanoparticules monodisperses de fer, en réduisant du $FeCl_3$ dans des micelles inverses de chlorure de dodécyltrim-éthylammonium. La taille de ces nanoparticules peut varier de 1,4 à 15 nm en jouant sur la taille des micelles, sur le facteur de diffusion intermicellaire, qui dépend des interactions entre les phases, et sur le processus de réduction chimique. Lorsque les sels métalliques ont un point de fusion assez bas, il est possible de les chauffer au-dessus de leur point de fusion, et d'en faire une miniémulsion dans des solvants organiques. Le refroidissement au dessous de la température de fusion entraîne la cristallisation des particules. Des modifications chimiques ultérieures (oxydations ou réductions) permettent ensuite d'obtenir des nanoparticules d'oxyde métallique, ou de métal. Landfester *et al.* [54] ont ainsi synthétisé des nanoparticules de 50 à 100 nm de Fe_3O_4 , à partir de miniémulsion de $FeCl_3$, ainsi que de zircone, à partir de $ZrOCl_2$.

II.5. Décomposition de précurseurs organométalliques

L'utilisation de précurseurs organométalliques permet d'élaborer différents systèmes de nanoparticules. Le procédé repose sur la décomposition d'un composé organométallique, dans lequel le métal est généralement à bas degré d'oxydation, dans un solvant organique judicieusement choisi. Ceci permet d'éviter l'emploi de réducteurs chimiques puissants qui engendrent souvent des impuretés qui s'adsorbent à la surface des particules et sont difficiles à éliminer. La décomposition est réalisée par élimination des ligands de la sphère de coordination. Cette élimination se fait en général par chauffage. Dès 1966, Hess *et al.* [55] ont élaboré des nanoparticules de cobalt de 1 à 100 nm, par décomposition thermique de $Co_2(CO)_8$, en présence de polymères organiques. Le chauffage peut également se faire par ultrasons, ou par laser [56] [57]. Zhao *et al.* [58] ont synthétisé des particules de γ -Fe, par pyrolyse de $Fe(CO)_5$ sous faisceau laser cw CO_2 . L'élimination du ligand peut également se faire par décomposition chimique, ainsi Ould Ely [59] a élaboré des nanoparticules de cobalt de 2 nm, par décomposition du complexe $Co(\eta^3-C_8H_{13})(\eta^4-C_8H_{12})$ sous une pression de 3 bar de H_2 , à température ambiante, en présence de PVP, pour stabiliser la suspension colloïdale.

II.5.1. Nanoparticules enrobées

Afin d'éviter le contact avec l'atmosphère extérieure et d'éviter la coalescence en agrégats trop gros, il est également possible d'élaborer des particules incluses dans diverses matrices.

II.5.2. Synthèse in situ

Cette première méthode vise à introduire directement l'espèce lors de la synthèse de la matrice. La méthode sol-gel, largement exploitée depuis les années 70 consiste en une hydrolyse d'un alcoxyde métallique dans un alcool jouant le rôle de solvant. Les réactions de condensation qui se produisent entre les molécules d'alcoxyde hydrolysées conduisent à la formation d'un gel. Ensuite, ce gel va subir les étapes de vieillissement et de séchage au cours desquelles il se solidifie et s'appauvrit en liquide. La dernière étape consiste en un traitement thermique destiné à transformer le gel en silice dense. Des traitements thermiques ultérieurs sous H_2 permettent ensuite de réduire les ions métalliques. Lutz [60] a ainsi élaboré des gels de silice, dopés avec des ions Cu, Ni, Co et Fe, et qu'il a ensuite calcinés, puis réduits pour former des nanoparticules. La taille des particules peut être contrôlée en jouant sur la température de réduction, ainsi que sur la quantité de sel introduite dans la matrice.

II.5.3. Addition post synthèse

D'autres techniques consistent à introduire l'espèce après la synthèse de la matrice: soit par imprégnation des espèces métalliques sous forme de sels ou de complexes [61], soit par échange ionique. Cette dernière méthode consiste à substituer un ion métallique M_1 par un autre ion métallique M_2 . Pour cela, on procède par immersion du verre contenant M_1 dans une solution contenant M_2 et porté à une température spécifique. Zhang *et al.* [62] ont élaboré des particules de Fe, Co et Ni dans une zéolithe en échangeant les ions Na par des solutions aqueuses de $FeCl_2 \cdot 4 H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6 H_2O$ ou $NiCl_2 \cdot 6 H_2O$. Une autre méthode consiste à greffer des ligands bifonctionnels de complexes organométalliques, ou même des particules synthétisées auparavant. Ainsi, Braunstein *et al.* [63] ont ancré des particules colloïdales d'Au55, ainsi que des complexes de palladium à l'aide d'un ligand $(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OMe)_3$ à l'intérieur des pores d'une membrane d'alumine. Dans le cas des colloïdes d'or, les particules s'ancrent par passage de la solution à travers la membrane, tandis que dans le cas des complexes de palladium, l'ancrage est suivi d'un traitement thermique entre 373 et 973 K pour obtenir les nanoparticules.

II.6. Méthodes physiques

La méthode la plus simple consiste à broyer un matériau jusqu'à l'échelle nanométrique. Toutefois, cette méthode présente d'importantes limites car elle ne permet pas un contrôle précis des distributions de taille. Afin d'obtenir un meilleur contrôle de diverses caractéristiques, telles que la taille, il existe un certain nombre d'autres méthodes que nous allons brièvement décrire dans les prochaines sections. Certaines consistent à chauffer à très haute température un matériau de manière à ce que les atomes s'évaporent puis, à les refroidir pour qu'ils s'agglomèrent en particules. D'autres méthodes sont basées sur la pulvérisation d'un matériau cible, par exemple à l'aide d'un plasma (pulvérisation cathodique), ou d'un faisceau laser intense (ablation laser). Une dernière méthode consiste à utiliser les faisceaux énergétiques pour introduire l'espèce à précipiter dans un matériau.

II.6.1. Evaporation thermique

Cette méthode consiste à évaporer une cible métallique à l'aide d'une résistance chauffante, sous pression de gaz inerte. Dans les années 80, Sattler *et al.* [64] furent les premiers à mettre au point cette méthode pour élaborer de agrégats d'antimoine, de bismuth et plomb de taille contrôlée.

II.6.2. Ablation laser

L'ablation laser consiste à focaliser un faisceau laser de haute énergie sur une cible dans le but de vaporiser une partie de cette cible pour ensuite condenser les particules obtenues sur un substrat. La croissance des nanocristaux par condensation des espèces émises par la cible se produit alors dans une phase gazeuse dans une gamme de pression bien définie (0,5 à 100 mbar). La taille de ces nanoparticules dépend de la nature du gaz porteur, de sa pression et de l'intensité des impulsions laser. Smith et Turner furent les premiers en 1965 à utiliser cette technique pour réaliser des couches minces de différents matériaux (As_2S_3 , CdTe, PbTe, Se, Te...) à l'aide d'un laser impulsionnel à rubis ($\lambda=694$ nm) [65]. Depuis, un certain nombre de particules de 2 à 6 nm de fer, de nickel, ou de cobalt ont pu être obtenues de cette manière [66].

II.6.3. Décharge électrique

Cette méthode consiste à créer un arc électrique par passage d'un courant de haute intensité entre deux électrodes dont l'anode est constituée du métal à évaporer. Un jet

d'hélium sous haute pression, synchronisé avec la décharge électrique permet de thermaliser et de déposer les agrégats sur les parois internes de la chambre d'évaporation. La taille de ces agrégats peut être modifiée en contrôlant la vitesse du jet d'hélium [67]. Il est possible de changer la composition chimique des nanoparticules en modifiant la nature de l'électrode à évaporer. Ainsi, il est possible d'enrober les nanoparticules par du carbone amorphe ou graphitique en utilisant une anode de graphite creuse contenant le métal à évaporer [68,69]. Il y a alors co-évaporation du métal et du carbone sous l'influence de l'arc électrique, et cette méthode fait apparaître des nanotubes, ou des structures fullerènes.

II.6.4. Pulvérisation cathodique (sputtering)

Cette technique est basée sur l'ionisation d'un gaz (le plasma) sous faible pression, les ions formant ce gaz sont accélérés sous l'action d'un champ électrique et vont percuter une cible constituée du matériau que l'on souhaite déposer. Ces ions assez lourds et énergétiques arrachent des atomes à la cible qui vont alors se condenser sur un substrat. Le substrat utilisé peut présenter une maille cristallographique proche du composé à déposer afin de permettre un dépôt épitaxial. Le substrat est maintenu à une certaine température T qui détermine la vitesse de mobilité des atomes sur la surface et contrôle donc leur arrangement. Il est également important de noter que lorsque l'on souhaite réaliser des dépôts par pulvérisation cathodique il est nécessaire de bien définir la distance cible-substrat qui régit l'énergie des atomes qui se déposent. Différentes techniques permettent de protéger les particules de l'oxydation et de contrôler leur croissance, comme par exemple l'élaboration par sputtering dans du pentane, en présence d'acide oléique [70], ou encore dans une matrice solide, par coévaporation des deux composés, dans la mesure où ils sont non miscibles [71].

II.6.5. Implantation ionique

Enfin, parmi les méthodes physiques, l'implantation ionique est devenue une méthode puissante et largement utilisée pour élaborer des nanoparticules enterrées dans une matrice. C'est cette technique que nous avons utilisée dans le cadre de ce travail pour synthétiser les couches enterrées dans du silicium monocristallin. Avant d'exposer les méthodes de caractérisation des couches déposées, nous décrivons brièvement l'implanteur qui nous a servi à produire le faisceau d'ions, ensuite nous donnons une description de deux phénomènes qui modifient la répartition énergétique d'un faisceau d'ions lors de son trajet dans la matière.

II.7. Principe des implanteurs ioniques

Le principe de fonctionnement d'un implanteur ionique est schématisé sur la figure II.4. Les ions sont créés dans la source à partir de composés gazeux ou d'éléments métalliques vaporisés ou pulvérisés. La figure II.6 schématise le principe d'une source d'ions de type Freeman. Les éléments à implanter sont introduits dans la chambre d'ionisation sous forme de composés gazeux. Dans le cas des espèces métalliques, les composés peuvent être obtenus par chloruration : le passage du gaz réactif (Cl_2) sur des températures élevées atteintes dans la chambre, des composés volatils, qui sont ensuite dissociés et ionisés au niveau du filament. Le faisceau d'ions est extrait de la source, focalisé puis accéléré à une énergie intermédiaire (10 à 40 keV). Il passe ensuite dans un aimant qui assure un tri des ions suivant leur masse et permet de sélectionner l'espèce désirée qui subit l'accélération finale.

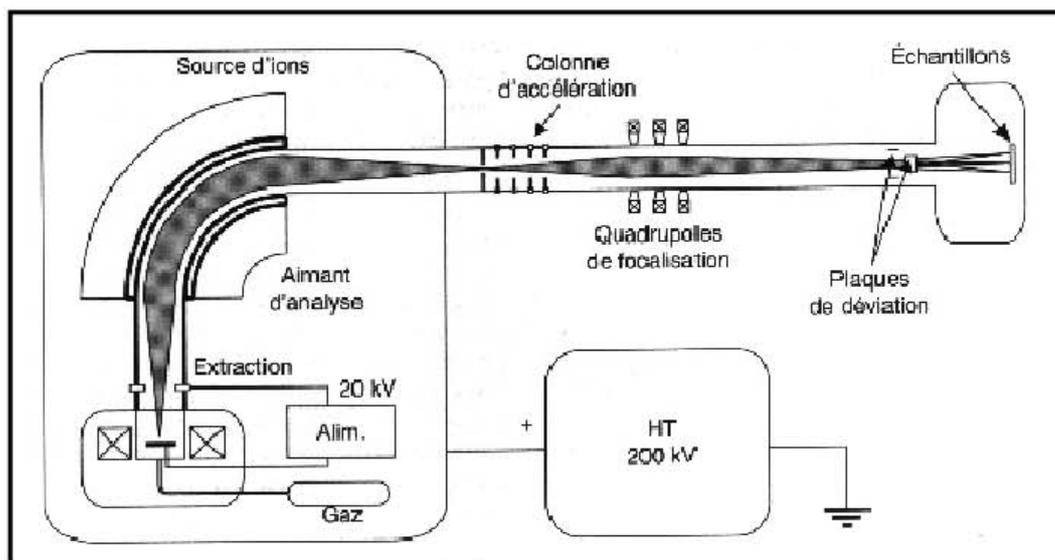


Figure II.1 : Schéma d'un implanteur avec séparateur de masses

L'accélération finale se situe entre 10 et 400 keV pour les équipements d'implantation classiques. Le faisceau est ensuite balayé sur la surface du matériau du matériau soit électrostatiquement, soit mécaniquement par balayage par déplacement du porte-échantillon, de manière à assurer un traitement uniforme. Les pièces à traiter sont généralement fixées sur des montages refroidis pour évacuer l'énergie thermique apportée par le faisceau d'ions.

L'implantation est effectuée sous des vides de l'ordre de 10^{-4} Pa. Les courants de faisceau délivrés varient de quelques microampères à quelques milliampères.

II.7.1. Principe de l'implantation ionique

L'implantation ionique est un procédé qui consiste à bombarder un matériau avec des ions accélérés à une certaine énergie comprise entre quelques kiloélectronvolts et quelques mégaélectronvolts. Les ions accélérés sont projetés sur une cible dont la température peut être contrôlée. Une forte fluence d'implantation permet de créer un état de sursaturation et de provoquer la nucléation de particules dans une région proche de la surface. L'implantation ionique présente un attrait particulier car elle permet de contrôler divers paramètres avec précision

la *profondeur moyenne* de l'espèce implantée par rapport à la surface en ajustant l'énergie d'accélération des ions,

la *quantité de l'espèce introduite* en agissant sur le courant ionique et la durée d'exposition au faisceau,

le *profil de l'espèce implantée* en effectuant des implantations multiples à différentes énergies.

Un autre de ses avantages majeurs réside dans le fait que les précipités formés sont enterrés dans la matrice, et ainsi protégés de l'environnement extérieur.

II.7.2. Ralentissement et arrêt des ions dans un matériau

Lorsqu'un ion énergétique frappe une cible, divers mécanismes de perte d'énergie peuvent se produire: le transfert de la quantité de mouvement aux atomes de la cible (par chocs élastiques), l'excitation/ionisation des atomes de la cible (par chocs élastiques), l'émission de photons (Bremsstrahlung, qui n'est significatif qu'aux vitesses relativistes), ainsi que diverses réactions nucléaires. Lorsque cet ion incident pénètre dans la matière, il subit de nombreuses interactions avec les atomes de la cible, et perd ainsi graduellement son énergie dans la matrice jusqu'à son arrêt à une certaine profondeur. Pour définir la perte d'énergie moyenne au cours de ces différentes collisions, on est amené à considérer deux types de dépôt d'énergie:

une perte d'énergie électronique, caractérisée par un pouvoir d'arrêt électronique $\left[\frac{dE}{dx}\right]_{el}$ qui résulte des collisions inélastiques entre la particule incidente et les électrons du matériau cible. L'ion incident peut transférer son énergie aux électrons de l'atome cible de deux manières: soit par excitation en provoquant des sauts de couches, soit par ionisation en

éjectant des électrons si l'énergie transférée aux électrons périphériques devient supérieure à leur énergie de liaison;

une perte d'énergie nucléaire, caractérisée par un pouvoir d'arrêt nucléaire $\left[\frac{dE}{dX}\right]_{nuc}$, qui provient des chocs élastiques entre la particule incidente et les atomes de la cible.

Ce type de collisions peut induire des déplacements d'atomes dans le matériau cible.

Le pouvoir d'arrêt total subi par la particule incidente est alors donné par:

$$\frac{dE}{dX} = \left[\frac{dE}{dX}\right]_{el} + \left[\frac{dE}{dX}\right]_{nuc}$$

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

$$E(x) = E_0 - \int_0^x \left(\frac{dE}{dX}\right) dx$$

où E_0 représente l'énergie initiale de la particule incidente.

Chacun de ces deux types d'interactions est prédominant dans un domaine bien particulier dépendant des valeurs de l'énergie de l'ion incident et de sa masse atomique. La figure II.5 donne la forme générale du pouvoir d'arrêt en fonction de l'énergie de l'ion incident. Cette courbe permet de définir trois zones :

zone I (basse énergie, de l'ordre du keV): dans cette région, le ralentissement nucléaire joue un rôle important. Sa contribution est d'autant plus importante que l'ion est lourd. Le pouvoir d'arrêt électronique est sensiblement proportionnel à la vitesse de l'ion, c'est-à-dire à la racine carrée de l'énergie incidente. Les modifications engendrées par ces collisions nucléaires dépendent fortement des propriétés de diffusion de l'espèce implantée, et de leurs probabilités de s'agglomérer.

zone II (énergies intermédiaires): cette région est dominée par le ralentissement électronique. Le pouvoir d'arrêt passe par un maximum, puis au-delà de cette valeur, la probabilité pour que l'atome incident soit complètement ionisé devient importante, et les collisions électroniques deviennent moins nombreuses. Dans ce domaine, les modifications résultant de ces collisions inélastiques sont principalement déterminées par l'efficacité et la rapidité avec lesquelles l'énergie est transférée des électrons au réseau atomique de la cible.

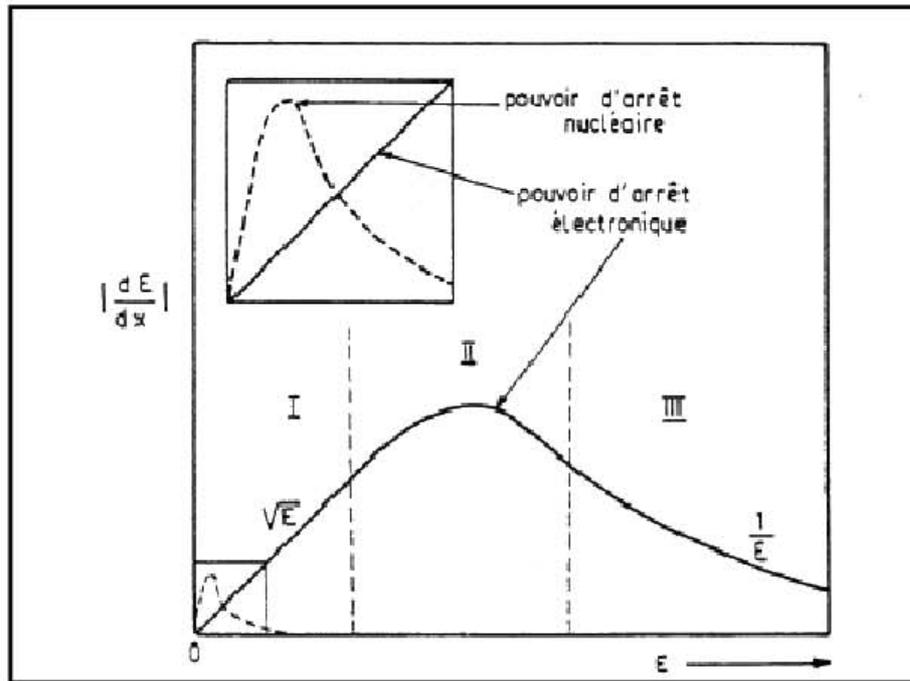


Figure II. 5 : Pouvoir d'arrêt en fonction de l'énergie de l'ion incident.

zone III (hautes énergies): dans cette zone, dite de Bethe-Bloch, le pouvoir d'arrêt décroît $\frac{1}{E}$ en mesure que l'énergie augmente. Perte d'énergie électronique (Collisions inélastiques) lors des interactions électroniques inélastiques, l'énergie cinétique totale des particules n'est pas conservée du fait des processus d'excitation et/ou d'ionisation. Les mécanismes entrant en jeu dans le ralentissement de l'ion incident vont dépendre de sa vitesse. On se trouve dans le cas où la vitesse de la particule est beaucoup plus élevée que celles des électrons orbitaux des atomes de la cible. Dans le cas des collisions à haute énergie, l'interaction ion-électron peut être décrite par un potentiel purement coulombien. Lorsqu'un projectile rapide d'énergie E , de masse M_1 et de numéro atomique Z_1 passe à proximité d'un atome cible de masse M_2 et de numéro atomique Z_2 , le projectile est dévié d'un angle Φ par effet coulombien entre la particule incidente et les électrons de la cible.

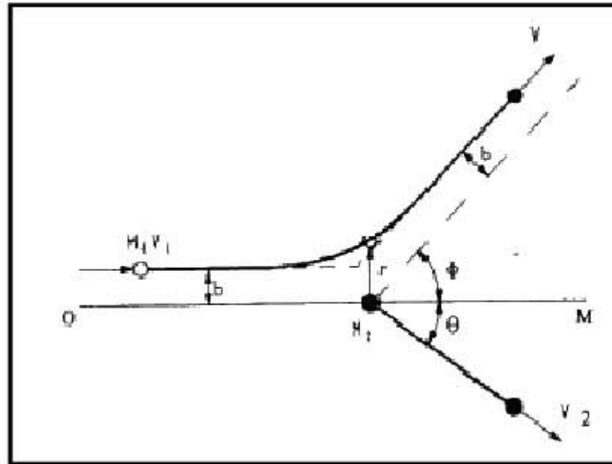


Figure II.6: Schéma de l'interaction coulombienne entre deux d'impact b .

Dans l'approche de la diffusion coulombienne, l'expression reliant le paramètre d'impact b à l'angle de diffusion est donnée par:

$$b = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E} \cot \frac{\phi}{2}$$

L'énergie transférée au cours du choc s'exprime par:

$$T = T_{max} \sin^2 \frac{\phi}{2},$$

$$T = \frac{T_{max}}{1 + \left(\frac{2p}{d}\right)^2}$$

A l'aide de la section efficace différentielle $d\sigma = 2\pi p dp$, on peut exprimer la perte d'énergie due à l'interaction :

$$\frac{dE}{dx} = N \int T d\sigma(T) = T_{max} 2\pi N \int_{p_{min}}^{p_{max}} \frac{p dp}{1 + \left(\frac{2p}{d}\right)^2} = T_{max} \left(\frac{d}{2}\right)^2 \pi N \int_{T_{min}}^{T_{max}} \frac{dT}{T}$$

Le pouvoir d'arrêt électronique est alors définie par:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{elec} = 2\pi N \frac{Z_1^2 e^4}{m_0 v_1^2} \ln \frac{T_{max}}{T_{min}} = 2\pi N \frac{Z_1^2 e^4}{m_0 v_1^2} \ln \left(1 + 4 \frac{b_{max}^2}{d^2}\right),$$

où N est la densité électronique de la cible.

Une expression plus complète du pouvoir d'arrêt des ions à haute vitesse peut être obtenue à partir de la relation de Bethe et Bloch :

$$\frac{dE}{dx} = 4\pi N \frac{Z_1^2 Z_2 e^4}{m_0 v^2} \ln \left(\frac{2m_0 v^2}{I}\right),$$

où I est le potentiel moyen d'excitation et d'ionisation. La perte d'énergie varie donc en v^{-3} , c'est-à-dire en E^{-1} .

Lorsque la vitesse de l'ion incident diminue et devient du même ordre de grandeur que celle des électrons de la cible, il échange des charges avec les atomes de la cible. Le terme Z_1 n'est alors plus adapté et il est remplacé par une charge effective Z_1^* dépendante de la vitesse, dont une expression est donnée par Northcliffe:

$$Z_1^* = Z_1 \left[1 - \exp\left(-\frac{V_1}{V_0 Z_1^{2/3}}\right) \right]^{1/2}$$

où V_0 est la vitesse de Bohr ($V_0 = 2,2 \cdot 10^6$ m/s).

Dans le domaine des plus basses vitesses, le pouvoir d'arrêt devient proportionnel à la vitesse de l'ion.

Perte d'énergie nucléaire (Collisions élastiques) Les collisions élastiques des ions incidents avec les noyaux atomiques sont traitées dans le cadre de la mécanique classique. Le

processus est décrit par un potentiel coulombien écranté $V(r)$ représentant l'interaction des deux charges z_1e et z_2e séparées par un nuage électronique défini par la fonction d'écran

$$\phi\left[\frac{r}{a}\right] < 1$$

$$V(r) = \frac{z_1 z_2 e^2}{r} \phi\left(\frac{r}{a}\right)$$

où a est le rayon d'écran défini par:

$$a = \frac{0.8853 a_0}{(z_1^{2/3} + z_2^{2/3})^{1/2}}$$

où a_0 est le rayon de Bohr.

L'énergie T cédée par l'ion incident au cours d'une collision est donnée par:

$$T = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E \sin^2 \frac{\Phi}{2}$$

où M_1 et M_2 sont respectivement les masses de l'ion incident et de l'atome cible. E est l'énergie et Φ l'angle de déviation dans le système du centre de masse.

L'angle de diffusion est lié au paramètre d'impact par la relation suivante:

$$\Phi = \pi - 2b \int_d^{\infty} \frac{dr}{r^2 \sqrt{1 - \frac{V(r)}{E_c} - \frac{b^2}{r^2}}}$$

où E_c est l'énergie dans le système du centre de masse $E_c = \frac{M_2}{M_1 + M_2} E$, et d est la distance d'approche minimale entre les deux partenaires de la collision. Finalement, en intégrant sur le paramètre d'impact, on obtient:

$$\left(\frac{dE}{dX}\right)_{nuc} = N \int_0^{b_{max}} T^2 \pi b db$$

où b_{\max} est un paramètre difficile à définir, de l'ordre des distances interatomiques. Pour intégrer cette équation, Lindhard, Scharff et Schiott [73] ont introduit des variables réduites, ϵ et ρ respectivement proportionnelles à l'énergie E et au parcours R de l'ion

$$\epsilon = \left[\frac{4\pi\epsilon_0 a}{Z_1 Z_2 e^2} \left(\frac{M_1}{M_1 + M_2} \right) \right] E, \text{ et } \rho = N\pi\alpha^2 \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} R,$$

où N est la densité atomique de la cible. En utilisant ce formalisme, le pouvoir d'arrêt réduit est relié au pouvoir d'arrêt réel par

$$\frac{d\epsilon}{d\rho} = \frac{\epsilon}{\pi\alpha^2 \gamma E} \frac{dE}{dx} \quad \text{avec } \gamma = \frac{4M_1}{(M_1 + M_2)^2}$$

Dans le domaine traditionnel de l'implantation ($\epsilon < 30$), le pouvoir d'arrêt nucléaire prend la forme analytique universelle suivante :

$$\left(\frac{d\epsilon}{d\rho} \right)_{nuc} = \frac{N \ln(1 + 1.21\epsilon)}{2(\epsilon + 0.0065\epsilon^{0.154} + 0.242\epsilon^{1/2})}$$

Le pouvoir d'arrêt nucléaire domine à très faible vitesse. A des énergies plus élevées, le pouvoir d'arrêt électronique prend de plus en plus d'importance et, toujours dans la gamme de l'implantation, sa valeur est proportionnelle à la vitesse

$$\left(\frac{d\epsilon}{d\rho} \right)_{elec} = k\epsilon^{1/2},$$

Le pouvoir d'arrêt nucléaire est maximum à $\epsilon \approx 0,35$, ce qui correspond à 50 keV de cobalt, et 180 keV d'iode dans le silicium. Le pouvoir d'arrêt électronique, quant à lui, devient dominant à 550 keV de cobalt, et à 2 MeV d'iode toujours dans le silicium.

II.7.3. Distribution en profondeur des ions implantés

La distance R totale parcourue par un ion dans un matériau est définie à partir des pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique par la relation suivante

$$R = \int_0^{R_p} dr = \int_0^{R_p} \frac{dE}{\left(\frac{dE}{dx}\right)_{el} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{nuc}}$$

Chaque ion suit une trajectoire bien particulière dans le matériau, dépendant des diverses collisions qu'il va subir avec les atomes de la cible. Il est toutefois plus pratique de définir R_p , parcours moyen projeté (Fig II.7 :), représentant la projection de R sur la direction perpendiculaire à la surface du matériau implanté. C'est à cette profondeur R_p que la concentration d'atomes implantés est maximale. Les atomes se répartissent statistiquement autour de cette profondeur, et la largeur de cette répartition est notée ΔR_p

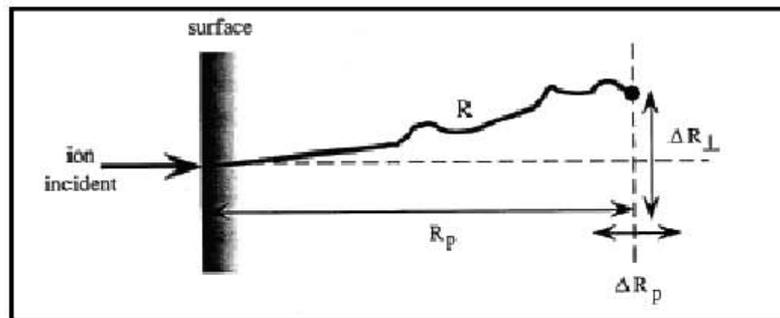


Figure II.7 : Parcours R et parcours projeté R_p des ions dans la matière.

On définit $n(x)$ la distribution en profondeur de tous les ions.

$$m_i = \frac{1}{\Phi} \int_{-\infty}^{+\infty} (x - R_p)^i n(x) dx:$$

le parcours moyen projeté:

$$R_p = \frac{1}{\Phi} \int x n(x) dx$$

où Φ est la fluence implantée, (ions cm^{-2})

la déviation standard :

$$\sigma_p = \sqrt{\frac{m_2}{\Phi}}$$

l'asymétrie (ou skewness) de la distribution :

$$\gamma = \frac{m_3}{\sigma_p^3}$$

et le kurtosis:

$$\beta = \frac{m_4}{\sigma_p^4}$$

qui mesure l'écrasement du pic, Cette fonction de distribution peut être décrite simplement par une *distribution de Gauss* définie par:

$$n(x) = n_0 \exp \left[\frac{-(x-R_p)^2}{2\Delta R_p^2} \right]$$

où est la concentration d'atomes au maximum de la distribution. Une information importante est la fluence Φ , que l'on obtient en intégrant l'expression précédente, et qui permet de définir n_0 tel que:

$$n_0 = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p}$$

II.7.4. Elévation de la température de la cible

Lorsqu'un ion pénètre dans la matière, des échanges thermiques, dus aux excitations électroniques et aux chocs nucléaires, ont lieu pendant des durées très courtes. Le long du parcours des ions, il peut donc exister localement des zones avec une température plus élevée durant des temps très courts. La température globale du matériau irradié n'a de sens qu'en dehors de ces micro-zones chauffées, et elle correspond à la température moyenne d'équilibre du matériau

II.7.5. Pulvérisation de la surface bombardée

Lors d'un bombardement, les ions incidents peuvent donc transférer de l'énergie aux atomes de la cible par collisions nucléaires. Ces atomes vont pouvoir se déplacer, et

provoquer à leur tour le déplacement d'autres atomes. Parmi ces atomes, un certain nombre va approcher la surface et avoir assez d'énergie pour être éjecté de la surface du matériau. Ce phénomène a été mis en évidence pour la première fois au milieu du XIXème siècle [74]. Cependant, ce n'est que bien plus tard que la communauté scientifique s'est intéressée à la compréhension de ce phénomène avec les travaux de Sigmund [75].

On définit le rendement de pulvérisation Y comme le nombre moyen d'atomes éjectés par particule incidente:

$$Y = \frac{\text{nombre moyen d'atomes éjectés}}{\text{nombre de particules incidentes}}$$

Son calcul se décompose en quatre étapes:

- détermination de l'énergie déposée lors du premier choc ion/atome,
- détermination du nombre d'atomes mis en mouvement dans la cascade,
- détermination du nombre d'atomes reculant vers la surface,
- détermination du nombre d'atomes de surface ayant acquis assez d'énergie pour dépasser l'énergie de liaison et être éjectés de la surface.

Lors d'un bombardement avec des ions d'énergie E_0 et avec une direction perpendiculaire à la surface, Sigmund [75] a montré que ce rendement de pulvérisation prend la forme:

$$Y_0(E_1) = C(M_1, M_2, Z_1, Z_2) \cdot S_{nuc}(E_0),$$

où $C(M_1, M_2, Z_1, Z_2)$ dépend du couple ion incident/cible, et $S_{nuc}(E_0)$ est la perte d'énergie par chocs nucléaires. Il a également mis en évidence une dépendance du taux de pulvérisation avec l'angle d'incidence θ des ions primaires:

$$Y_0 = \frac{Y_0}{(\cos\theta)^n}$$

Où n dépend du rapport $\frac{M_1}{M_2}$

Les particules éjectées peuvent être de nature très diverse: des atomes ionisés, des

atomes neutres (80 – 95 %), des atomes excités (< 1 %), des agrégats (5 – 20 %) [76]. Néanmoins, les atomes neutres de basse énergie représentent la fraction majoritaire de particules éjectées [77]. Dans le cas d'une irradiation avec des ions lourds d'une cible d'oxyde d'euporium, Eu_2O_3 , Wien *et al.* [78] ont observé que moins d'1% des atomes d'Eu pulvérisés sont ionisés. Enfin, Thompson [79] a montré la dépendance du taux de pulvérisation avec la température de la cible dans le cas des métaux en réalisant des implantations d'ions Xe^+ de 45 keV à des températures variant de 73 à 1273 K. Le taux de sputtering augmente significativement à mesure que la température approche la température de fusion du matériau.

II.7.6. Combinaisons Ion/Substrat

En plus des effets liés aux paramètres d'implantation, chaque combinaison ion/matrice présente ses propres caractéristiques. La grande souplesse d'utilisation de l'implantation ionique a permis d'explorer un nombre important de combinaisons ion/matrice. De nombreuses matrices, amorphes ou cristallines (silice, alumine, silicium ou germanium), ont servi de matrices hôtes à l'implantation ionique. Les matrices amorphes présentent l'intérêt d'obtenir des systèmes ayant une distribution homogène. Cependant, en micro-électronique, par exemple, les matériaux-cibles utilisés sont monocristallins. Lorsque la direction du faisceau coïncide avec l'axe des canaux, l'ion incident va s'implanter à une profondeur plus importante dans le cristal: on parle alors de canalisation. L'implantation dans un matériau cristallin génère des particules généralement alignées cristallographiquement avec le substrat.

II.7.7. Formation de particules lors de l'implantation

Le principe de l'implantation ionique consiste à sursaturer la matrice hôte avec des atomes de l'espèce que l'on veut faire précipiter. Sous certaines conditions de composition et de température, la précipitation de l'espèce peut avoir lieu, et se décompose en trois étapes:

- la *germination*: les atomes de soluté sont incorporés dans la matrice hôte. Lorsque leur concentration dépasse une certaine concentration critique, la germination est induite soit par les fluctuations thermiques (lors de recuits thermiques, par exemple), soit par les défauts de structure ou les impuretés présentes au sein de la matrice (induits lors d'une irradiation, par exemple) :
- la *croissance*: lorsque la saturation en atomes de soluté n'est plus suffisante pour provoquer la germination, les atomes présents vont alors être impliqués dans la croissance:

- le *mûrissement d'Ostwald*: lorsqu'il n'y a plus de soluté dans le milieu, s'engage alors une compétition entre précipités, et on observe le mûrissement des plus gros au détriment des plus petits.

II.8. 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 [80]. 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.8 : illustre un exemple d'une simulation par TRIM la distribution des ions de Fe implantés dans un substrat de (Si) avec une énergie de (195 KeV).

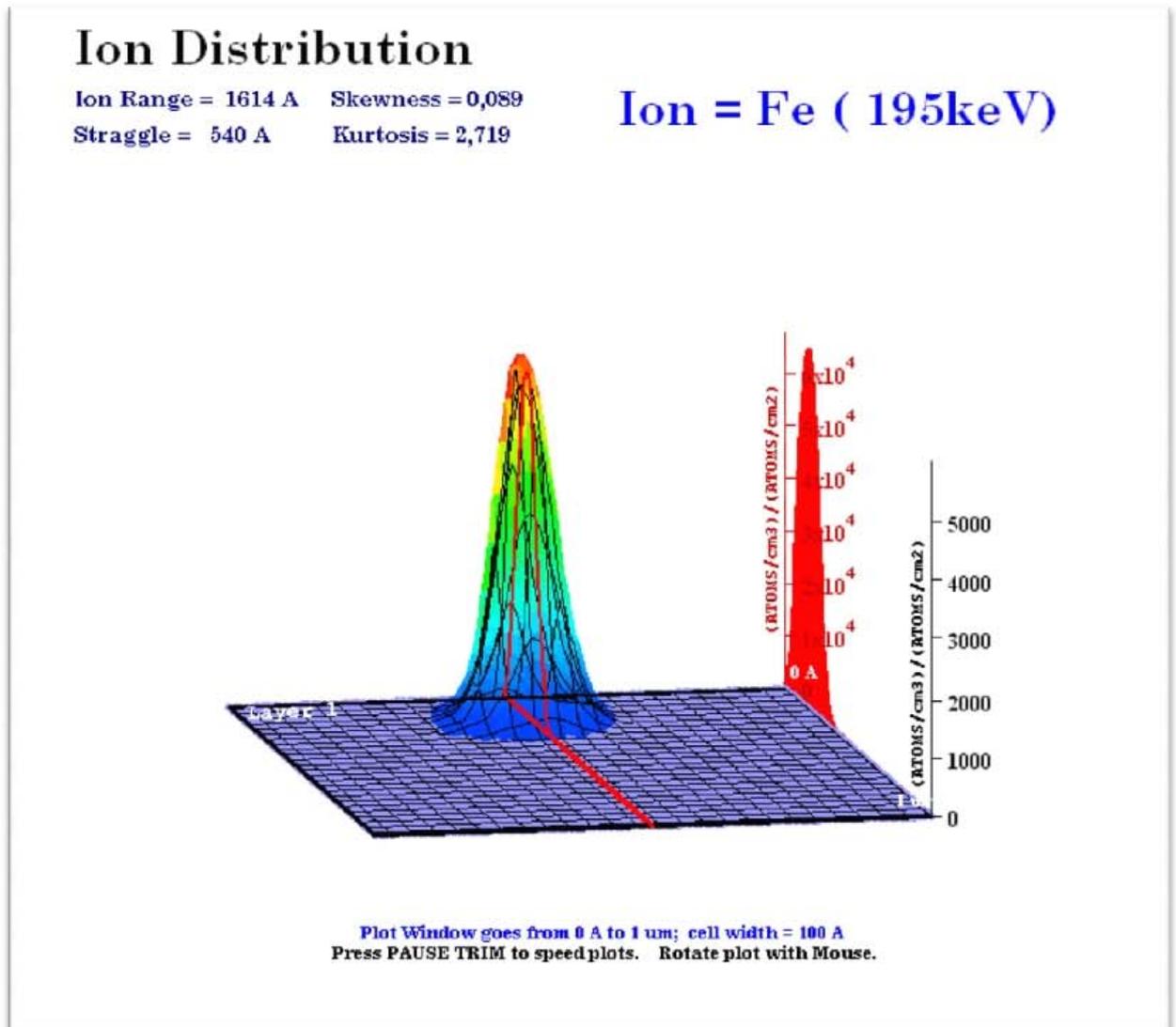


Figure II.8 : Distribution (3D) des ions de Fe implantés dans Si avec une énergie de 195 keV.

II.9. 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.9) 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 .

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.

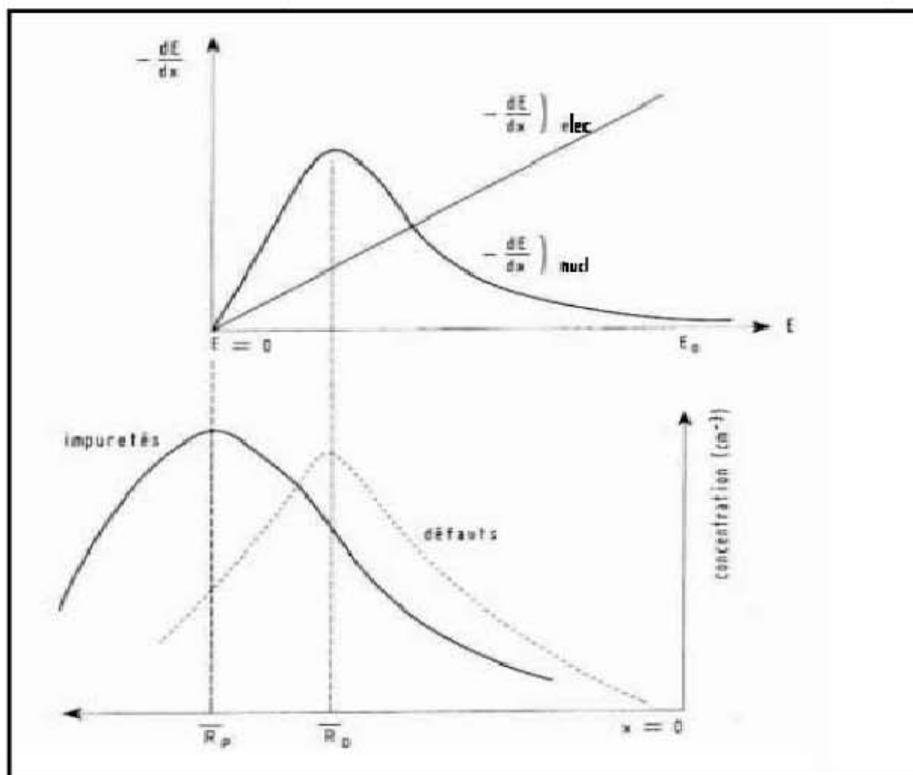


Figure II.9 : Localisation en profondeur des défauts et des impuretés implantés.

II.10. Angles d'implantation et effet de canalisation

On peut définir l'angle d'implantation nécessaire pour paramétrer le faisceau ionique par rapport au réseau cristallin. Il s'agit du tilt. Le tilt χ est l'angle entre le faisceau d'ions et la normale à la surface du matériau cible. L'angle est généralement choisi 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.11. 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.

III. Les Techniques d'analyse

Les expériences réalisées dans ce travail avaient pour but d'étudier, les effets de recuit thermique sur les échantillons Fe/Si(111) avec différentes températures, les procédures expérimentales mises en œuvre comportent un nombre d'étapes qui dépend de l'étude réalisée. Les expériences réalisées pour l'étude des effets de recuit thermique se composent de deux étapes, la première de ces étapes consiste à nettoyer les substrats de silicium avec des produits chimiques et ensuite l'implantation de fer dans les substrats de silicium à une température 500° C après ces échantillons ont été suivies avec des recuits thermiques dans l'atmosphère N_2 à 750°C, 850°C, 900°C et 1000°C pendant 90 min. La caractérisation physico-chimique des échantillons recuits sont ensuite analysés dans la deuxième étape par les techniques suivantes : spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) et de la diffraction des rayons X (DRX) et la méthode de quatre points pour les mesures de la résistivité. Il est donc nécessaire et intéressant de présenter succinctement les principes de base de ces techniques.

- RBS.
- DRX
- Méthode de quatre points

III.1. La diffusion élastique de particules chargées (RBS: Rutherford Backscattering Spectroscopy)

La technique RBS consiste à analyser en énergie des particules rétrodiffusées suite à leurs interactions élastiques avec les atomes de l'échantillon. Dans cette technique de spectroscopie, il faut tenir compte de trois concepts physiques :

Le transfert d'énergie d'une particule incidente vers un noyau cible dans une collision élastique à deux corps qui nous amène au concept du facteur cinématique et à la capacité de différencier les masses cibles. Ce phénomène est la base de la technique RBS. La probabilité de rétrodiffusion. On va introduire le concept de la section efficace de diffusion, ce qui permet une analyse quantitative de la composition atomique. Le concept du pouvoir d'arrêt et de l'étalement en énergie « Straggling ».

La méthode d'analyse RBS recèle de nombreuses applications: elle permet notamment de déterminer les profils de concentrations dans des matrices composées d'éléments légers, de caractériser les couches minces et les systèmes multicouches et de déterminer la stoechiométrie des matériaux.

III.1.1. 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 (III.1)

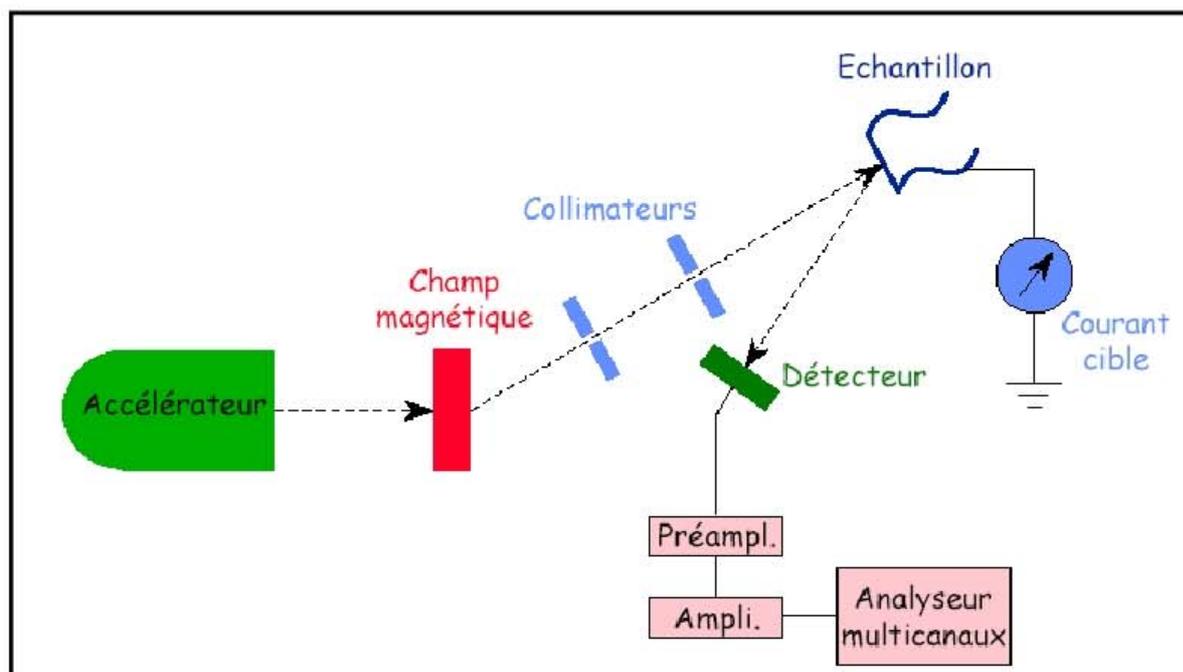


Figure III.1 : Schéma du dispositif expérimental RBS

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.

III.1.2. Principe de la méthode

Cette méthode d'analyse repose sur trois éléments essentiels:

III.1.2.1. Facteur cinématique

Soit une particule de masse M_1 , de vitesse V_0 et d'énergie E_0 , et une particule de masse M_2 considérée au repos dans le référentiel du laboratoire. L'interaction peut être décrite comme une collision élastique entre deux corps isolés si :

l'énergie E_0 de la particule incidente est supérieure à l'énergie de liaison de l'atome cible dans le réseau (10 eV) :

l'énergie E_0 est suffisamment faible pour négliger la probabilité d'interaction nucléaire entre les deux noyaux (< 1 MeV pour des protons ou < 3 MeV pour des α).

Les forces coulombiennes étant conservatives on peut exprimer le principe de conservation de l'impulsion et de la quantité de mouvement.

$$\frac{1}{2}M_1V_0^2 = \frac{1}{2}M_1V_1^2 + \frac{1}{2}M_2V_2^2 \quad (\text{III } 1)$$

$$M_1V_0 = M_1V_1\cos\theta + M_2\cos\varphi \text{ et } 0 = M_1V_1\sin\theta - M_2\sin\varphi \quad (\text{III } 2)$$

avec V_1 vitesse de la particule de Masse M_1 après la collision, θ et φ les angles formés par les directions respectivement des particules M_1 et M_2 après la collision la direction de la particule M_1 avant la collision (projection des grandeurs vectorielles).

Si $M_1 \leq M_2$ on peut définir le *facteur cinématique* K qui est égal au rapport de l'énergie du projectile avant et après la collision sous la forme :

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right]^2 \quad (\text{III } 3)$$

Cette dernière équation explique comment, par la mesure à un angle θ connu de l'énergie E_1 des particules renvoyées par la cible, connaissant les caractéristiques M_1 et E_0 du faisceau

incident, on peut identifier la masse M_2 des atomes composant la cible. Considérons à présent une cible composée de plusieurs atome voir le tableau 1, pour chacun des atomes on peut calculer un facteur cinématique et donc calculer à partir de l'équation (III 1) la différence en énergie ΔE_1 en fonction de la différence des masses ΔM_2 .

$$\Delta E_1 = E_0 \frac{dK}{dM_2} \Delta M_2 \quad (\text{III } 4)$$

Cette relation montre que l'on peut identifier les atomes de la cible si et seulement si la différence d'énergie ΔE_1 est suffisamment grande c'est-à-dire si $\frac{dK}{dM_2}$ est suffisamment grand. Or la relation (III1) montre que pour M_1 et θ fixé dK/dM_2 diminue avec M_2 ce qui implique qu'il sera plus difficile de différencier les éléments lourds entre eux, que les éléments légers. D'autre part si on suppose $M_2 \gg M_1$ et $\theta = \pi - \delta$ avec δ petit on peut simplifier l'équation (II 3) de la façon suivante :

$$\Delta E_1 = E_0 (4 - \delta^2) \frac{M_1}{M_2} \Delta M_2 \quad (\text{III } 5)$$

La relation III 4 démontre que la sélectivité (capacité à différencier les masses) augmente avec la masse du projectile, ce qui explique pourquoi les particules α sont souvent préférées pour les expériences de RBS. On montre également que la résolution en masse augmente si δ est petit ce qui explique pourquoi les expériences sont souvent effectuées à des angles proches de 180° .

ATOMIC MASS M_2 (amu)	SCATTERING ANGLE θ									
	180°	170°	160°	150°	140°	130°	120°	110°	100°	90°
6	0.0199	0.0407	0.0433	0.0479	0.0534	0.0668	0.0838	0.1092	0.1465	0.1947
7	0.0742	0.0795	0.0796	0.0868	0.0960	0.1143	0.1375	0.1699	0.2140	0.2724
8	0.1109	0.1126	0.1179	0.1271	0.1411	0.1610	0.1863	0.2249	0.2724	0.3330
9	0.1477	0.1497	0.1559	0.1667	0.1827	0.2051	0.2351	0.2741	0.3235	0.3843
10	0.1834	0.1857	0.1924	0.2044	0.2220	0.2460	0.2777	0.3180	0.3681	0.4283
11	0.2175	0.2200	0.2273	0.2400	0.2584	0.2827	0.3144	0.3532	0.4007	0.4644
12	0.2498	0.2523	0.2600	0.2733	0.2923	0.3183	0.3513	0.3926	0.4420	0.4994
13	0.2909	0.2927	0.2997	0.3143	0.3339	0.3591	0.3934	0.4243	0.4730	0.5292
14	0.3084	0.3111	0.3192	0.3332	0.3530	0.3793	0.4125	0.4530	0.5007	0.5553
15	0.3349	0.3377	0.3459	0.3599	0.3798	0.4062	0.4391	0.4790	0.5257	0.5787
16	0.3598	0.3625	0.3708	0.3848	0.4047	0.4310	0.4638	0.5027	0.5483	0.5998
17	0.3830	0.3857	0.3940	0.4080	0.4279	0.4538	0.4866	0.5244	0.5685	0.6188
18	0.4047	0.4075	0.4157	0.4294	0.4493	0.4750	0.5067	0.5444	0.5877	0.6362
19	0.4251	0.4278	0.4360	0.4498	0.4693	0.4947	0.5254	0.5627	0.6050	0.6520
20	0.4442	0.4469	0.4551	0.4687	0.4880	0.5129	0.5433	0.5794	0.6209	0.6665
21	0.4622	0.4648	0.4729	0.4864	0.5055	0.5300	0.5600	0.5953	0.6365	0.6798
22	0.4791	0.4817	0.4897	0.5030	0.5218	0.5459	0.5754	0.6099	0.6491	0.6911
23	0.4950	0.4976	0.5055	0.5184	0.5371	0.5608	0.5897	0.6235	0.6617	0.7033
24	0.5100	0.5126	0.5203	0.5333	0.5519	0.5748	0.6031	0.6361	0.6734	0.7141
25	0.5242	0.5267	0.5344	0.5472	0.5650	0.5879	0.6157	0.6480	0.6844	0.7240
26	0.5376	0.5401	0.5474	0.5602	0.5778	0.6003	0.6275	0.6591	0.6946	0.7332
27	0.5503	0.5527	0.5602	0.5726	0.5899	0.6120	0.6386	0.6695	0.7042	0.7418
28	0.5623	0.5647	0.5721	0.5843	0.6013	0.6230	0.6491	0.6793	0.7132	0.7499
29	0.5737	0.5761	0.5833	0.5954	0.6123	0.6334	0.6590	0.6886	0.7217	0.7574
30	0.5846	0.5869	0.5941	0.6059	0.6223	0.6432	0.6683	0.6973	0.7296	0.7646
31	0.5949	0.5972	0.6042	0.6159	0.6320	0.6525	0.6772	0.7056	0.7372	0.7713
32	0.6047	0.6070	0.6139	0.6254	0.6413	0.6614	0.6856	0.7134	0.7443	0.7776
33	0.6141	0.6164	0.6232	0.6344	0.6500	0.6698	0.6936	0.7208	0.7511	0.7827
34	0.6231	0.6253	0.6320	0.6431	0.6584	0.6779	0.7012	0.7279	0.7575	0.7894
35	0.6316	0.6338	0.6404	0.6513	0.6664	0.6855	0.7084	0.7346	0.7636	0.7948
36	0.6398	0.6420	0.6485	0.6592	0.6740	0.6928	0.7153	0.7410	0.7684	0.7999
37	0.6476	0.6498	0.6562	0.6667	0.6813	0.6998	0.7218	0.7470	0.7744	0.8048
38	0.6551	0.6572	0.6635	0.6739	0.6883	0.7064	0.7281	0.7529	0.7802	0.8094
39	0.6623	0.6644	0.6706	0.6808	0.6950	0.7128	0.7341	0.7584	0.7852	0.8138
40	0.6692	0.6713	0.6774	0.6874	0.7014	0.7189	0.7398	0.7637	0.7900	0.8181
41	0.6759	0.6779	0.6839	0.6938	0.7073	0.7248	0.7453	0.7688	0.7946	0.8221
42	0.6822	0.6842	0.6901	0.6999	0.7134	0.7304	0.7506	0.7736	0.7990	0.8260
43	0.6884	0.6903	0.6962	0.7058	0.7188	0.7358	0.7557	0.7783	0.8032	0.8297
44	0.6943	0.6962	0.7019	0.7114	0.7240	0.7410	0.7605	0.7828	0.8072	0.8332
45	0.7000	0.7019	0.7075	0.7169	0.7297	0.7454	0.7652	0.7871	0.8111	0.8366
46	0.7054	0.7073	0.7129	0.7221	0.7348	0.7507	0.7697	0.7912	0.8144	0.8399
47	0.7107	0.7126	0.7181	0.7271	0.7396	0.7554	0.7740	0.7952	0.8184	0.8430
48	0.7158	0.7176	0.7231	0.7320	0.7443	0.7594	0.7782	0.7990	0.8218	0.8441
49	0.7207	0.7225	0.7279	0.7367	0.7488	0.7641	0.7822	0.8027	0.8251	0.8460
50	0.7255	0.7273	0.7325	0.7412	0.7532	0.7682	0.7860	0.8062	0.8283	0.8510
51	0.7301	0.7318	0.7370	0.7456	0.7574	0.7722	0.7894	0.8097	0.8314	0.8543
52	0.7345	0.7363	0.7414	0.7499	0.7615	0.7761	0.7934	0.8130	0.8344	0.8571
53	0.7389	0.7405	0.7456	0.7540	0.7654	0.7798	0.7969	0.8162	0.8373	0.8596
54	0.7430	0.7447	0.7497	0.7579	0.7693	0.7835	0.8003	0.8203	0.8410	0.8620
55	0.7471	0.7487	0.7536	0.7618	0.7729	0.7870	0.8035	0.8232	0.8437	0.8643
56	0.7510	0.7526	0.7575	0.7655	0.7765	0.7905	0.8067	0.8251	0.8453	0.8666
57	0.7548	0.7564	0.7612	0.7691	0.7800	0.7938	0.8097	0.8279	0.8478	0.8688
58	0.7584	0.7600	0.7648	0.7726	0.7834	0.7968	0.8127	0.8306	0.8502	0.8709
59	0.7620	0.7636	0.7683	0.7760	0.7868	0.7999	0.8156	0.8333	0.8526	0.8729
60	0.7655	0.7670	0.7717	0.7793	0.7898	0.8029	0.8184	0.8355	0.8544	0.8749
61	0.7689	0.7704	0.7750	0.7825	0.7928	0.8058	0.8211	0.8383	0.8571	0.8768

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

III.1.2.2. Section efficace de diffusion

On peut calculer, dans un modèle simple, la probabilité d'interaction de deux particules en traçant autour de chaque noyau de la cible, un disque de surface $\sigma = \pi(r_1 + r_2)^2$ qui représente la surface de chaque noyau vue par la particule incidente : la probabilité d'interaction des deux particules est donnée par la fraction de la surface de la

cible cachée par ces disques. Si on considère une cible d'épaisseur t et qui contient N atomes par unité de volume (ce qui correspond à Nt atomes par unité de surface), un détecteur placé à un angle θ par rapport au faisceau incident, Q le nombre total de particules envoyées et dQ le nombre de particules détectées, alors on peut définir la section efficace différentielle de diffusion $d\sigma/d\Omega$ comme

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{Nt} \frac{dQ}{Q d\Omega} \quad (\text{III } 6)$$

On peut donc en intégrant la relation (III 6) sur Ω , l'angle solide défini par la surface active du détecteur, exprimer la section efficace de diffusion moyenne σ :

$$\sigma = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (\text{III } 7)$$

qui aboutit à la relation suivante :

$$A = \sigma \Omega Q N t \quad (\text{III } 8)$$

où A est le nombre total de particules vu par le détecteur. Comme Ω est souvent petit on a $\sigma \rightarrow d\sigma/d\Omega$, σ est souvent appelée section efficace différentielle de diffusion.

Pour calculer la section efficace de collision élastique entre un projectile (de masse M_1 et de charge Z_1) et le noyau d'un atome (de masse M_2 et de charge Z_2) on considère que :

L'interaction entre les noyaux est purement coulombienne ;

L'influence des électrons sur la trajectoire de la particule incidente est négligeable.

Le problème peut être alors traité de façon classique :

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_R = \frac{4Z_1^2 Z_2^2 e^4 \times \left\{ \left[1 - \left(\frac{M_1 \sin\theta}{M_2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} + \cos\theta \right\}^2}{(16E_0^2 \sin^4 \theta) \times \left[1 - \left(\frac{M_1 \sin\theta}{M_2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{III } 9)$$

où $(d\sigma/d\Omega)_R$ est appelée *section efficace différentielle de Rutherford* et est exprimée en barn/stéradian ($1\text{barn}=10^{-34}\text{cm}^2$). Cette équation permet de montrer que la section efficace avec un faisceau d'hélions qu'avec un faisceau de protons, est proportionnelle à Z_1^2 ce qui implique que le rendement est d'autant plus important que la cible est lourde : est proportionnelle à $\frac{1}{E_0^2}$ ce qui implique que le rendement augmente quand on utilise des faisceaux de plus faibles énergies.

Cependant quand l'énergie E_0 devient grande et pour les noyaux de faible Z, la particule incidente peut alors surmonter la barrière coulombienne des noyaux et pénétrer dans les champs de forces nucléaires et produit des excitations des niveaux

du noyau qui conduisent à des résonances ou des réactions nucléaires. Dans ce cas la section efficace devient beaucoup plus grande que la section efficace Rutherford. Des études ont montré (Bozoian *et al.* 1990, Bozoian 1991) que ces déviations commencent à apparaître pour des protons de 1 MeV sur des noyaux cibles de $Z < 15$ et pour des hélions de 2 MeV pour des noyaux cibles de $Z < 6$. Ces déviations mettant en jeu des interactions de type nucléaire, les sections efficaces ne peuvent plus être calculées analytiquement même si quelques tentatives ont eu lieu au moyen de la mécanique quantique (Berthoumieux *et al.* 1998) pour la diffusion $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$ par exemple. Il faut donc se servir de bases de données expérimentales regroupant des sections efficaces mesurées à différentes énergies et à différents angles pour la majorité des éléments légers.

Ces déviations peuvent être mises à profit car les interactions concernées permettent d'augmenter considérablement la sensibilité de cette technique aux éléments légers comme nous le verrons par la suite.

III.1.3. Les spectres expérimentaux

Considérons une cible composée d'une couche mince contenant les éléments A et B déposée sur un substrat plus léger que A et B.

Soit E_0 l'énergie du faisceau incident, l'énergie détectée d'une particule ayant rebondi sur des atomes de la surface sera :

$$E_A = K_A E_0 \text{ ou } E_B = K_B E_0 \quad (\text{III } 10)$$

Avec K_A et K_B les facteurs cinématiques des éléments A et B. Pour des particules ayant été diffusées par des atomes de surface, le facteur cinématique dépendant de la masse de l'atome

cible, les énergies de rétrodiffusion seront d'autant plus faibles que l'atome cible est léger. Si la collision se produit à une épaisseur t , l'énergie E' à laquelle a lieu la collision est :

$$E' = E_0 - \left(\frac{dE}{dz}\right)_M \cdot z \cos\theta_1 \tag{III 11}$$

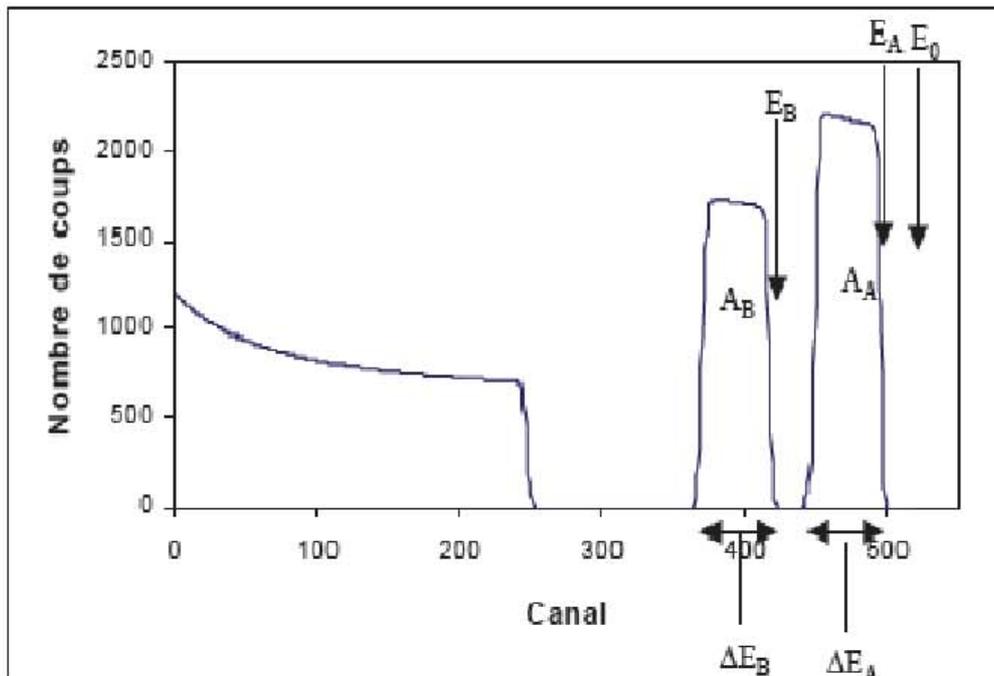


Figure III.2 : Spectre d'une cible composée d'une couche mince constituée d'un alliage $A_n B_m$ bombardée par un faisceau incident d'énergie E_0

avec θ_1 angle du faisceau incident avec la normale à l'échantillon. L'énergie après la collision sera :

$$E_A'' = K_A E' \tag{III 12}$$

Enfin l'énergie détectée sera

$$E'' = E_A' - \left(\frac{dE}{dz}\right)_{out} \cdot z \cdot \cos\theta_2 \tag{III 13}$$

avec θ_2 angle de rétrodiffusion

La différence entre l'énergie d'une particule rétrodiffusée par le noyau A à la surface ou à une profondeur t de la cible est donc :

$$\Delta E = \{S\} \cdot t \quad (\text{III } 14)$$

Avec

$$[S] = K_A \left(\frac{dE}{dz} \right)_{in} \cdot \cos\theta_1 + \left(\frac{dE}{dz} \right)_{out} \cdot \cos\theta_2 \quad (\text{III } 15)$$

où S est le facteur de perte d'énergie pour l'élément A. L'équation (III 14)

montre que si on connaît pour l'ensemble des éléments de la cible les pouvoirs d'arrêt on peut donc déduire des spectres la profondeur à laquelle s'est produite une collision et donc dans le cas de couches minces l'épaisseur de la couche. D'autre part on peut démontrer que le nombre de particules détectées à une énergie donnée est proportionnel à la concentration de l'élément considéré si les facteurs d'arrêt sont connus et l'on peut donc remonter ainsi à la stœchiométrie de la cible. Pour des cibles simples, l'analyse qualitative à semi quantitative du spectre est réalisable et relativement simple, dans le cas des cibles plus complexes l'utilisation d'un logiciel de traitement est indispensable pour une exploitation quantitative des données. En effet on voit à partir de l'exemple fourni que si les couches sont plus épaisses ou si les éléments qui les composent ont des facteurs cinématique plus proches, il y aura superposition des signaux et il faudra donc identifier chaque contribution [81-84].

III.1.4. 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 collisions 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(III.3) représente le rendement obtenu pour les particules (He^{++}) 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)

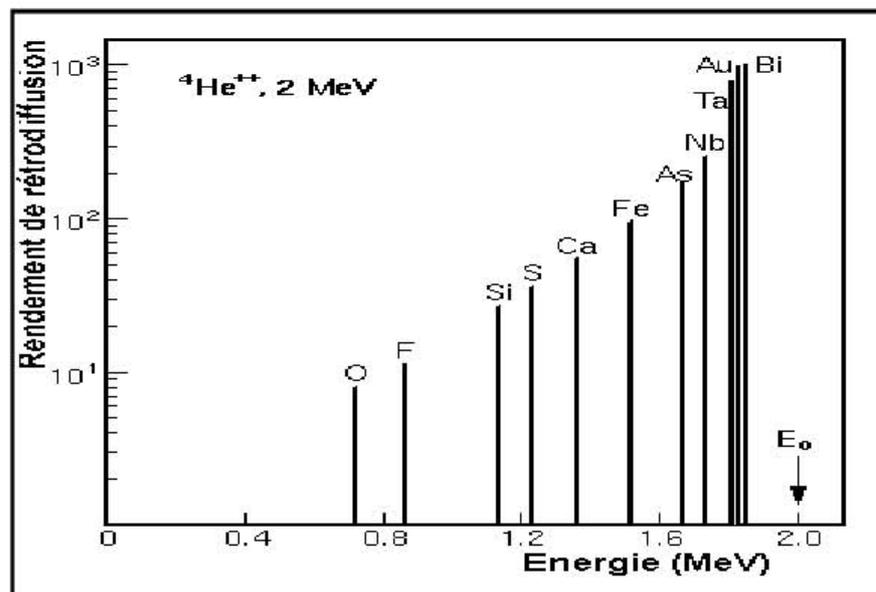


Figure III.3 : Rendement et énergie de particules He^{++} ($E_0 = 2 \text{ MeV}$) rétrodiffusées à partir de quelques éléments.

III.1.5. 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) [85]. 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, 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 d'arrêt deviennent presque identiques et diminue avec l'augmentation de la masse, et les sections efficaces de diffusion et d'arrêt deviennent presque identiques

III.2. Spectroscopie de Rayons X

III.2.1. Principe de la technique :

Cette technique est composée d'un générateur dont le rôle est l'alimentation du tube des rayons X. Seulement 1 % de l'énergie fournie par le tube est transformée en rayons X alors que le reste est transformé en Chaleur, évacuée par le circuit de refroidissement, sous l'effet de bombardement. Les rayons X résultent de l'impact sur une pièce métallique d'électrons émis par un filament chauffé, appelée anode (Cu, Fe, W,...), et accélérés par une différence de potentiel de quelques dizaines de keV.

Le principe de la production de rayons X par bombardement d'une cible par un faisceau d'électrons d'énergie de quelques keV est montré dans la figure (III.4)

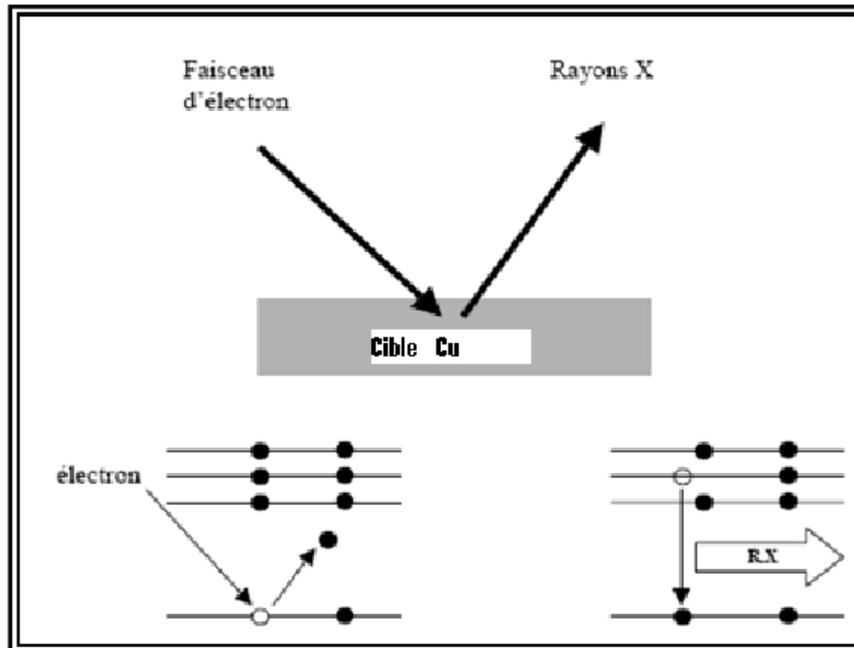


Figure III.4 : Processus d'émission de rayons X par bombardement électronique

Au moment de l'impact électronique, l'électron incident éjecte un électron des couches internes de la cible puis un autre électron d'une couche supérieure vient combler le trou pour donner lieu à une émission de rayons X.

L'énergie de rayons X est égale à la différence énergétique entre les niveaux de la transition électronique, les transitions électroniques entre deux couches doivent tenir compte des règles de sélection suivantes :

Le changement du nombre quantique principal n doit être supérieur ou égal à 1.

Le changement de nombre quantique l doit être $\Delta l = \pm 1$

Le changement de nombre quantique j doit être $\Delta j = 0, \pm 1$.

Les transitions que peuvent effectuer les électrons sont représentées dans la figure III.5.

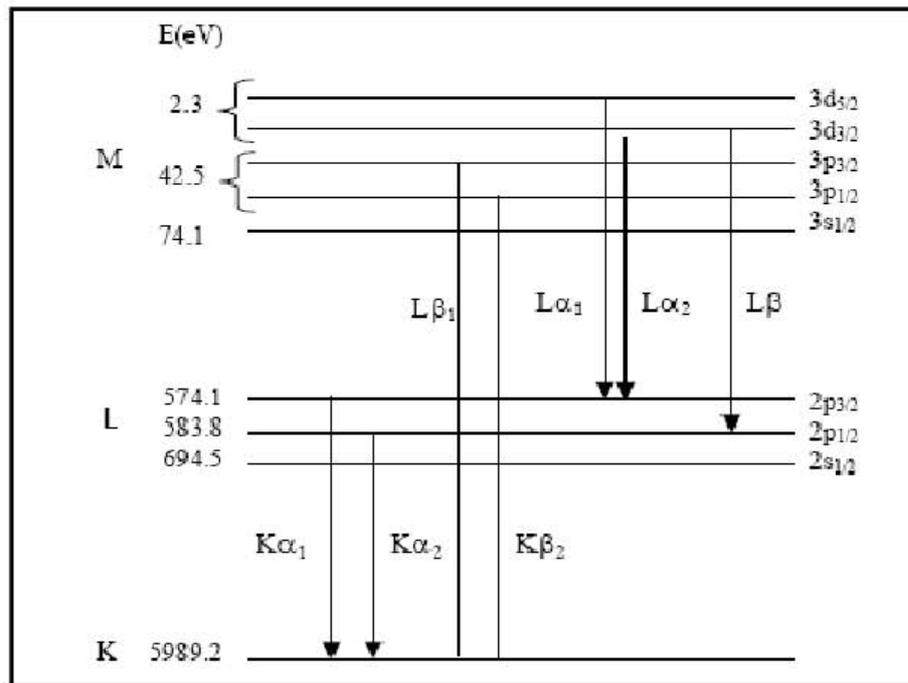


Figure III.5: Explication graphique des transitions entre les niveaux énergétiques [86].

III.2.2. Diffraction de rayons X :

La diffraction de rayons X est une technique non-destructive très utile pour la caractérisation des hétéro structures semi-conductrices. De nombreux articles de revue présentent en détails l'utilisation de la diffraction de rayons X pour l'évaluation des structures semi-conductrices. C'est une méthode d'analyse classique repose sur l'interaction élastique d'un mince faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée. La diffusion cohérente ou diffraction résultante permet l'obtention d'un diffractogramme et la détermination des distances réticulaires des plans diffractants. La longueur d'onde du rayonnement incident (λ), le paramètre réticulaire repéré par les indices de Miller (d_{hkl}) et l'angle de diffraction (θ) sont reliés par la loi de Bragg. La technique nous donne de précieuses informations sur l'indexation des plans qui donne la direction selon laquelle les atomes sont empilés, l'identification de la composition des couches simples et la stoechiométrie des couches composées, la microstructure des couches et la structure cristallographique [87].

La géométrie utilisée, lorsque l'échantillon tourne d'un angle θ , le détecteur tourne à son tour d'un angle 2θ (Fig. III.6). Le détecteur ne collecte que les rayons diffractés par les plans cristallins (hkl) sous un angle θ vérifiant la loi de Bragg:

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

où $n = 0, 1, 2, \dots$ est l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde du rayonnement X, d_{hkl} l'espacement réticulaire entre les plans d'indices (hkl) et θ l'angle de diffraction de Bragg.

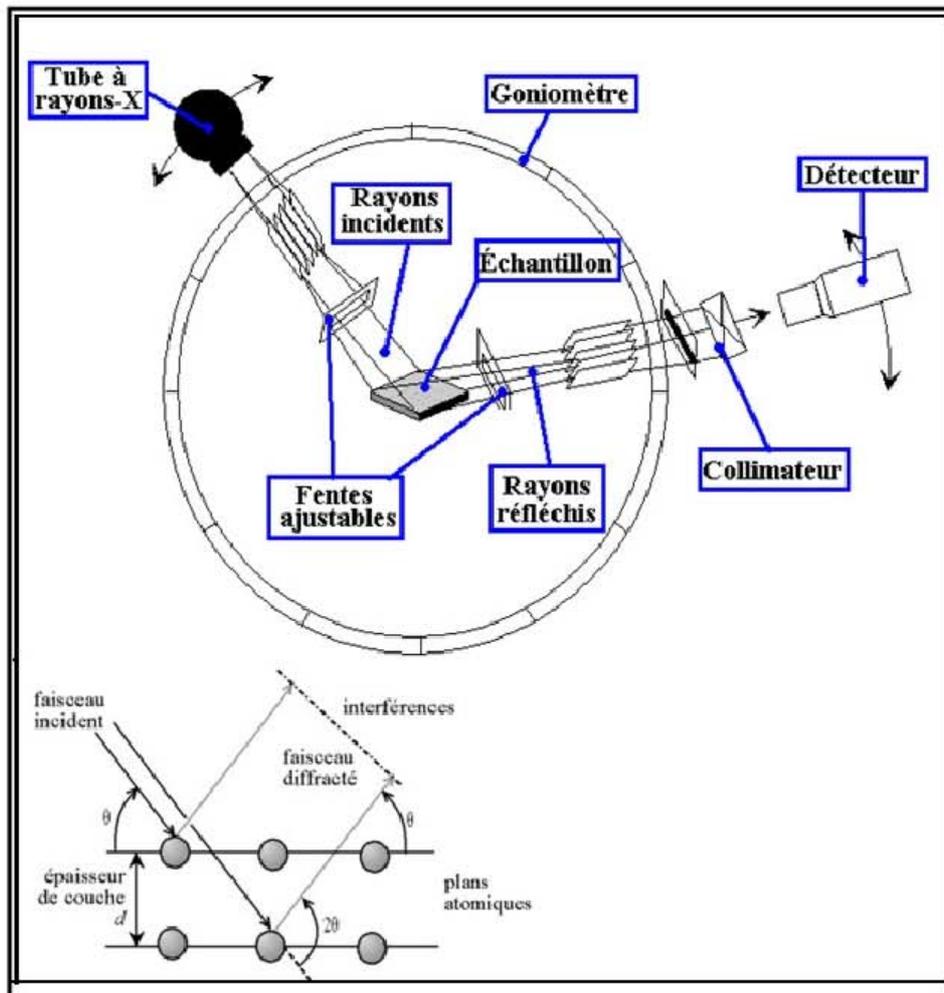


Figure III.6: Schéma d'un spectromètre de diffraction.

Afin de ne laisser passer que les raies K_{α} moyenne, le diffractomètre est muni d'un filtre monochromateur. Un équipement électronique permet la conversion signal-spectre lors de la saisie. Après amplification et intégration, on obtient un diagramme $I(2\theta)$ alors que la surface mesurée au dessus du fond continu est proportionnelle à l'intensité I .

Le dépouillement des spectres $I(2\theta)$ enregistrés s'effectue à l'aide des fiches ASTM. (American Society for Testing and Materials). On repère les angles $2\theta_{exp}$ des

pics diffractés et on les compare avec les $2\theta_{ASTM}$. La connaissance de l'échantillon permet de choisir la bonne fiche ASTM.

III.3. Mesure de résistivité par la méthode de quatre points

III.3.1. Introduction et but de l'expérience

Van der Pauw était un physicien hollandais qui, en 1957, mit au point une nouvelle technique de mesure de résistivité. Sa méthode avait l'avantage de permettre la détermination de la résistivité d'échantillons de forme arbitraire pour autant que leur épaisseur soit connue et uniforme. Dans le cadre de cette expérience, nous vous proposons de vous familiariser avec cette méthode en mesurant par la méthode de van der Pauw la résistivité d'un échantillon plat en fonction de la température.

III.3.2. Théorie Résistivité

La résistivité électrique de la plus part des métaux est due principalement à température ambiante (300K) aux collisions des électrons de conduction avec les phonons, et à température de l'hélium liquide (4K) aux collisions avec les impuretés et les défauts du réseau. Si, selon la loi empirique de Matthiessen,

Ces deux mécanisme de diffusion opèrent indépendamment (c'est-à-dire, si la diffusion par les impuretés ne dépend pas de la température et que le nombre de ces impuretés reste faible), alors la résistivité d'un métal peut s'écrire comme la somme des deux contributions :

$$\rho = \rho_{ph} + \rho_i$$

où ρ_{ph} est la résistivité due aux vibrations du réseau, et ρ_i la résistivité due aux impuretés et défauts du réseau.

La figure ci-dessous illustre la loi de Mattheisen pour le sodium, les courbes de résistivité en fonction de la température de divers échantillon du même matériel diffèrent seulement par un déplacement, ce déplacement est associé avec la variation de ρ_i due aux différentes densités d'impuretés. La dépendance en température de la résistivité provient du terme ρ_{ph} , cette dépendance est linéaire pour les métaux simples au dessus d'une dizaine de kelvin.

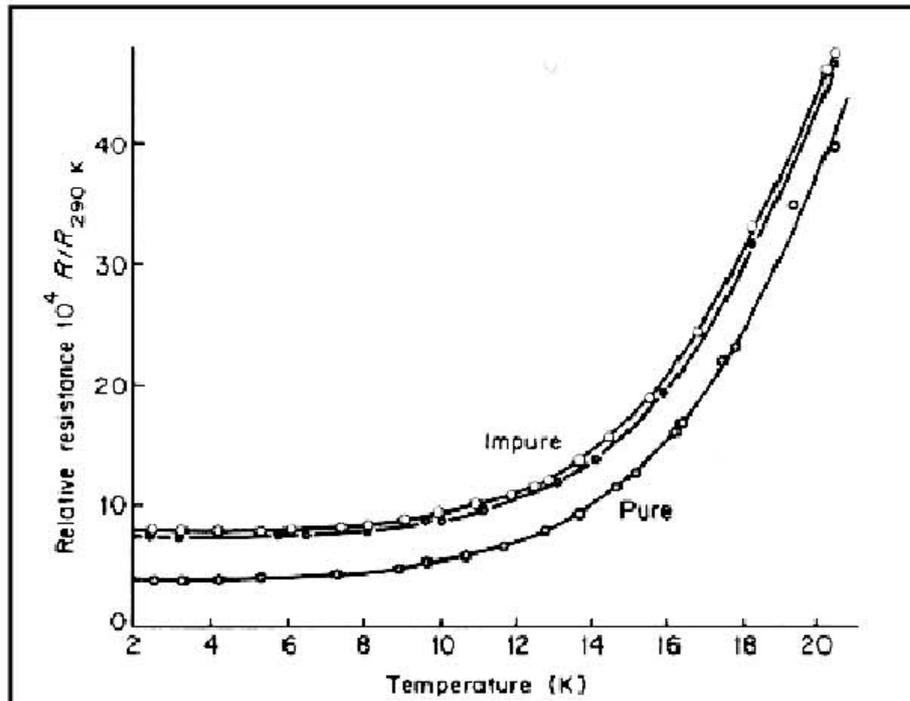


Figure III.8 : Résistivité en fonction de la température

III.3.3. Mesure de la résistivité

C'est à la fin des années 50 que, pour les besoins de l'industrie, Van der Pauw développa une méthode qui permet de mesurer la résistivité d'échantillon plat de forme quelconque pour lesquels la méthode classique de mesure est inadéquate.

III.3.3.1. Méthode classique

Dans cette méthode, on calcule la résistivité d'un barreau métallique dont on connaît les dimensions : sa longueur $L = x_2 - x_1$, ainsi que sa section S constante. La mesure du courant traversant le barreau et de la variation de tension entre les points x_1 et x_2 permet ensuite de calculer la résistivité : Selon la loi d'Ohm, la densité de courant :

$$i = \sigma E$$

avec

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

σ : la conductivité électrique et E le champ électrique

En posant $E = \frac{V}{L}$ on obtient :

$$i = \sigma \frac{V}{L} = \frac{1}{\rho} \frac{V}{L}$$

où V est la tension entre x_1 et x_2 . Or, on sait, toujours d'après Ohm, que $V=R.J$ avec R la résistance et J le courant.

En introduisant $i = \frac{J}{S}$, on a finalement :

$$\frac{J}{S} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{V}{L} = \frac{1}{\rho} \frac{R.J}{L} \Rightarrow \rho = \frac{S}{L} \cdot R$$

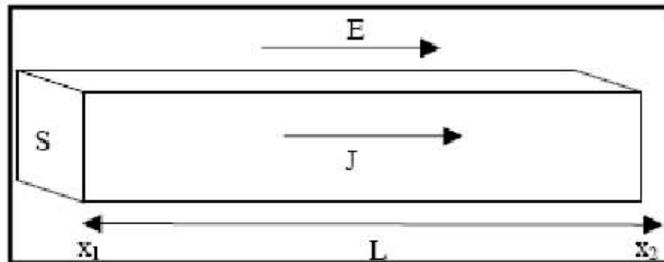


Figure III.9 : Mesure de la résistivité par la méthode classique

On peut constater que cette méthode pour calculer la résistivité d'un échantillon de métal nécessite une forme en barreau bien déterminée. Cependant dans l'industrie, il est souvent nécessaire de connaître la résistivité de matériaux de forme très variée. Pour cela de nouvelles méthodes, dont celle de Van der Pauw ont été développées.

III.3.3.2. Méthode de Van der Pauw

La méthode de Van der Pauw, qui donne une expression simple pour la résistivité est la suivante : On se donne un échantillon de forme quelconque et d'épaisseur d :

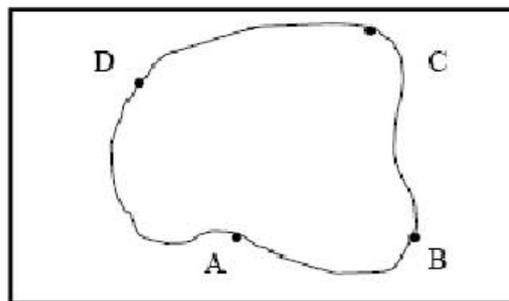


Figure III.10 Mesure de la résistivité par la méthode de Van der Pauw

Au bord de cet échantillon on dispose arbitrairement quatre contacts A, B, C et D. On définit la résistance $R_{AB,CD}$ comme étant la différence de potentiel $V_D - V_C$ mesurée entre les contacts D et C par unité de courant à travers les contacts A et B. On définit de façon similaire la

résistance $R_{BC,DA}$ Sur la base de ces définitions on peut montrer la validité de l'équation suivante, l'équation de Van der Pauw :

$$e^{-\pi \frac{d}{\rho} R_{AB,CD}} + e^{-\pi \frac{d}{\rho} R_{DC,DA}} = 1$$

Cette formule est valable si les conditions suivantes sont remplies :

Les contacts doivent se trouver sur le bord de l'échantillon.

Les contacts doivent être arbitrairement petits.

L'échantillon doit être d'épaisseur homogène.

L'échantillon doit être simplement connexe

Dans le cadre de cette expérience, il s'agira de mesurer la résistivité de disque plat.

On disposera les 4 contacts de manière symétrique et orthogonale, comme illustrée sur la figure ci-dessous :

Dans cette configuration particulière, par symétrie on a $R_{AB,CD} = R_{DC,DA}$ et l'équation de Van der Pauw se simplifie en :

$$e^{-\pi \frac{d}{\rho} R_{AB,CD}} = \frac{1}{2}$$

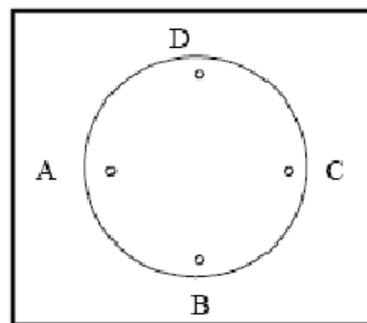


Figure III.11 : Mesure la résistivité d'un disque plat par la méthode de Van der Pauw.

d'où il est aisé de retirer l'expression suivante pour la résistivité :

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \cdot R$$

On remarque encore que si l'on fait passer un courant entre les contacts A et C, la tension mesurée entre B et D est nulle par symétrie. On n'aura ainsi aucun renseignement sur la

résistivité de l'échantillon. Cependant si on plonge notre métal dans un champ magnétique, on observera une tension due à l'effet Hall.

III.3.4. Dispositif expérimental

L'appareillage est le suivant (Figure III.12) L'échantillon de métal se trouve au bout d'une tige, sur un support de saphir (bon conducteur thermique et isolant électrique). Sous le support se trouvent le chauffage (une simple bobine) et une sonde PT 100 mesurant la température de l'échantillon. Quatre pointes montées sur ressort jouent le rôle de contacts électriques. Tout ceci est contenu à l'intérieur d'une canne où il est possible de créer un certain vide.

Toutes les données sont contrôlées par divers instruments de mesure et assistées par ordinateur:

La source de courant est dirigée par une tension envoyée par un programme du PC. Un câble feed-back renvoi le signal à l'ordinateur afin de contrôler que la tension est bien celle demandée. L'échelle de la source de courant peut être choisi parmi : 200mA, 100mA, 10mA, 1mA. On a la conversion suivante : si la tension envoyée est de 8V, par exemple, et que l'on est sur l'échelle 10mA, l'échantillon sera traversé par un courant de 8mA. Le voltmètre indique la tension observée sur l'échantillon. Cette tension est également transmise à

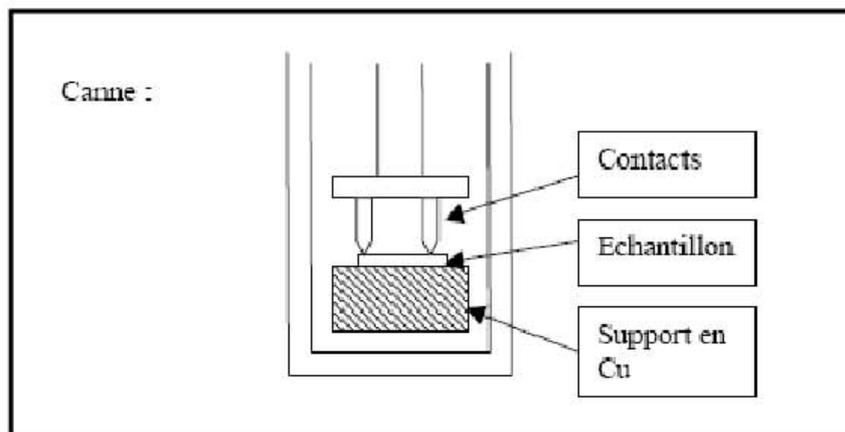


Figure III.12: Dispositif expérimental

l'ordinateur via une boîte de transfert. Il est possible d'amplifier la tension mesurée par un facteur mille, ce qui est utile car la carte PC est moins précise que le voltmètre. Néanmoins, il ne faut pas dépasser une tension de 4V. La tension de chauffage est également commandée par l'ordinateur. Elle varie de 0 à - 10 Volts.

Le thermomètre électronique affiche la température de l'échantillon en degré Celsius.

Cette température est convertie en tension ($1^{\circ}\text{C} = 1\text{mV}$) pour être envoyée au PC [90,91].

IV. Elaboration des échantillons

Les échantillons sont élaborés par l'implantation d'un faisceau d'ions Fe^+ à une énergie de 195 KeV et une dose égale à $2 \times 10^{17} Fe^+ / cm^2$ dans des substrats de silicium. Le courant de faisceaux ionique d'intensité $1 \mu A$ 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 l'implantation ionique, les échantillons sont recuits thermiquement, sous atmosphère inerte d'azote, à $750^\circ C$, $850^\circ C$, $900^\circ C$ et $1000^\circ C$ pendant 90 min. La spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) a été réalisée avec un accélérateur de type Van De Graaf à la division de technique nucléaire au CRNA-Alger. Ce dernier accélère un faisceau de particules He^{+2} d'incidence normale et d'énergie $E_0 = 2 \text{ MeV}$. Les ions He^{+2} rétrodiffusés sont détectés par un détecteur à barrière de surface placé à $\theta = 160^\circ$ sous un angle solide $\Omega = 2 \text{ mSr}$. Les spectres RBS expérimentaux 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 inter-mixée est analysée par diffraction de rayons X en incidence rasante fixée à 2° avec une rotation des échantillons. La raie monochromatique du cuivre K_α ($1,54 \text{ \AA}$) 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 $0,1^\circ/30s$.

Structures et propriétés du silicium et des précipités de disiliciures

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

- Le Silicium

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

Le silicium cristallise dans la structure cubique de type diamant qui est représenté Figure IV.6. Cette structure peut être décrite comme la superposition de 2 réseaux de Bravais cubiques à faces centrées, décalés l'un par rapport à l'autre de $1/4$ de la diagonale du cube. Dans le cas du silicium seuls 4 sites tétragonaux sur les 8 possibles sont occupés. Le motif élémentaire contient alors 8 atomes, chaque atome ayant 4 plus proches voisins et 12 seconds plus proches voisins. Le paramètre de maille du silicium est égal à $0,3571 \text{ nm}$.

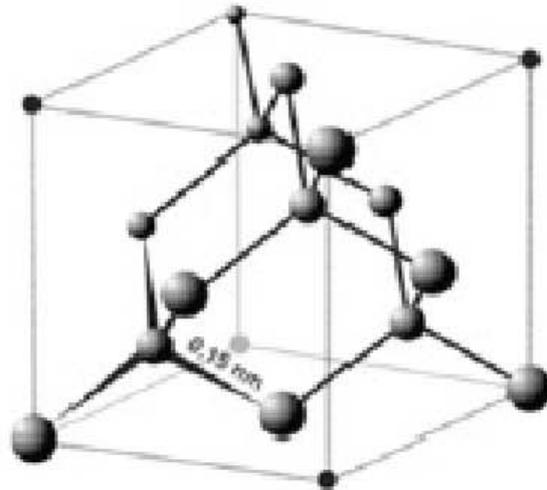


Figure IV.1 : Maille élémentaire d'un cristal de type diamant.

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

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

- Les précipités de disiliciures de Fer

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.3). 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 IV .1 a) Le disiliciure FeSi_2 existe dans trois différentes phases (Fig IV.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.

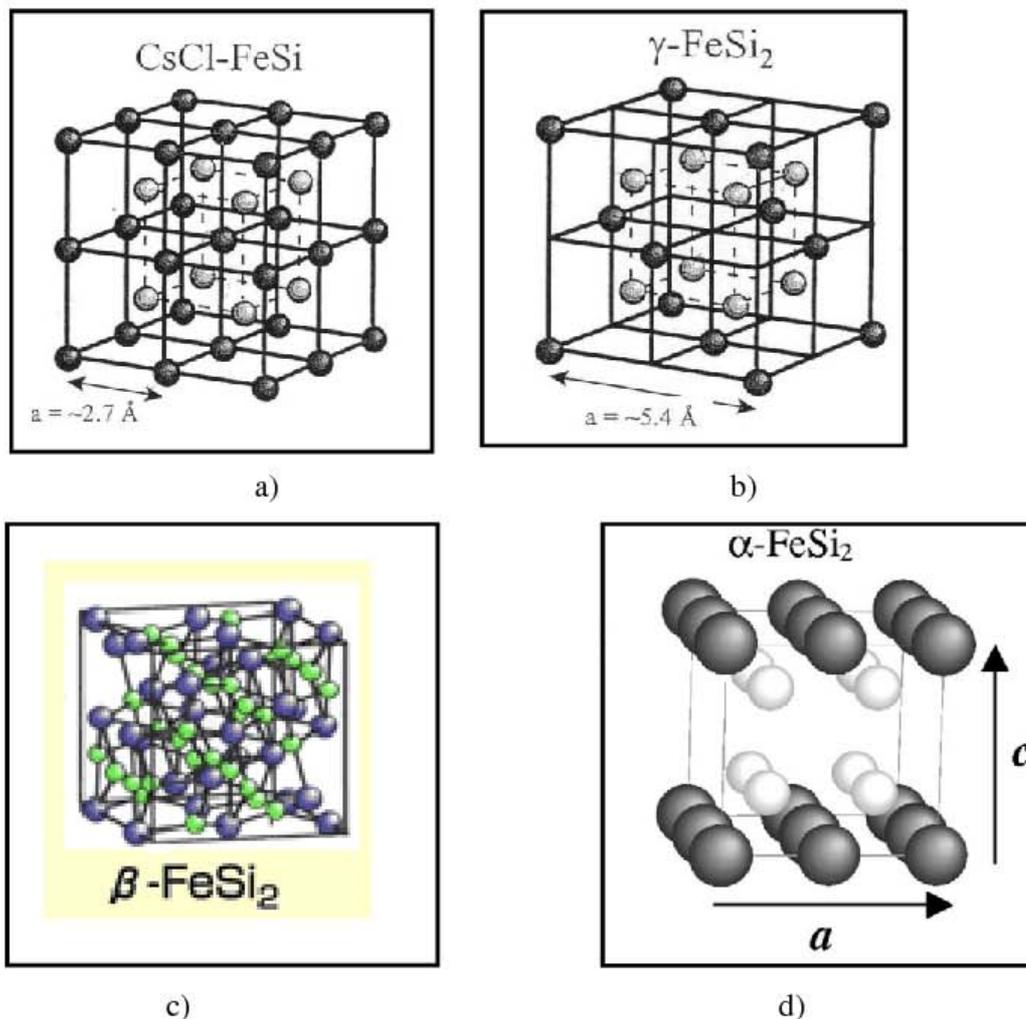


Figure IV.2 : Schéma des structures a) FeSi , b) $\gamma\text{-FeSi}_2$, c) $\beta\text{-FeSi}_2$ et d) $\alpha\text{-FeSi}_2$

La phase β -FeSi₂ est semi-conductrice. Les phases Fe₃Si, ϵ -FeSi, α -FeSi₂ et γ -FeSi₂ sont des composés métalliques [85]. 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 semi-conducteur β -FeSi₂ dans un substrat Si (111) à l'aide d'implantation d'un faisceau d'ions Fe.

IV.1. Etalonnage expérimental du détecteur RBS

La connaissance du rapport entre l'énergie de la particule rétrodiffusée 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:

Calibration avec deux masses et une énergie E_0 :

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

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 Fe et Si, pour lesquels les paramètres de calibrage sont les suivants:

	E_0	θ	K	C
Fe	2 MeV	160	0.7575	614.4
Si			0.5721	459.00

$$\left\{ \begin{array}{l} K_{Fe} E_0 = a C_{Fe} + b \\ K_{Si} E_0 = a C_{Si} + b \end{array} \right.$$

Les constantes de conversion associées sont:

$$a = 2.39 \text{ keV/C}$$

et

$$b = 47.19 \text{ keV}$$

IV.2. Conditions opératoires

La couche du siliciure du fer a été obtenue par l'implantation des ions de fer qui ont une énergie de 195 keV, avec une dose de $2 \times 10^{17} \text{ Fe}^+ / \text{cm}^2$, dans un substrat de Si(111) type P nettoyée chimiquement avec un implanteur de haut courant au niveau du laboratoire de DANPHYSIK A/S. du centre de recherche de Rossendorf (Dresde-Allemagne). Le courant du faisceau de $11 \mu\text{A} / \text{cm}^2$, parcourt une surface de $2 \times 2 \text{ cm}^2$. Pendant l'implantation, le substrat a été chauffé à $T_f = 500^\circ\text{C}$. Après, les échantillons ont été recuits sous atmosphère inerte d'azote N_2 à 750°C , 850°C , 900°C et 1000°C pendant 90 min. Les conditions de l'implantation ont conduit à la formation de la phase $\beta\text{-FeSi}_2$.

La spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) a été réalisée avec un accélérateur de type Van De Graaf à la division de technique nucléaire au CRNA-Alger. Ce dernier accélère un faisceau de particules He^{+2} d'incidence normale et d'énergie $E_0=2\text{MeV}$. Les ions He^{+2} rétrodiffusés sont détectés par un détecteur à barrière de surface placé à $\theta=160^\circ$ sous un angle solide $\Omega=2\text{ mSr}$. Les spectres expérimentaux ont été analysés avec le programme informatique RUMP (Rutherford Universal Manipulation Program). Celui-ci simule la diffusion de particules chargées sur des cibles constituées de couches homogènes en composition et en épaisseur. Ce programme, en fonctionnant de manière itérative et en mode conversationnel, ajuste un spectre expérimental à la simulation du spectre en énergie des particules diffusées dans l'échantillon.

La simulation peut être menée dans la plupart des géométries, pourvu que la diffusion se fasse vers l'arrière (angle de diffusion $\theta \geq 90^\circ$). La méthode RBS est une méthode absolue par ajustements successifs de la courbe calculée et aux points expérimentaux. En d'autres termes, pour réaliser une simulation d'un spectre RBS, le programme RUMP considère chaque couche de l'échantillon qui est lui-même assimilée à un empilement de sous couches d'épaisseur élémentaire, de composition uniforme et suffisamment fine pour que la section efficace de diffusion Rutherford en cible mince puisse être utilisée. La simulation s'effectue par sous couches successives à partir de la surface de la cible. La perte d'énergie dans chaque sous couche est uniquement fonction de sa composition et de l'énergie du projectile à l'entrée de cette sous couche. La contribution au spectre en énergie des particules diffusées dans chaque sous couche est constituée par une forme trapézoïdale. Le spectre final est construit comme une superposition des contributions de chaque élément de chaque sous couche.

IV.2.1. Analyse par RBS de l'échantillon Fe/Si non recuit

La figure IV.4 représente le spectre énergétique RBS de l'échantillon de référence (sans recuit). L'analyse de ce spectre montre qu'il se compose de deux signaux différents : l'un correspondant au substrat de silicium situé aux basses énergies et l'autre correspond au fer situé aux hautes énergies. Le pic Fe apparaît en premier, ceci s'explique par le fait que son facteur cinématique est plus grand que celui du Si, ce qui implique $K_{\text{Fe}}E_0 > K_{\text{Si}}E_0$, ou en canal $C_{\text{Fe}} > C_{\text{Si}}$. Comme la section efficace du fer est plus grande que celle du silicium, le pic de fer est nettement plus haut que celui du silicium.

On note aussi la présence d'un puits entre le canal (400-420) traduisant la naissance de la phase FeSi_2 qui est due éventuellement à l'interaction du fer avec le substrat du

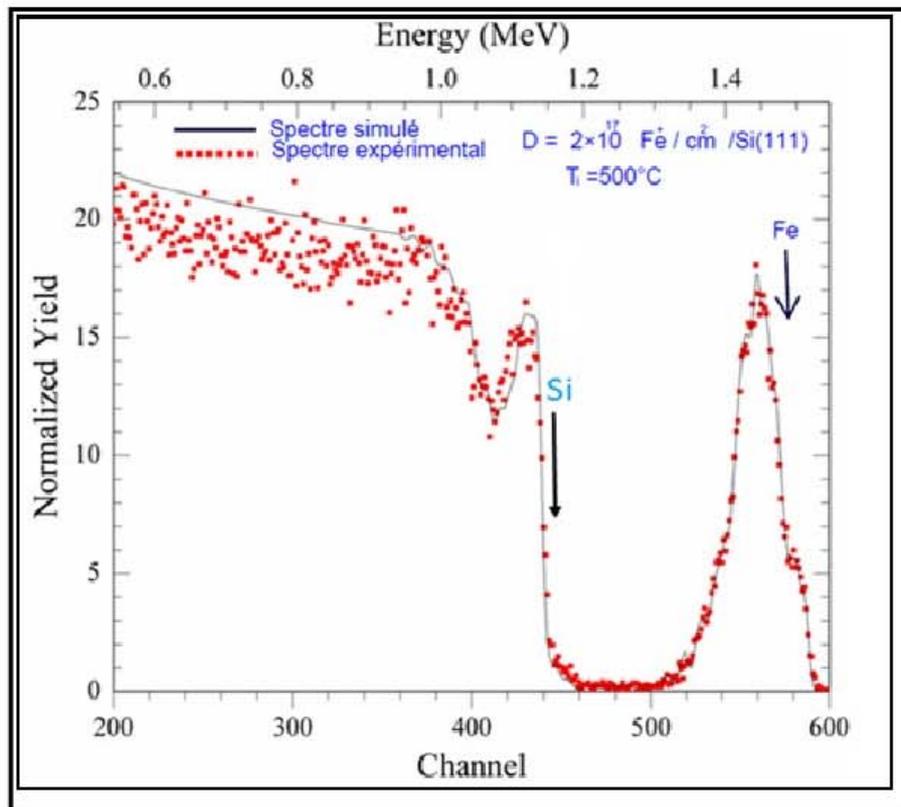


Figure IV.3 : Spectre énergétique RBS de l'échantillon Fe/Si(111) non recuit

Silicium durant l'implantation ionique, ce résultat est bien en accord avec les résultats de la DRX qui ont mis en évidence la présence de pics correspondant à la phase $\beta\text{-FeSi}_2$. La simulation du spectre RBS à l'aide du logiciel RUMP montre que son épaisseur est estimée à 230 \AA . Le parcours moyen projeté (R_p) de fer implanté est estimée à 161 nm

IV.2.2 Analyse par DRX de l'échantillon Fe/Si(111) non recuit

L'analyse du spectre de diffraction des rayons X relatif à l'échantillon Fe/Si(111) non recuit (figure IV.5) montre la présence du pic de silicium dont l'intensité est remarquable ainsi on note l'apparition d'un pic de petite intensité traduisant le commencement de l'apparition de la phase $\beta\text{-FeSi}_2$ au voisinage de $2\theta = 29.15^\circ$. Sur ce diffractogramme, on remarque que les pics $\beta\text{-FeSi}_2(220)$ ou $\beta\text{-FeSi}_2(202)$ vu leur intensité [Fiche ASTM N° (20-

0532)], sont les orientations dominantes sur Si(111) et la croissance de cette phase est en épitaxie. Il est important de noter l'absence des pics associés au fer pur.

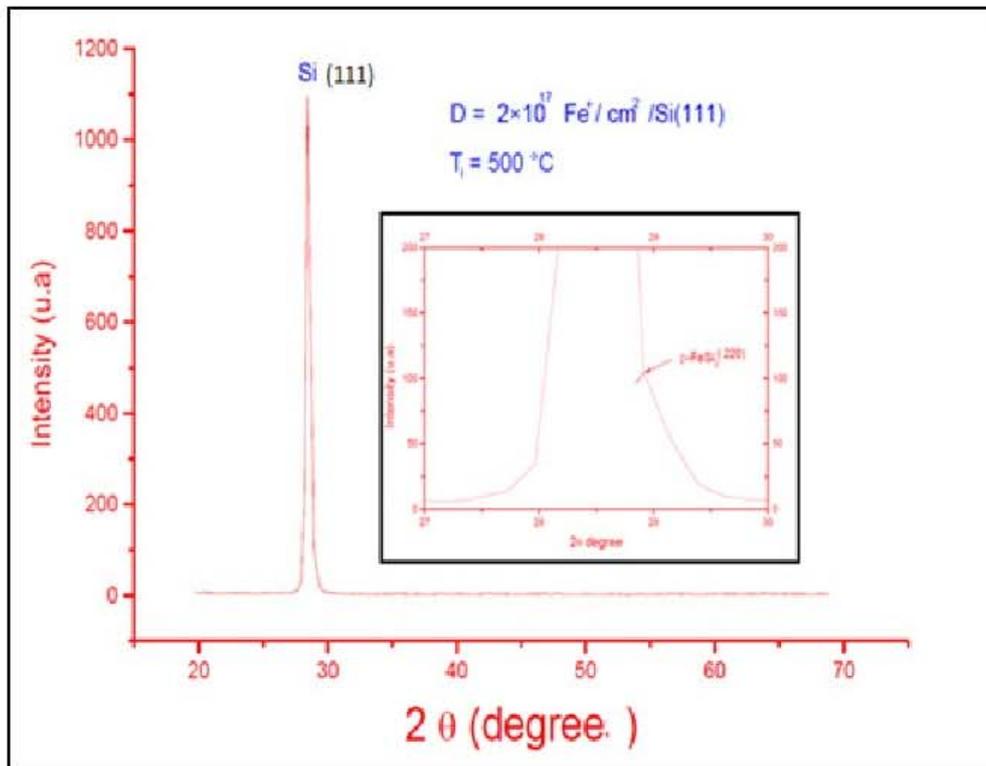


Figure IV.5 : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Fe/Si(111) implanté à 500°C.

IV.2.3. Analyse par RBS de l'échantillon Fe/Si recuit à 750 °C

Le spectre énergétique RBS, figure IV.6 correspond à l'échantillon Fe/Si(111) recuit à la température 750°C pendant 90 min. L'analyse de ce spectre en comparaisons avec celui de l'échantillon de référence montre que l'intensité du signal de fer et du silicium pur à diminuer, conjointement on note une augmentation dans le signal qui s'étend à la surface autour du canal (400-420) correspondant à la couche enterré. Ceux ci peut être expliqué par la réaction inter faciale du fer avec le silicium conduisant à l'augmentation de l'épaisseur de la couche (FeSi₂) qui à été estimer par simulation à l'aide du logiciel RUMP à 250A. Ce résultat est bien en accord avec les résultats de la DRX qui ont mis en évidence

l'augmentation de l'intensité du pic correspondant à la phase β -FeSi₂. La diminution de la largeur du signal de fer est due probablement à la diffusion du fer dans le substrat sous l'effet du recuit thermique.

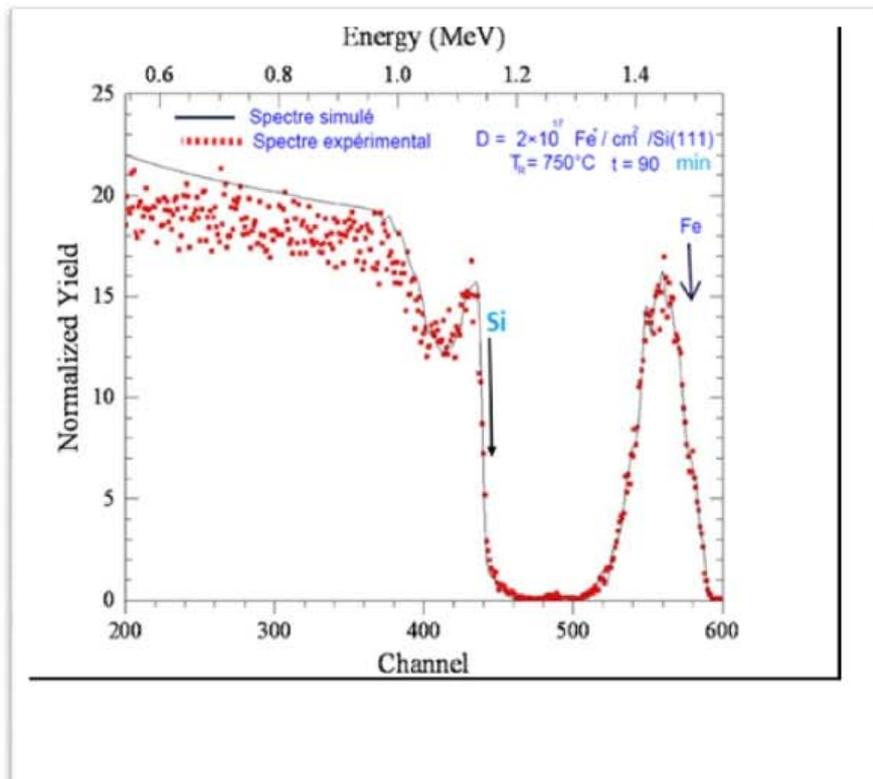


Figure IV.6. Spectre énergétique RBS de l'échantillon Fe/Si(111) recuit à 750 °C pendant 90 min.

IV.2.4. Analyse par DRX de l'échantillon Fe/Si(111) recuit à 750 °C

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) de l'échantillon Fe/Si(111) recuit à 750°C pendant 90 mn (Figure IV.7), montre en plus du pic de silicium Si(111), une augmentation de pic de diffraction du composé monocristallin β -FeSi₂(220)//Si(111) en épitaxie. De même on note une diminution dans l'intensité du pic correspond au Si(111)

ceux-ci est due probablement à l'interdiffusion atomique entre le fer et le substrat à l'interface ce qui est en bon accord avec les résultats d'analyse RBS.

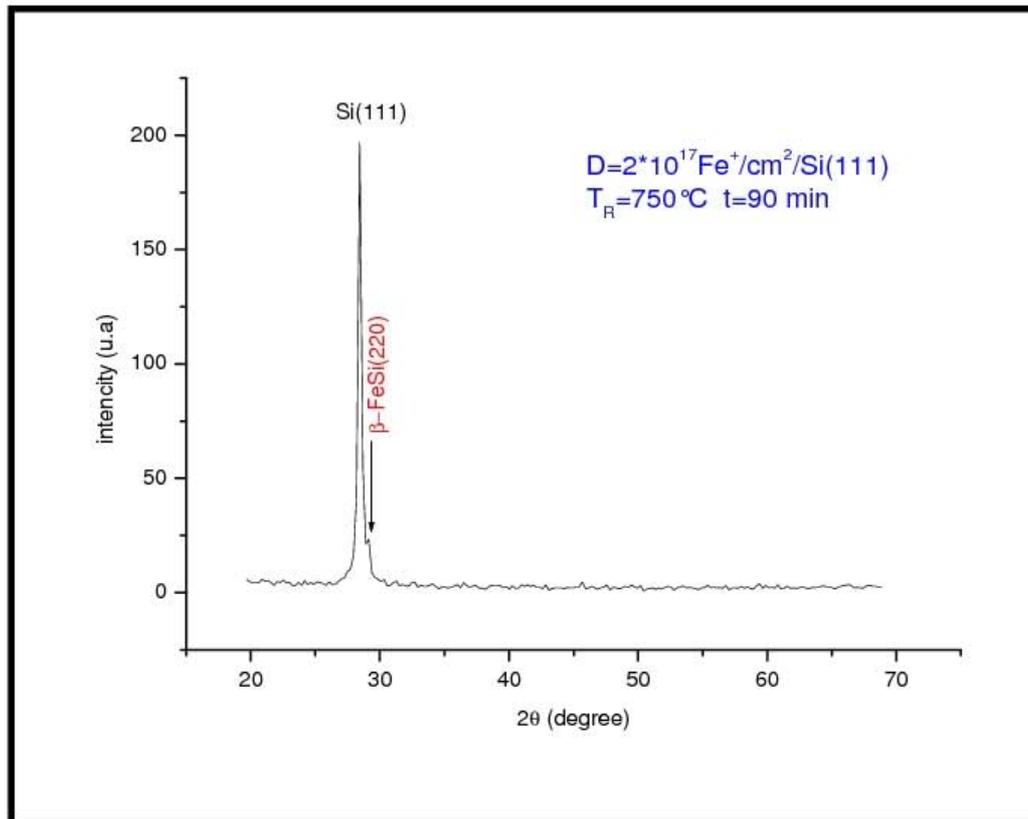


Figure IV.7 : Spectre de diffraction des rayons x de l'échantillon Fe/Si(111) implanté à 500 et recuit à 750°C pendant 90 min.

IV.2.5. Analyse par RBS de l'échantillon Fe/Si recuit à 850 °C, 900°C et 1000°C

L'analyse des spectres RBS des échantillons recuits respectivement aux températures 850 °C, 900°C et 1000°C pendant 90 min (Figure IV.8, IV.9, IV.10.), montre que l'intensité du signal de fer se caractérise par une diminution en hauteur et un élargissement à mi-hauteur au fur à mesure que la température de recuit augmente. La diminution du signal signifie que le fer a réagi avec le silicium pour enrichir la couche (FeSi_2), alors que l'élargissement suggère que la densité du fer dans le substrat a diminué sous l'effet de recuit thermique. On note

aussi que la couche formée (FeSi_2) s'est épaissie. La simulation montre que son épaisseur est estimée à 276, 310 et 210 Å respectivement.

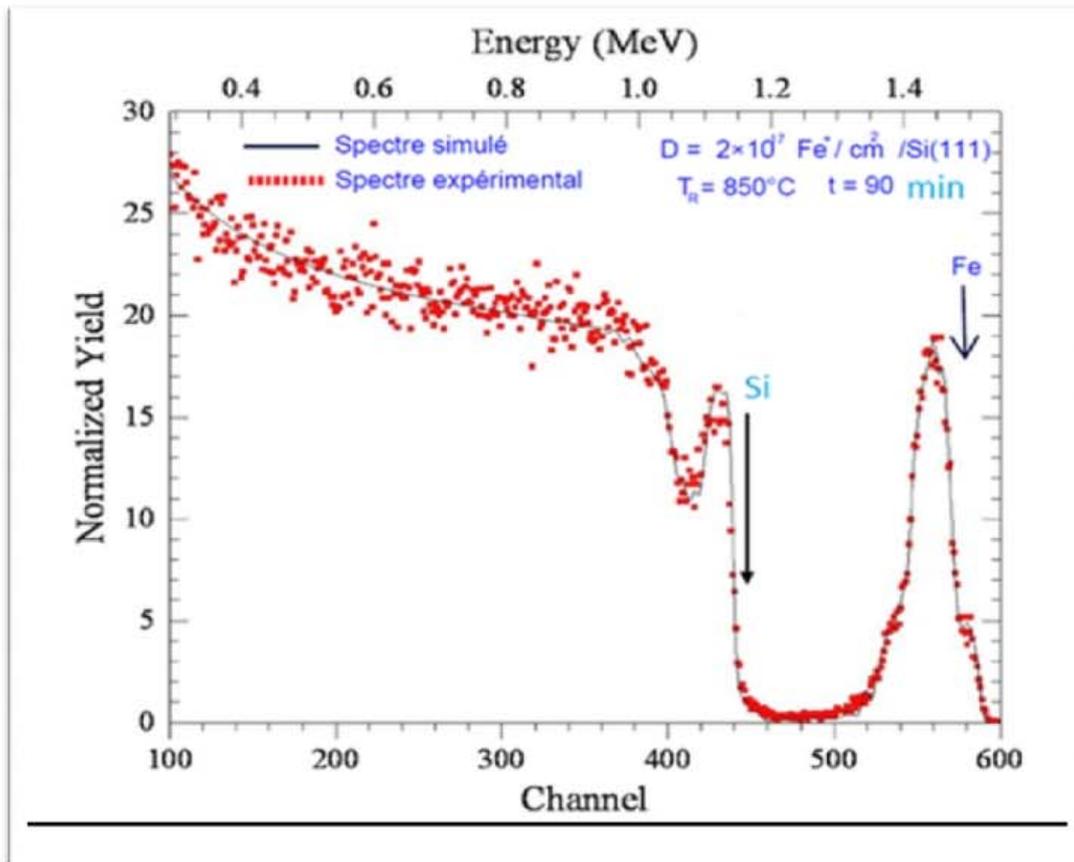


Figure IV.8. Spectre énergétique RBS de l'échantillon $\text{Fe}/\text{Si}(111)$ recuit à 850°C pendant 90 min.

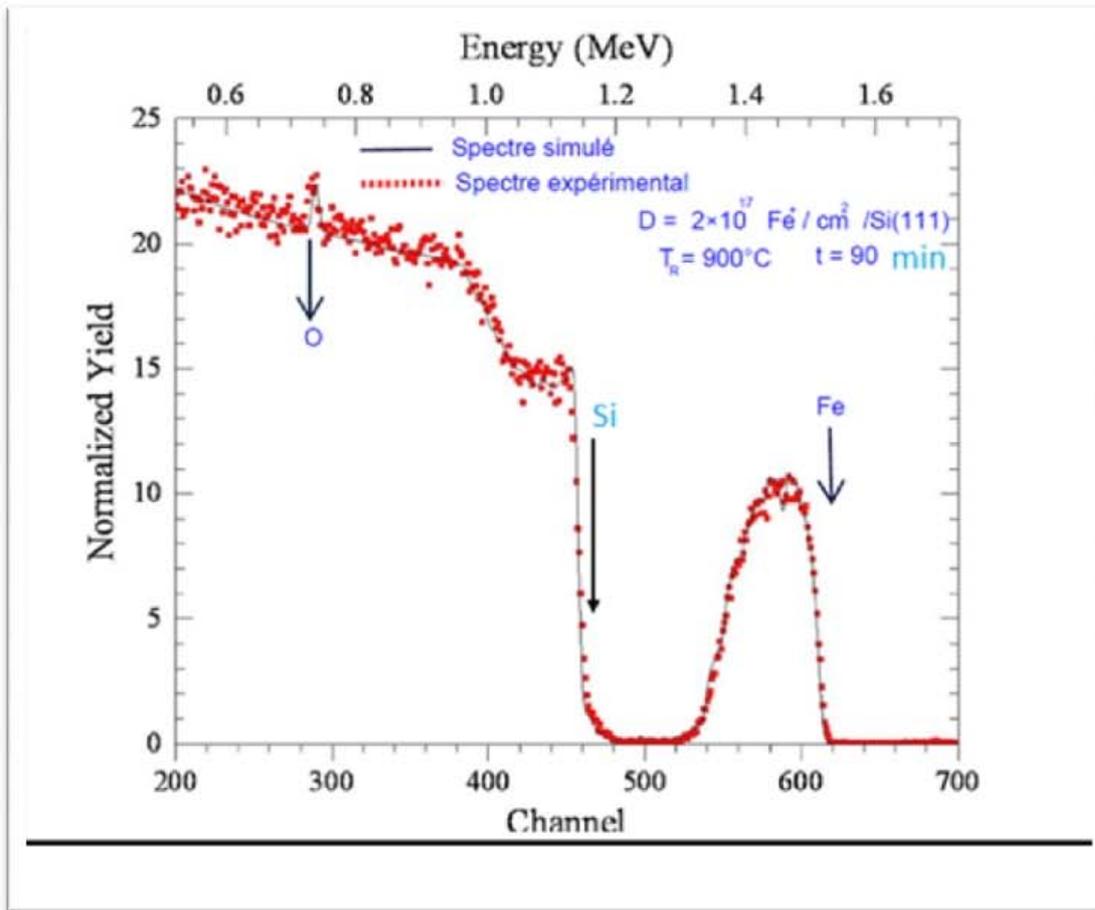


Figure IV.9. Spectre énergétique RBS de l'échantillon Fe/Si(111) recuit à 900 °C pendant 90 min.

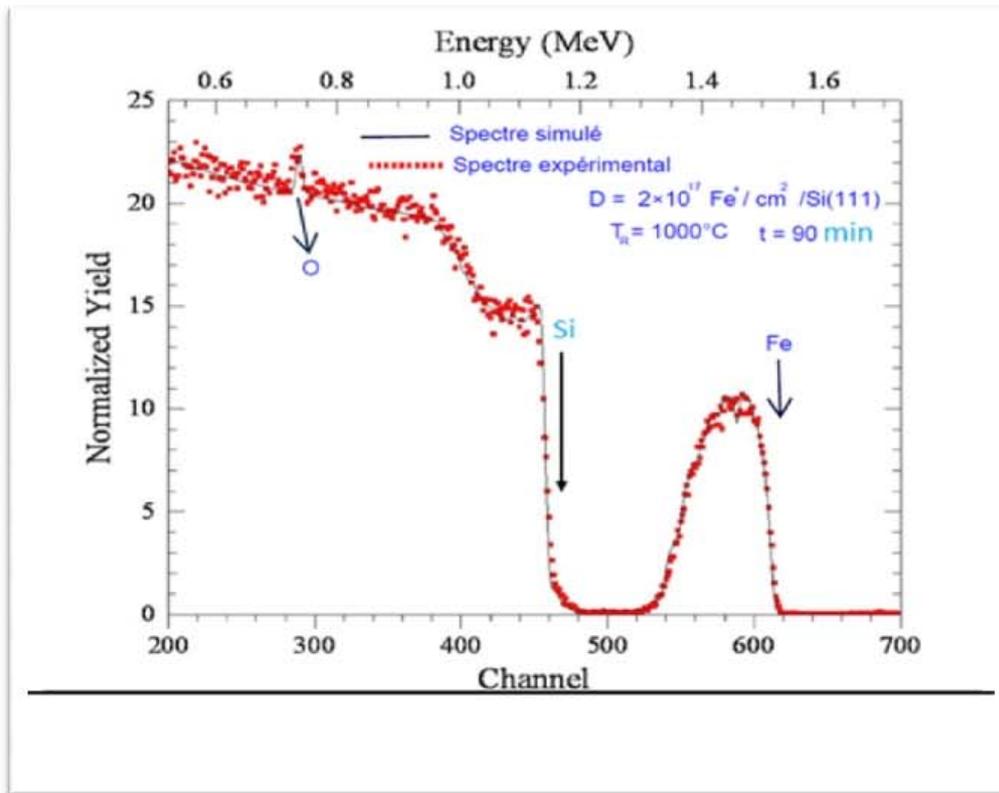


Figure IV.10. Spectre énergétique RBS de l'échantillon Fe/Si(111) recuit à 1000 °C pendant 90 min.

L'introduction des dopants par implantation ionique dans le silicium induit des défauts, pour cela un recuit thermique est nécessaire pour guérir ces défauts et de mettre ces dopants sur des sites électriquement actifs (sites substitutionnels), et la recristallisation de la couche endommagée à l'interface Fe/Si est très sensible à la température, le temps de recuit, la nature de l'ion et à l'orientation cristallin du substrat.

Les spectres obtenus (Figure IV.11) représentent un pic de surface traduisant l'existence d'une zone présentant des défauts. On constate que la largeur du pic de fer est diminué en fonction de la température de recuit, de même que le réarrangement de cette zone est initié à l'interface séparant la région endommagée et la zone cristalline, de même la

hauteur du pic étroit traduisant une réduction de la concentration des défauts induits par implantation ionique.

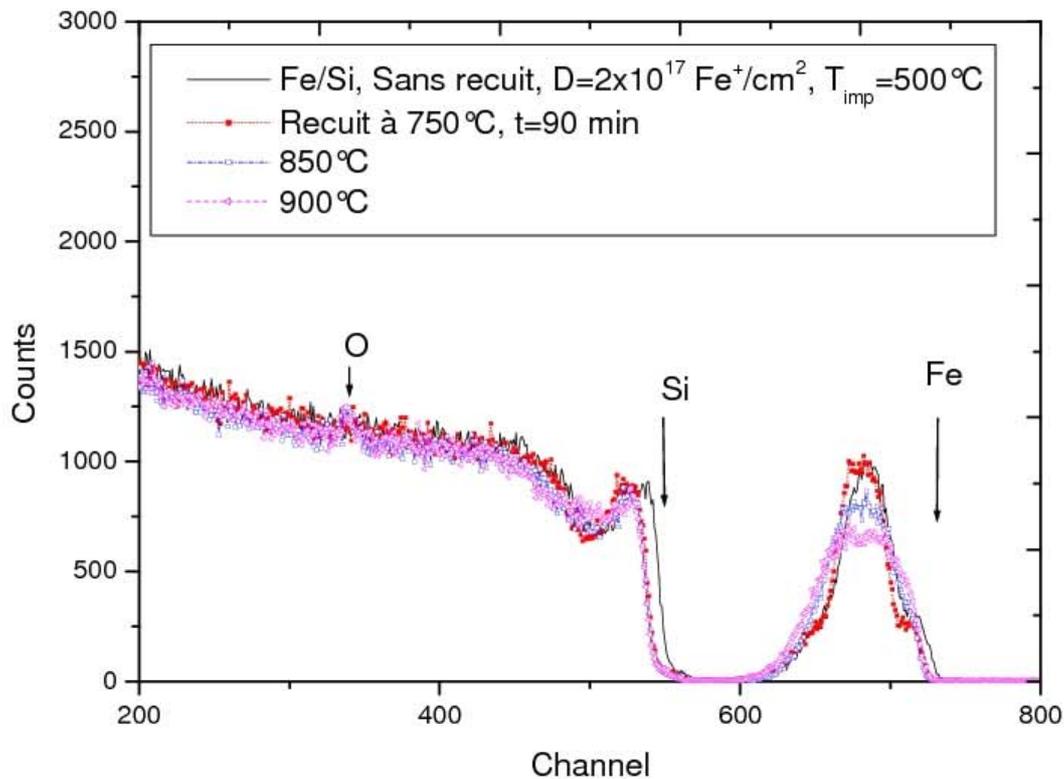


Figure IV.11. Spectres expérimentaux RBS des échantillons du système Fe/Si sans recuit et recuit pendant 90 min à 750, 850 et 900 °C.

IV.2.6. Analyse par DRX de l'échantillon Fe/Si(111) recuit à 850 °C

La figure IV.12 représente le spectre de DRX correspondant à l'échantillon recuit à 850 °C pendant 90 min. L'analyse de ce spectre montre que l'intensité des pics de diffraction du composé monocristallin $\beta\text{-FeSi}_2(220)/\text{Si}(111)$ augmente avec l'augmentation de la température du recuit thermique.

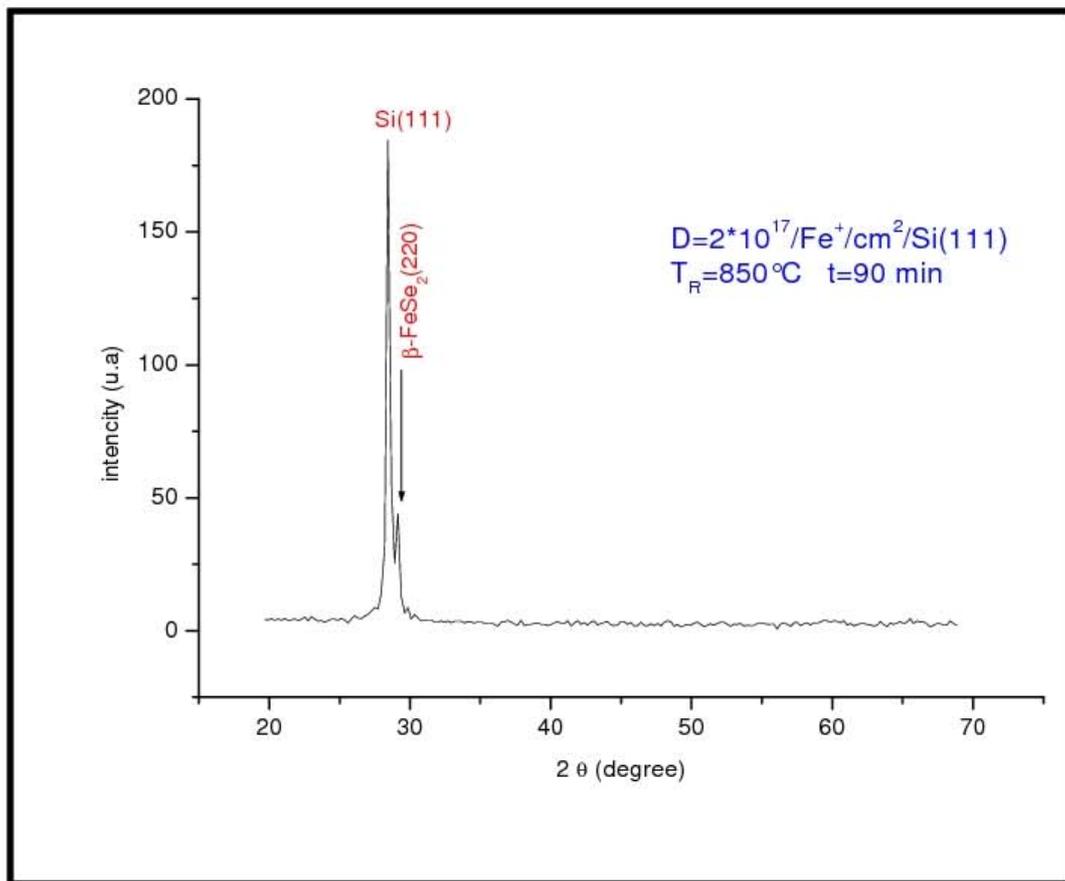


Figure IV.12 : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Fe/Si(111) implanté à 500 °C et recuit à 850°C pendant 90 min.

IV.2.7. Analyse par DRX de l'échantillon Fe/Si(111) recuit à 900 °C

La figure IV.13. Représente le spectre de DRX correspondant à l'échantillon recuit à 900 °C pendant 90 min. l'analyse de ce spectre montre une augmentation du pic de diffraction du composé monocristallin $\beta\text{-FeSi}_2(220)/\text{Si}(111)$ dans la hauteur et la largeur.

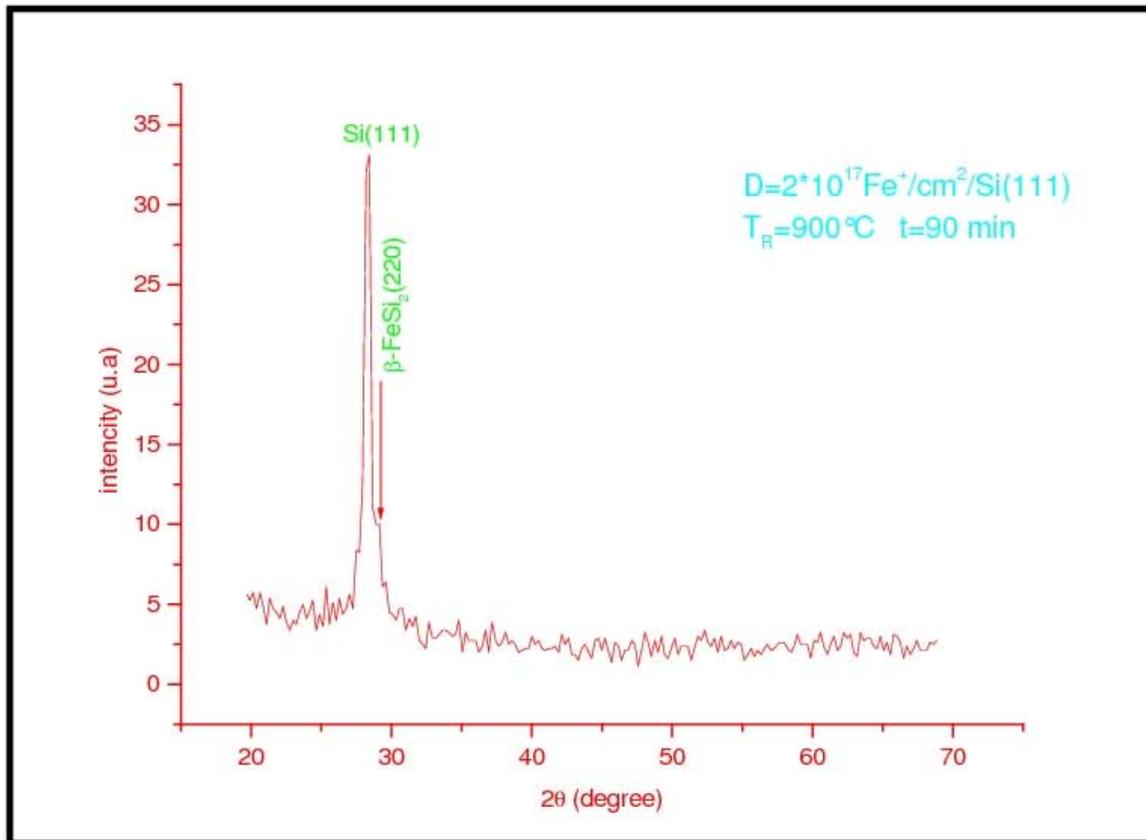


Figure IV.13 : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Fe/Si(111) implanté à 500 °C et recuit à 900°C pendant 90 min.

IV.2.8. Analyse par DRX de l'échantillon Fe/Si(111) recuit à 1000 °C

La figure IV.14 représente le spectre de DRX correspondant à l'échantillon recuit à 1000 °C pendant 90 min. l'analyse de ce spectre montre que en augmentant la température de recuit on remarque que la phase β se transforme en phase poly cristallin α . Les raie (102), (004), (105) correspondant à la phase α - FeSi₂ [Fichier ASTM N° (22-1113)].

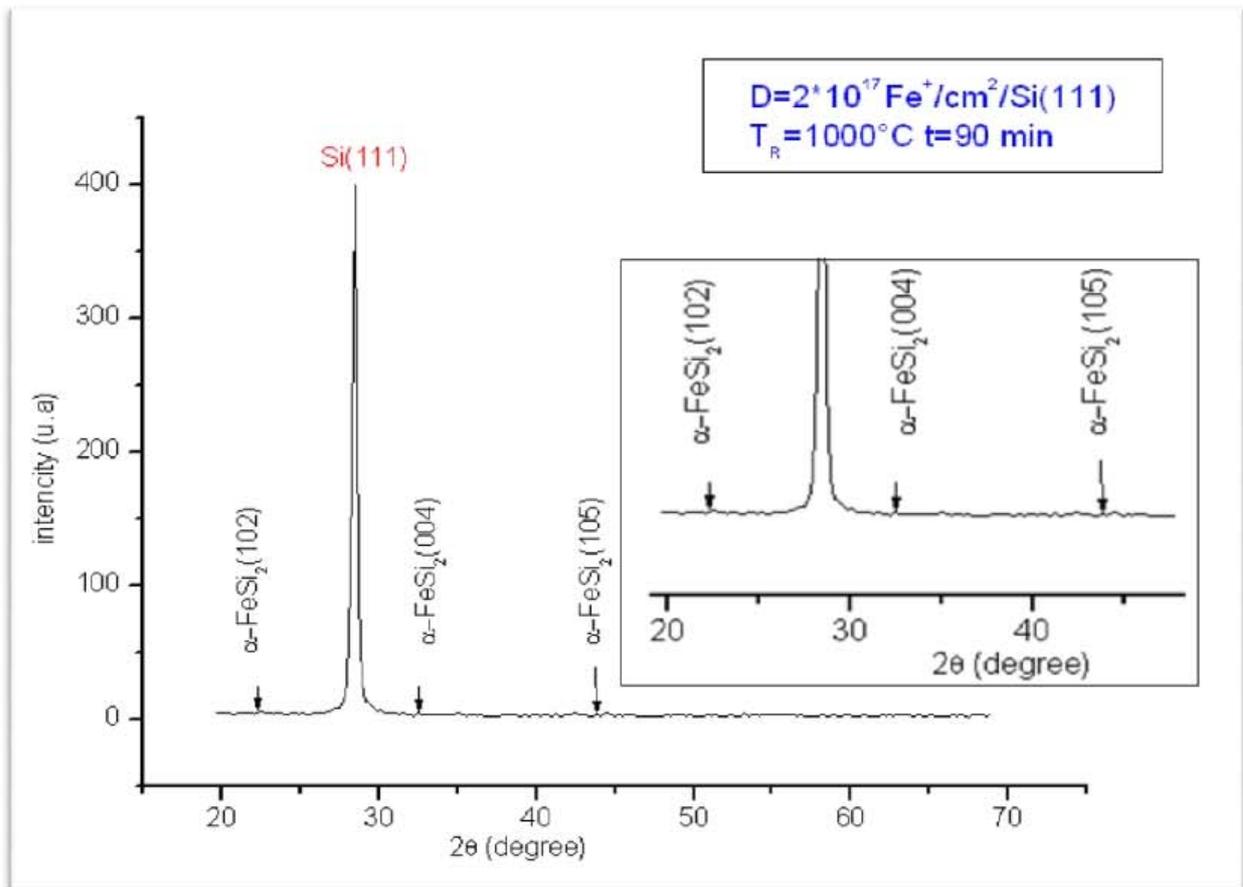


Figure IV.14 : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Fe/Si(111) implanté à 500 °C et recuit à 1000°C pendant 90 min.

IV.3. Conditions expérimentales mises en œuvre durant la mesure de la résistivité par la méthode de 4 pointes

La mesure électrique est basée sur la mesure de la résistivité et/ou de la résistance carrée. Nous avons utilisé un résistivimètre de type "CMT-SR2000N" (Fig. IV.3.1.) appartenant au département d'électronique de la faculté des ingénieurs de l'université de Batna. C'est un dispositif équipé de quatre pointes (en alliage de tungstène) alignées et équidistantes de 1 mm (*i.e.* $S = 1$ mm). Le courant qui s'impose entre les pointes externes vaut 0.3 mA, quant aux pointes internes, elles servent à fournir la tension ΔU .

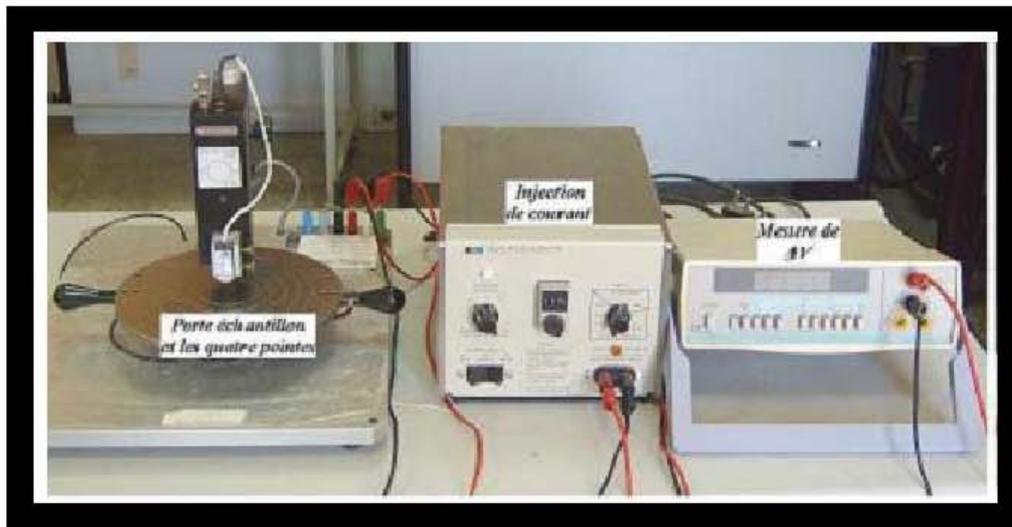


Figure. IV.3.1 : Dispositif expérimental utilisé pour mesurer la résistivité des spécimens par la méthode de quatre pointes.

IV.4. Mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes

La mesure de la résistivité a été effectuée par la méthode des quatre pointes comme expliquée en chapitre II. Sur la figure (IV.3.2) on représente les variations de cette grandeur par rapport au traitement appliqué à chaque spécimen. Dans le premier point, nous reportons le cas de l'échantillon recuit à 750°C pendant 90 min, dans le deuxième nous indiquons le résultat relatif à un échantillon recuit à 850°C pendant 90 min, quand au troisième point, il représente la valeur trouvée à partir d'un échantillon implanté et traité thermiquement à 900°C durant 90 min. De ces résultats on constate que la résistivité de l'échantillon Fe/Si(111) diminue avec l'augmentation de la température de recuit traduisant la recristallisation de la couche endommagée à l'interface β -FeSi₂/Si. Le dernier point obtenu est celui de l'échantillon implanté et traité thermiquement à 1000°C durant 90 min.

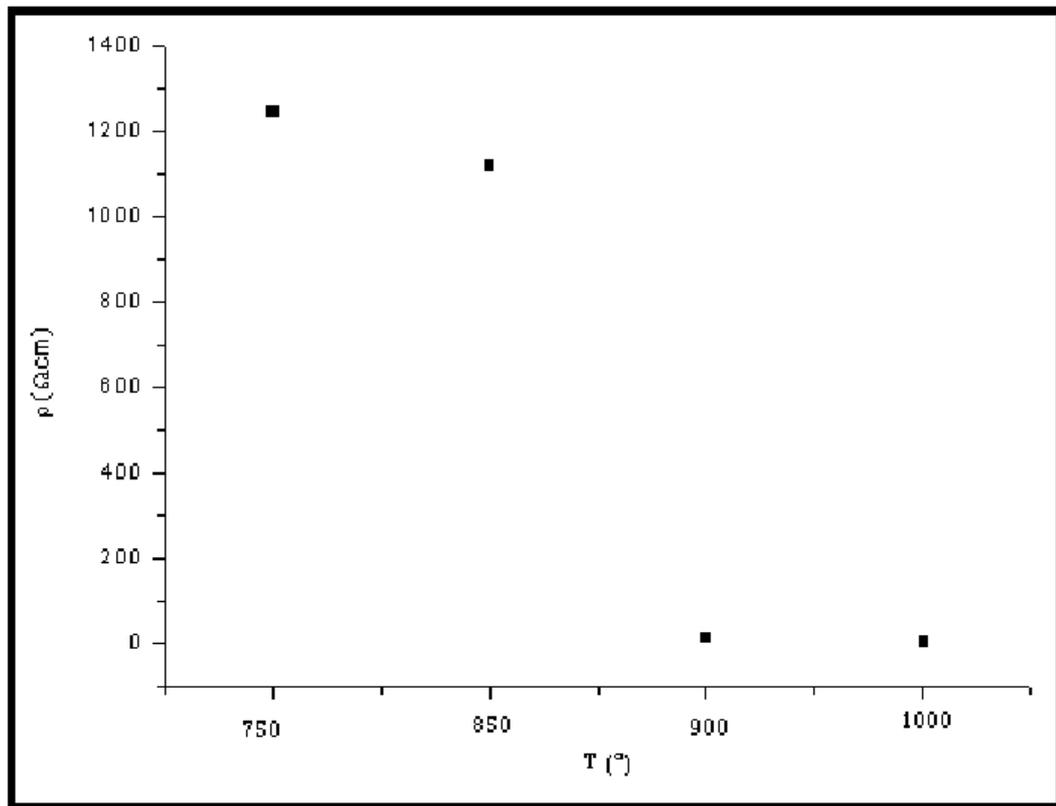


Figure IV.3.2 : Variation de la résistivité en fonction du traitement thermique effectué à chaque échantillon.

Conclusion

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 la couche enterrée de disiliciure de fer semiconducteur $\beta\text{-FeSi}_2$, élaborée par implantations d'ions de fer à $T_{\text{impl}}=500$ °C, avec une dose de 2×10^{17} Fe^+/cm^2 et une énergie égale à 195 keV dans un substrat Si(111) de type P, suivie d'un recuit thermique effectué sous atmosphère de gaz inerte (N_2) entre 750 et 900 °C pendant 90 min, montre que la croissance de la phase $\beta\text{-FeSi}_2$ sur le substrat Si(111) est épitaxiale suivant la relation épitaxiale $\beta\text{-FeSi}_2$ (220) //Si(111) et/ou $\beta\text{-FeSi}_2$ (202) //Si(111).

Le recuit de même échantillon Fe/Si(111) à 1000 °C mène à l'apparition d'une phase $\alpha\text{-FeSi}_2$ sous forme polycristalline (transition de phase $\beta \rightarrow \alpha$).

On constate que la résistivité de l'échantillon Fe/Si(111) diminue avec l'augmentation de la température de recuit traduisant la recristallisation de la couche endommagée à l'interface $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}$.

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 reaction. 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. Anterrosches, 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] G. W. Rubloff, surface science 132, p. 268-314 (1983).
- [16] Maex K., Von Rossum M. Properties of Metal Silicides. EMIS Data Reviews. Vol. 14, INSPEC, 1995.
- [17] P. Knauth, A. Charai, C. Begman, and P. Gas, J. Appl. Phys, 76 (9), 5195 (1994).
- [18] 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).
- [19] K. N. Tu and J. W. Mayer, “*Thin films-Interdiffusion and reactions*”, Princeton, New Jersey, chap. 10 (1978).
- [20] U. Gösele and K. N. Tu, J. Appl. Phys., 53 (4), 3252 (1982).
- [21] R. D. Thompson and K. N. Tu, Thin Solid Films, 93, p 265-274 (1982).
- [22] G. Ohaviani, J. Vac. Sci. Technol. 116, 1112 (1979).
- [23] B. Y. Tsauro, S. S. Lau, J. W. Mayer and M. A. Nicolet, Appl. Phys. Left., 38, 922 (1981).
- [24] L. Zhang and D. G. Ivey, J. Appl. Phys., 71 (9), 4314 (1992).
- [25] L. Zhang and D. G. Ivey, Thin Solid Films, 245, 234 (1994).
- [26] A. Hinaki, Appl. Surf. Sci. 56-58, 370 (1994).
- [27] S. L. Zhang and P. M. d’Heurl. Materials Science forum, 59, 155 (1994).
- [28] M. A. Nicolet, and S. S. Lau in “*VLSI Electronic Microstructure Science*”, Academic Press Newyork, 330 (1983).
- [29] K. N. Ann. Rev. Mater. Sci. 15, p. 147-176 (1985).
- [30] L. Poling and A. Soldate, Acta Cryst. 1, 121 (1948).
- [31] Y. Dusaussoy, J. Portas, R. Waandji and B. Roques, Acta Cryst. B 27. 1207 (1971).

- [32] S. S. Law, J. S. Y. FENG, J. O. Olowafe and M. A. Nicolet, *Thin Solid Films*, 415 (1975).
- [33] U. Bikholz et A. Fruhauf, *Physi-Status Solidi* 39, 197 (1970).
- [34] T. Miya, Y. Terunuma, T. Hosaka and T. Miyashita, *Electron. Lett.* 15, 108 (1979).
- [35] E. H. A. Dekempeneer, J.J.M. Ottenheim, D. W. E. Vandenhoudt, C. W. T. Bulle-Lieuwma and E. G. C. Lathouwers, *Appl. Phys. Lett.* 59 (1991) 467.
- [36] D. Gerthsen, K Radermacher, Ch. Deiker and S. Mantl, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 3788.
- [37] 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.
- [38] J. Chevrier, P. Stocer, Le Thanh, J. M. Gay and J. Derrien, *Europhys. Lett.* 22 (1993) 449.
- [39] Y. Dusaussoy, J. Protas, R. Wandji and B. Roques, *Acta. Cryst. B* 27 (1971) 1209
- [40] T. Kojima. *Phys. Status Solidi (a)* 111, 233 (1989) et références citées.
- [41] U. Stöher, R. Vogges berg, et U. Bikholz, *Energy Convers. Mgmt* 30, 143 (1990).
- [42] S. Brehem, P. Lengsfeld, P. Stauss, H. Lange, W. Fuhs, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 3187
- [43] C. A. Dimitriadis, J H. Werner, J. Weber and R. Nesper, *J. Appl. Phys.* 53, 1726 (1990).
- [44] S. Petersson, J. A. Reimer, F. M d'Heurle, and P. A. Tove, *J. Appl. Phys.* 53, 3342 (1982).
- [45] I. Nishida, *J. Mat. Sci.* 7, 435 (1972).
- [46] K. Lefki, Thèse d'Université, Grenoble I (1992).
- [47] N. Onda, J. Henz, E. Müller and H. Van Känel, *Appl. Surf. Sci.* 56.58, 421 (1992).
- [48] G. Grimaldi, P. Baeri, C. Spinella, and S. Lagomarsino, *Appl. Phys. Lett.* 60, 1132 (1992).
- [49] N. E. Christensen, *Phys. Rev.* B42, 7148 (1990).
N. Motta et N. E. Christensen, *Phys. Rev.* B43, 4902 (1991).
- [50] Y. Zheng, A. Taccoen and J. F. Petroff, *J. Appl. Cryst.* (1992).
- [51] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London* 147, 145, 1875.
- [52] M.T. Reetz, W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.* 116, 7401, 1994.
- [53] E.L. Venturini, J.P. Wilcoxon, P.P. Newcomer, *Mater. Res. Symp. Proc.* 351, 311, 1994.
- [54] K. Landfester, *Adv. Mater.* 13 (10), 765, 2001.
- [55] P.H. Hess, P.H. Parker, *J. Appl. Sci.* 10, 1915, 1966.
- [56] K. S. Suslick, M. Fang, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* 118, 11960, 1996.
- [57] K. E. Gonsalves, S. E. Rangarajan, A. Garcia-Ruiz, C. C. Law, *J. Mater. Sci. Lett.* 15, 1264, 1996

- [58] X. Q. Zhao, F. Zheng, Y. Liang, Z. Q. Hu, Y. B. Xu, *J. Mater. Lett.* 21, 285, 1994.
- [59] M. T. Ould Ely, Nanoparticules magnétiques à partir de précurseurs organométalliques: *Synthèse et propriétés physiques*, Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse, 1998.
- [60] T. Lutz, Synthèse et Caractérisations de nanoparticules métalliques dans des *matrices amorphes*, Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1998.
- [61] L. Huang, Y. Xu, *Appl. Cata. A* 205, 183, 2001.
- [62] L. Zhang, A. Manthiram, *J. Mater. Chem.* 6, 999, 1996.
- [63] P. Braunstein, H. P. Kormann, W. Meyer-Zaika, R. Pugin, G. Schmid, *Chem. Eur. J.* 6, 4637, 2000.
- [64] K. Sattler, J. Mühlbach, E. Rechnagel, *Phys. Rev. Lett.* 45, 821, 1980.
- [65] H.M. Smith, A.F. Turner, *Appl. Opt.* 4, 147, 1965.
- [66] V. Dupuis, J.P. Perez, J. Tuaillon, V. Paillard, P. Mélinon, A. Perez, B. Barbara, L. Thomas, S. Fayeulle, J.M. Gay, *J. Appl. Phys.* 76 (10), 6676, 1994.
- [67] V. P. Dravis, J. J. Host, M. H. Teng, B. Elliott, T. O. Mason, J. R. Weertman, *Nature* 374, 602, 1995.
- [68] J. Jiao, S. Seraphin, X. Wang, J. C. Withers, *J. Appl. Phys.* 80, 103, 1996.
- [69] R. Sashardi, R. Sen, G. N. Subanna, K. R. Kannan, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* 231, 308, 1994.
- [70] C. F. Kernizan, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, G. C. Hadjipanayis, *Chem. Mater.* 2, 70, 1991.
- [71] S. A. Edlestein, B. N. Das, R. L. Holtz, N. C. Koon, M. Rubenstein, S. A. Wolf, *J. Appl. Phys.* 61, 3320, 1987.
- [72] O. Cíntora-González, Structure et propriétés magnétiques de nanoparticules de métaux de transition élaborées par implantation ionique dans des verres de *silice*, Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 2000.
- [73] J. Lindhard, N. Scharff, H.E. Schiott, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Slesk.* 33, 14, 1963.
- [74] W.R. Grove, *Philos. Mag.* 5, 203, 1853.

- [75] P. Sigmund, *Phys. Rev.* **184**, 383, 1969.
- [76] S. Schlutig, Contribution à l'étude de la pulvérisation et de l'endommagement du dioxyde d'uranium par les ions lourds rapides, Thèse, Université de Caen, 2001.
- [77] K. Wittmaack, in *Inelastic Ion-Surface Collisions*, ed. by N.H. Tolk, J.C. Tully, W. Heiland, C.W. White, Academic New York 153, 1977.
- [78] K. Wien, O. Becker, W. Guthier, R. Matthäus, R. Moshhammer, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* **19**, 971, 1991.
- [79] D.A. Thompson, *Rad. Eff.* **56**, 105, 1981.
- [80] B. Agius, M. Fromen et co-auteur, "Surface, Interface et films minces", Ed-Dunod. Bordas. Paris (1990).
- [81] Berthoumieux E., Berthier B., Moreau C., Gallien J. P. and Raoux A. C. (1998) - Parameterization of nuclear reactions cross section using R-matrix theory, *Nucl. Instr. and Meth. B* 136-138, 55-59
- [82] Bozoian M. - Deviations from Rutherford backscattering for $Z=1,2$ projectiles, *Nucl. Instr. and Meth. B* **58**, 127-131(1991)
- [83] Bozoian M., Hubbard K. and Nastasi M. (1990) - Deviations from Rutherford-scattering cross sections, *Nucl. Instr. and Meth. B* **51**, 311-319
- [84] **Mayer M. (1997-1998)** - SIMNRA ©, v5.0, Max-Planck-Institut für Metallphysik, www.rzg.mpg.de/~mam/
- [85] N. Bibic, V. Milinovic, S. Dhar, K. P. Lieb, M. Milosavljevic, M. Silijegovic, D. Perusko, *Thin Solid Films*, 459 (2004) 23-27.
- [86] S.A.E. Johansson, J.L. Campbell, *PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis*, Wiley, Chichester, 1988
- [87] S.Q. Wang, *Material Research Society Bulletin* **XIX** (8), (1994) p.30
- [88] M.O. Krause, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8** (1979) 307
- [89] M.H. Chen, B. Crasemann, H. Mark, *Phys. Rev. A* **24** (1981) 177
- [90] Y. Murakami, I. Tsunoda, H. Kido, A. Kenjo, T. Sadoh, M. Miyao, T.
- [91] L.J. Van der Pauw, *Philips Research Reports* Vol.13, No.1 (1958)

تحضير سلسيورات الحديد بواسطة الغرس الأيوني

ملخص:

الشريحة الموازية لسليسيور الحديد (β -FeSi₂) حضرت عن طريق الحزمة الأيونية المصطنعة (الغرس الأيوني) في مساند من السيلكون ذات الاتجاه (111) من النوع P، بواسطة غرس أيونات الحديد ذات طاقة 195 keV وبجرعة $2 \times 10^{17} Fe^+ / cm^2$ ، متبوعة بتسخين حراري عند درجات الحرارة على الترتيب 750°C، 850°C، 900°C و 1000°C تحت ضغط غاز النتروجين.

التقنيات المستعملة لدراسة بنية الطور هي:

- مطيافية التشتت الخلفي لردفورد (RBS).

- انعراج الأشعة السينية (XRD).

نتائج هذه التحليلات وضحت بأن نمو حبيبات الطور كانت موازية للمستويات البلورية بالعلاقة التالية:



وعند درجة الحرارة 1000°C يظهر طور α متعدد البلورات (تحول طوري $\beta \rightarrow \alpha$).

كلمات مفتاحية: شرائح رقيقة، سلسيورات الحديد، الغرس الأيوني، DRX, RBS

Synthesis of iron silicide by ion implantation

Abstract

A buried layer of iron disilicide β -FeSi₂ is prepared by ion beam synthesis (IBS) in Si(111) P-type by implantation of 195 keV Fe ions at $T_{imp.}=500^\circ\text{C}$ with a dose of $2 \times 10^{17} Fe^+ / cm^2$ followed by annealing in nitrogen atmosphere at 750°C, 850°C, 900°C and 1000°C for 90 min.

The investigation of the phase composition is carried out by Rutherford backscattering spectrometry (RBS), whereas the structural characterization is obtained by X-ray diffraction. The precipitates favor epitaxial growth with respect to Si (111) planes with epitaxial relationship (220) β -FeSi₂// (111)Si and the appearance of a polycrystal phase α (phase transition $\beta \rightarrow \alpha$) at 1000°C.

Key words: Thin Films, Iron Silicide, Ion Beam Synthesis, XRD, RBS.

Synthèse des siliciures de fer par implantation ionique

Résumé :

Une couche enterrée du disiliciure de fer semi-conducteur est préparée à l'aide de faisceau d'ions (IBS) dans un substrat Si(111) de type P. La couche est obtenue par implantations d'ions de fer à $T_{imp.}=500^\circ\text{C}$, avec une dose de $2 \times 10^{17} Fe^+ / cm^2$ et une énergie égale à 195 keV, suivie d'un recuit thermique effectué sous atmosphère de gaz inerte, à 750°C, 850°C, 900°C, et 1000°C pendant 90 min. L'analyse quantitative de la phase formée est réalisée à l'aide de la spectroscopie d'ions rétrodiffusés de Rutherford (RBS). La diffraction des rayons X est utilisée pour les caractérisations structurales et microstructurales.

L'étude montre que la croissance des précipités β -FeSi₂ sur le substrat Si(111) est épitaxiale suivant la relation épitaxiale β -FeSi₂ (220)//Si(111) et l'apparition d'une Phase α -FeSi₂ sous forme polycristalline (transition de phase $\beta \rightarrow \alpha$) à 1000°C.

Mots clés: Couches minces, Siliciure de fer, IBS, XRD, RBS.