

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministre de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mouloud MAMMERI de TIZI-OUZOU
Faculté de Génie Electrique et d'Informatique.
Département d'Electronique



Mémoire

De fin d'études

En vue de l'obtention du Diplôme d'Ingénieur d'état

En Electronique.

Option : Instrumentation

Thème

*Etude et contribution à la réalisation
d'une structure FeSi/Si par la méthode
électrochimique assistée par ultrasons*

Dirigé par :
Mr : R. ZIRMI

Réalisé par :
M^{elle} : BOUSSOUALEM Safia

Promotion 2007-2008

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A ceux qui m'ont donné sans rien attendre en retour mais à part ma réussite, à ceux qui m'ont appris à aller au bout de mes ambitions, à ceux qui ont toujours cru en moi : mes très chers parents que Dieu me les garde.

- *A mes très chers frères (Youcef, Mouloud, Rachid, Karim, Boualem et Yazid).*
- *A mes très chères sœurs (Nadia et Baya).*
- *A mes belles sœurs (Hakima et Hazira).*
- *A mes neveux (Hamza et Mohamed).*
- *A mes nièces (Maria et Marianne).*
- *A mon grand père, mes oncles et mes tantes.*
- *A toute la famille BOUSSOUALEM, SIDHOUM, OUAAD, ILOULI et HANDA.*
- *A ma très chère amie Kahina et toute sa famille.*
- *A tous mes amis (es), (Imane, Samia, Dahbia, Meziane, Amirouche, Toufik, Hakim, Amine...*
- *A tout ceux qui ont été toujours présent à mes cotés.*
- *A la promotion 5eme année surtout l'option instrumentation.*
- *A tous ceux qui me connaît de près ou de loin.*

BOUSSOUALEM Safia

Remerciements

En premier lieu, on remercie le bon Dieu, le créateur qui nous a facilité le chemin et donné à nous la patience, le courage, la force et la volonté nécessaire pour achever ce travail.

Je tiens à remercier, mon promoteur Mr : R.ZIRMI pour tous le soutien le suivi qu'il m'a apporté tout au long de notre projet.

Je tiens à remercier, Mr : M.S.BELKAID, doyen de FGFI et responsable du laboratoire de la microélectronique pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Je tiens à remercier, mon frère Karim pour tous le soutien et l'aide qu'il m'a apporté dans ce travail.

Ensuite, j'exprime mes profonds et sincères remerciements à Mr : S.AZEM et Mr : MEZIANi responsables de laboratoire de diffraction de rayon X à HASNAOVA.

Mes remerciements vont droit à tous mes enseignants de primaire à l'université qui m'ont transmis leur savoir.

Nous tenons enfin à remercier d'avance, Monsieur le président et les membres de jury qui nous feront l'honneur de juger notre travail.

Que toute personne qui, d'une manière ou d'autre, m'a aidé et encouragé tous au long de ce travail.

Sommaire

Introduction générale

Chapitre 1 : Généralités (Silicium-Fer-Siliciure)

I.1.Silicium.....	1
I.1.1.Définition de Silicium.....	1
I.1.2. Fabrication.....	1
I.1.2.1. La réduction.....	1
I.1.2.2. Purification.....	1
I.1.3. Caractéristiques de Silicium.....	2
I.1.3.1. Structure cristallographique du silicium.....	2
I.1.4. Types de silicium.....	3
I.1.4.1. Silicium polycristallin.....	3
I.1.4.2. Silicium multicristallin.....	3
I.1.4.3. Silicium monocristallin.....	4
I.1.4.3.1 Fabrication de silicium monocristallin	4
I.1.4.3.1.1. Méthode CZOLCHRAJSKI.....	5
I.1.4.3.1.2. Méthode de la fusion de zone.....	5
I.1.5. Diagramme des bandes d'énergie.....	6
I.1.5.1. Dopage.....	7
I.1.5.1.1. Silicium de type N.....	7
I.1.5.1.2. Silicium de type P.....	8
I.1.6. Les défauts dans les cristaux.....	9
I.1.6.1. Les défauts ponctuels.....	9
I.1.6.1.1. Les lacunes (défaut de Schottky).....	9
I.1.6.1.2. L'interstitiels.....	9
I.1.6.1.3. Les antisites.....	9
I.1.6.1.4. Défaut de Frenkel.....	9
I.1.6.2 Défauts non ponctuels : "Dislocation"	10
I.1.6.3. Vibration thermique (phonon).....	11
I.1.7. Rôle des défauts.....	11
I.2 Le fer	12
I.2.1.Propriétés du fer.....	12
I.2.1.1. Propriété physique.....	12
I.2.1.2. Propriété chimique.....	12
I.2.2. Les caractéristiques.....	13
I.3. Siliciure.....	14
I.3.1. Définition de Siliciure.....	14
I.3.2. Cinétique de formation des Siliciure.....	14
I.3.2.1. Formation des Siliciures.....	14
I.3.2.2.Considération thermodynamique.....	15
I.3.3.Cinétique de la croissance des Siliciures.....	16
I.3.4. Influence des impuretés et des dopants sur la Siliciuration.....	17

1.3.4.1. Influence des impuretés.....	17
1.3.4.2. Influences des dopants.....	17
1.3.5. Quelques types de siliciure.....	17
1.3.5.1. Siliciure de fer.....	17
1.3.5.1.1. Système Fe-Si.....	17
1.3.5.1.2. La structure cristallographique des siliciures de fer.....	18
1.3.5.1.3. Propriété et application de siliciure de fer.....	19
1.3.5.2. Siliciure de nickel.....	20
1.3.5.2.1. étapes de formation de siliciure de nickel.....	20
1.3.5.3. siliciure de titane.....	21
1.3.5.4. siliciure de platine.....	21

Chapitre 2 : structure métal-semi-conducteur

II. Définition.....	22
a. Travail de sortie.....	22
b. Niveau du vide.....	22
c. L'affinité électronique.....	22
II.1. Diagramme des bandes d'énergie.....	23
II.1.1. Cas ou $q\Phi_m = q\Phi_s$	24
II.2. Cas ou $q\Phi_m > q\Phi_s$	25
II.2.1. semi-conducteur de type N.....	25
II.2.1.1. la polarisation.....	26
II.2.1.1.a) polarisation directe.....	26
II.2.1.1.b. polarisations inverse.....	26
II.2.2. Semi-conducteur type P.....	27
II.3. $q\Phi_m < q\Phi_s$	27
II.3.1. Semi-conducteur de type N.....	27
II.3.2. Semi-conducteur type P.....	28
II.4. Zone de charge d'espace.....	29
II.4.1. Champ et potentiel électrique.....	29
II.5. Modes de conduction de contact métal-semiconducteur.....	32

Chapitre 3 technique de dépôt et de caractérisation des couches minces

III.1. Formation d'une couche mince.....	34
III.2. Techniques de dépôt	34
III.2.1. Pulvérisation cathodique	35
III.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	36
III.2.3. L'épithaxie par jet moléculaire (EJM)	37
III.2.4. L'électrochimie	38
III.2.4.1. Généralités sur l'électrochimie	38
III.2.4.2. Réactions aux électrodes	39
III.2.4.2.1. Aspects thermodynamiques	39

III.2.4.2.2. Exemple d'application	40
III.3. Technique de caractérisation	41
III.3.1. La microscopie à effet tunnel (STM)	41
III.3.1.1. Principe de fonctionnement de STM.....	41
III.3.2. La diffraction des rayons X (DRX)	42
III.3.2.1. Définition	42
III.3.2.2. Dispositifs expérimental	43
III.3.3. les spectrométries de fluorescence X	44
III.3.3.1. Spectrométrie à dispersion de longueur d'onde (WDS)	44
III.3.3.2. Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS)	45
III.3.4. La microscopie électronique à balayage (MEB)	46
III.3.4.1. Principe générale de MEB	46
III.3.4.2. Système de détection	47

Chapitre 4 *Partie pratique : Dépôt électrochimique- résultats expérimentaux*

IV.1. Préparation de substrat.....	49
IV.2. Dépôt électrochimique du fer sur silicium assisté par ultrasons	50
IV.2.1. Généralités sur les ultrasons	50
IV.2.1.1. Définition	50
IV.2.1.2. Propagation d'ondes ultrasonores	50
IV.2.1.3. Description de la méthode électrochimique assistée par ultrasons.....	51
IV.2.1.4 Les différentes parties du système électrochimique	51
IV.2.1.5. réalisation d'un recuit thermique	53
IV.3. Les résultats.....	54
IV.3.2. La caractérisation par diffraction de rayon x	54

Conclusion générale

Annexe

Bibliographie

Dans le début des années 70, l'industrie des semiconducteur, généralement le silicium qui est un matériau de base pour la plupart des dispositifs électronique (comme les circuits intégrés, les mémoires...etc.), n'a pas cessé à se développer. Cette progression régulière et soutenue est principalement due à ce qui s'est avéré être la clé du succès de la microélectronique : La réduction de la taille des dispositifs qui a permis d'améliorer leurs performances tout en réduisant leur coût.

Les interfaces Métal/Semiconducteur jouent un rôle très important dans presque tous les domaines technologiques modernes, particulière dans la microélectronique.

L'emploi des siliciures de différents métaux est primordial pour obtenir des circuits intégrés à très forte densité de composants. Les siliciures de Fer sont fortement étudiés à cause de leurs propriétés spécifique et leurs applications dans les dispositifs microélectronique.

Le choix d'une méthode de déposition se base par le but désiré, le dépôt peut être par voie chimique, par voie physique ou par voie électrochimique.

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres. Le premier chapitre présente un bref aperçu sur les matériaux de base qui sont le silicium (Si), le fer (Fe) et le siliciure de fer et ses propriétés.

Dans le deuxième chapitre, nous avons étudiés la structure Métal/Semiconducteur.

Le troisième chapitre, consiste à étudier les techniques de dépôt des couches minces et les techniques de caractérisations.

Dans le quatrième chapitre, qui est la partie pratique présente la procédure de nettoyage du substrat et la fabrication d'un dépôt de fer sur le substrat de silicium par la méthode de déposition électrochimique assisté par ultrason, ainsi que les résultats expérimentaux.

On termine ce mémoire par une conclusion qui sera une synthèse sur le travail accompli.

I.1.Silicium :**I.1.1.Définition de Silicium :**

C'est un élément chimique de la famille des cristallogènes, et c'est parmi les éléments les plus abondants sur la terre. Il appartient à la colonne quatre du tableau périodique, il a quatre électrons périphériques qu'ils mettent en commun avec quatre voisins pour établir des liaisons covalentes.

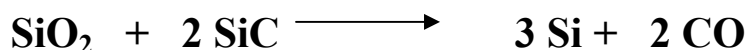
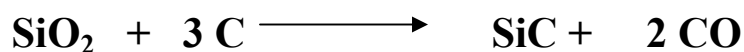
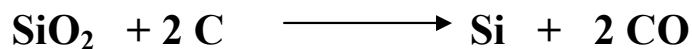
Il est utilisé dans plusieurs dispositifs électroniques comme les diodes, les transistors, pour fabriquer des modules solaires photovoltaïques...etc.

I.1.2. Fabrication :

Le silicium n'existe pas naturellement à l'état libre sur la terre, mais il est très abondant sous forme d'oxydes : Silice (le sable, le quartz) ou les Silicates (comme les silicates d'aluminium), et pour obtenir du Silicium métallurgiques, il faut réduire et purifier cet oxyde.

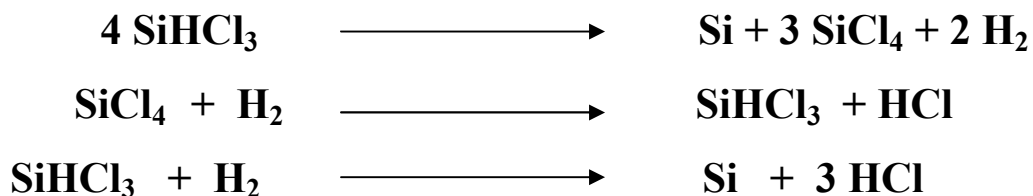
I.1.2.1. La réduction :

Pour obtenir du Silicium de qualité métallurgique pur à 98%, on chauffe au four électrique un mélange de coke et de sable riche en silice, selon les réactions suivantes ;

**I. 1.2.2. Purification:**

On traite le Silicium obtenu, par la réduction, par l'acide chlorhydrique à l'hydre vers 250 °C pour former un gaz plus facile à purifier (le chlorosilane (SiHCl_3)). Après une distillation fractionnée, ce dernier est réduit par de l'Hydrogène à une température de 1000 °C pour former finalement du Silicium de qualité 8N.

Les réactions sont :



I.1.3. Caractéristiques de Silicium :

I.1.3.1. Structure cristallographique du silicium :

Le silicium est un cristal de structure cristallographique du type de diamant avec une distance interatomique $d = 2,35 \text{ \AA}$, c'est une structure cubique à face centrée, avec les paramètres de maille suivants :

$$a = b = c = 543,07 \text{ pm}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

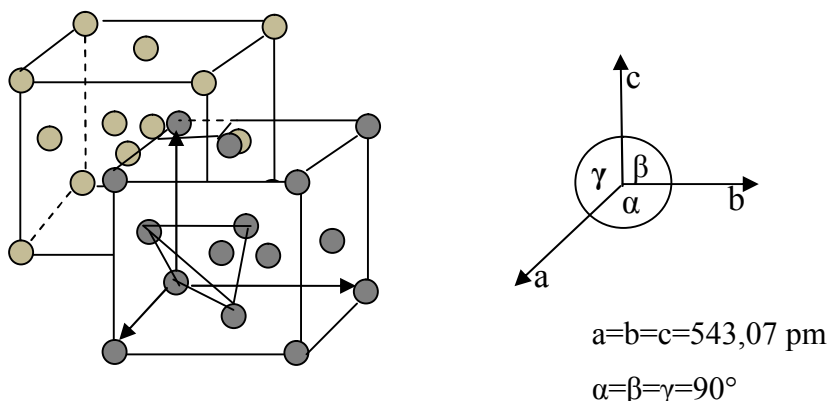


Figure I.1 : structure cristallographique du silicium

On résume les caractéristiques de Silicium dans ce tableau :

Caractéristiques	valeurs
Numéro atomique	28
Configuration électrique	[Ne]3S ² 3P ²
Rayon atomique (Pm)	117,6
Température de fusion (°C)	1696
Énergie de fusion (KJ/mol)	50,55
Affinité électronique (ev)	4,01
Mobilité des électrons à 300K (cm ² /v/s)	1400
Mobilité des trous à 300K (cm ² /v/s)	600
Bande interdite (gap) (eV)	1,2

Tableau I.1: Caractéristiques de Silicium

I.1.4. Types de silicium :

I.1.4.1. Silicium polycristallin :

On peut réaliser d'un seul coup un lingot de grandes dimensions par refroidissement directionnel d'une masse de silicium en fusion. Le lingot obtenu est composé de plusieurs gros cristaux, séparés par des joints de grain. Ce matériau, moins homogène que le silicium monocristallin, mais sa fabrication est plus facile.

I.1.4.2. Silicium multicristallin :

Le silicium multicristallin est composé de monocristaux (grain) qui ont une taille de l'ordre du millimètre chaque grain a une taille et une orientation cristallographique différente de celle de son voisin. Les monocristaux sont séparés les uns des autres par des zones perturbées appelées joints de grains.

I.1.4.3. Silicium monocristallin :

Le silicium monocristallin est constitué d'un seul grain monocristallin, il correspond à la structure idéale de ce cristal. Il présente deux principaux avantages : l'absence des joints de grains qui permet d'éviter la recombinaison des porteurs et la présence d'une seule orientation cristallographique.

I.1.4.3.1 Elaboration de silicium monocristallin :

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour fabriquer du silicium monocristallin.

Le silicium monocristallin est obtenu généralement soit par la méthode de CZOLCHRALSKI, soit par le procédé de la "zone fondue".

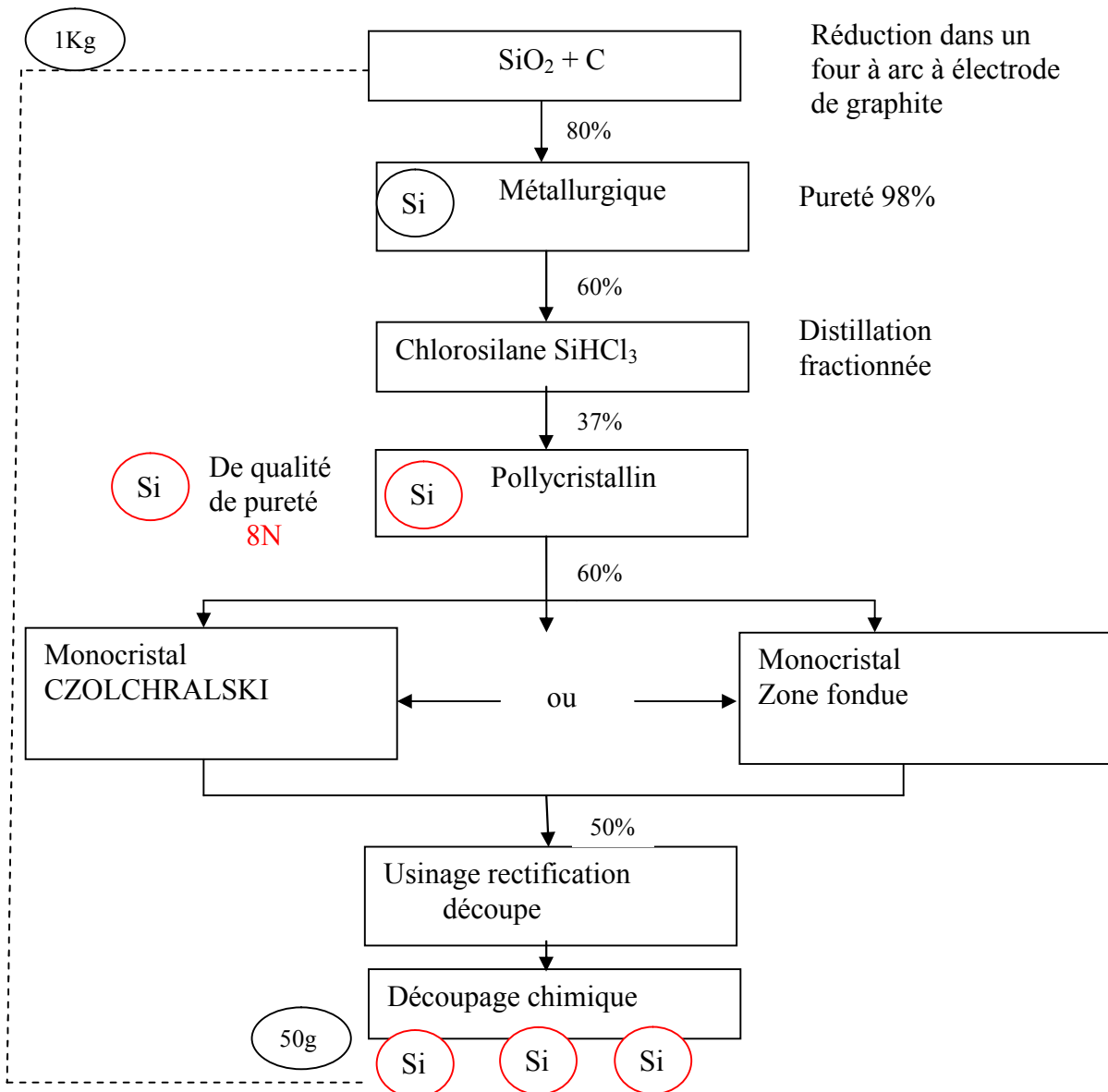


Figure I.2 : diagramme représente les étapes de fabrication de silicium monocristallin

I.1.4.3.1.1. Méthode CZOLCHRALSKI :

Le Germe placé au bout d'une tige est amené au contact d'un bain fondu du Si contenu dans un creuset. On relève alors lentement la tige animée d'un mouvement de rotation sur elle-même. Le Silicium liquide s'y solidifie dans un état ordonné orienté par le germe. En réglant la vitesse de relevage de la tige on amène le cristal tiré au diamètre voulu.

Le dopage du lingot est effectué par adjonction dans le bain liquide d'impuretés convenables en quantité contrôlée.

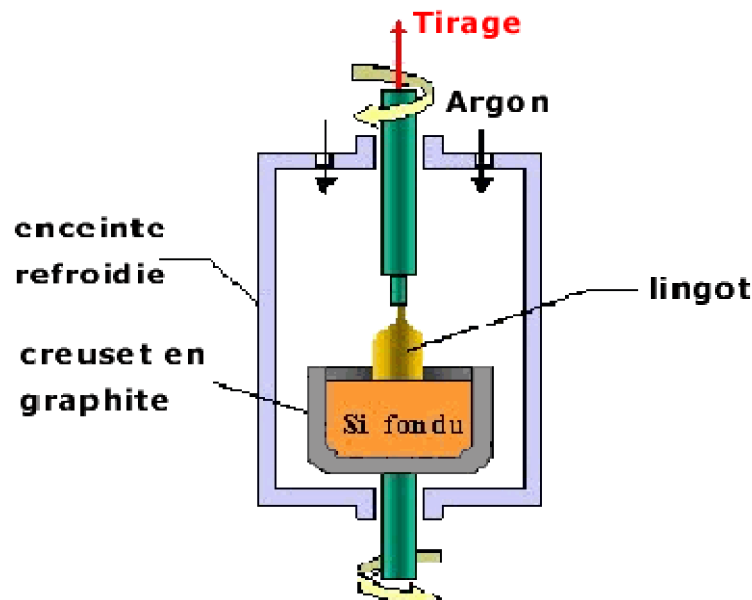


Figure I.3 : Tirage d'un lingot par la technique Czochralski

I.1.4.3.1.2. Méthode de la fusion de zone :

Cette méthode consiste à partir d'un lingot de silicium polycristallin obtenu dans le réacteur de réduction du trichlorosilane. La cristallisation est obtenue en pilotant la croissance à partir d'un germe fixé en extrémité de lingot par le déplacement d'une zone fondue. Cette zone est chauffée en limite de fusion du silicium grâce à l'alimentation d'une bobine parcourue par un courant haute fréquence (courant de Foucault).

Cette méthode est aussi utilisée pour purifier un lingot ; on exploite en effet les phénomènes de diffusion des impuretés à haute température dans un solide.

Dans ce cas, on peut monter jusqu'à trois bobines autour du lingot qui sont parcourues par un courant HF. C'est un moyen pour obtenir des lingots de faible dopage résiduel notamment nécessaires pour la réalisation de composants de puissance.

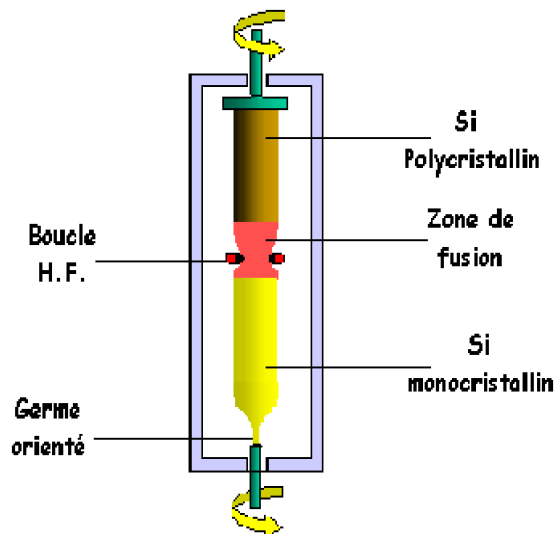


Figure I.4 : Cristallisation du lingot et purification par la méthode de fusion de zone

I.1.5. Diagramme des bandes d'énergie :

Le Gap est par définition la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence.

Le Gap du Si est indirect car le transfert des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction s'accompagne d'un changement de vecteur K.

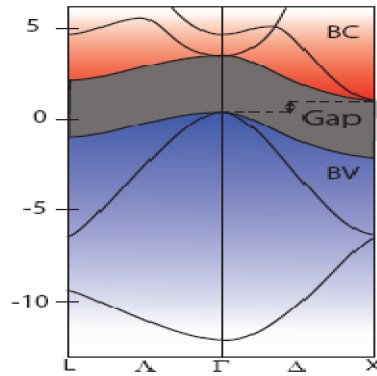


Figure I.5 : Diagramme des bandes d'énergie

I.1.5.1. Dopage :

Pour modifier les propriétés électriques du Silicium, on le dope d'une manière contrôlée avec des atomes spécifiques. On le dope par des impuretés pentavalentes ou trivalentes.

I.1.5.1.1. Silicium de type N :

On dope le Silicium par des impuretés pentavalentes, généralement le phosphore (P), ce sont des atomes donneurs. Quatre électrons de valence de Phosphore (P) occupent des liaisons covalentes, et le dernier électron reste libre. Le nombre d'électrons augmente mais le nombre de trous diminue ; les porteurs majoritaires sont des électrons.

Si N_D est la concentration des atomes donneurs, ceux-ci vont libérer $n=N_D$ électrons libres.

Les concentrations en électrons libres (n) et en trous libres (p) sont liées par la loi d'action de masse :

$$n \cdot p = n_i^2 \quad \text{avec} \quad n > p$$

Le niveau indicateur de Fermi E_{Fn} se déplace donc du milieu de la bande interdite E_{Fi} vers la bande de conduction de telle manière que

$$\Delta E_n = kT \ln (N_D/n_i)$$

Avec $\Delta E_n = E_{Fn} - E_F$

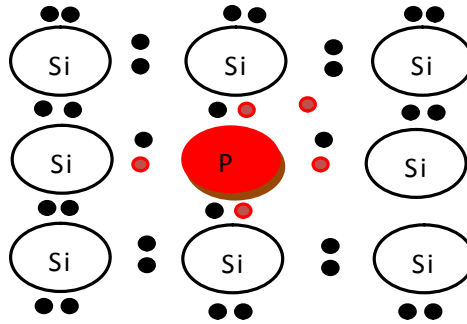


Figure I.6 : Atome de Phosphore substitué à un atome de Silicium

I.1.5.1.2. Silicium de type P :

On dope le Silicium par des impuretés trivalentes (Bore, Aluminium) ; ce sont des atomes accepteurs. Les atomes trivalents ont trois électrons de valence, ils peuvent remplir que trois liaisons, et la liaison manquante peut être décrite comme un trou positif ; les porteurs majoritaires sont des trous.

Si N_A est la concentration par cm^3 des atomes accepteurs, ceux-ci vont libérer $p = N_A$ trous libres.

Les concentrations en électrons libres (n) et en trous libres (p) sont liées par la loi d'action de masse

$$n \cdot p = n_i^2 \quad \text{avec } p > n$$

Le niveau indicateur de Fermi E_{Fp} se déplace du niveau intrinsèque E_{Fi} vers la bande de valence de telle manière que :

$$\Delta E_p = KT \ln (N_A/n_i)$$

Avec $\Delta E_p = E_{Fi} - E_{Fp}$

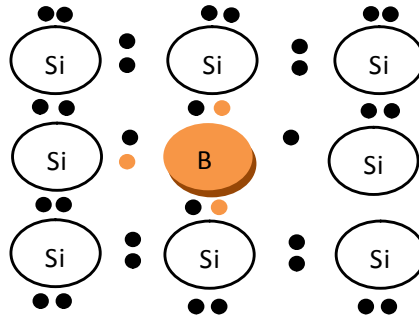


Figure I.7: Atome de Bore substitué à un atome de Silicium

I.1.6. Les défauts dans les cristaux :

On appelle défaut dans un cristal tout écart à la périodicité du motif cristallin, on distingue principalement :

I.1.6.1. Les défauts ponctuels :

Les défauts ponctuels sont des défauts dont la dimension est de l'ordre de celle de l'atome et dont les effets sont locaux, c'est-à-dire qu'ils se font généralement ressentir sur quelques distances interatomiques. Les principaux défauts ponctuels sont :

I.1.6.1.1. Les lacunes (défaut de Schottky) : C'est l'absence d'atomes à un nœud du réseau cristallin.

I.1.6.1.2. L'interstitiels : c'est la présence des atomes à une place qui ne respecte pas la périodicité du réseau.

I.1.6.1.3. Les antisites : Dans un matériau contenant des atomes différents A et B, A peut prendre la place de B et vice versa.

I.1.6.1.4. Défaut de Frenkel : C'est lorsqu'un atome quitte sa position normale pour venir en position interstitielle (présence simultanée d'une lacune + l'interstitielle).

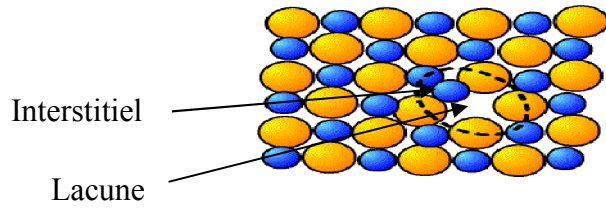


Figure I.8: défaut de Frenkel

Les défauts ponctuels dans le cristal sont représentés par la figure ci-dessus :

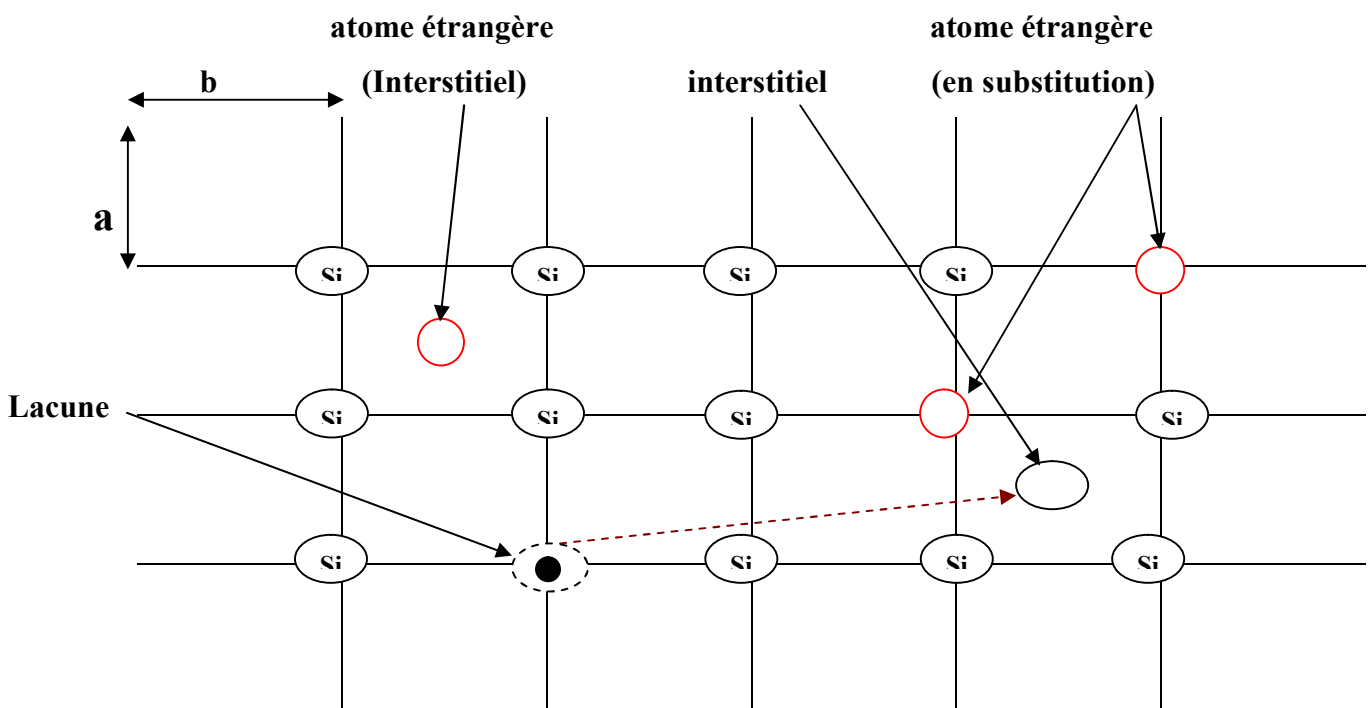


Figure I.9: les défauts ponctuels dans le cristal

I.1.6.2 Défauts non ponctuels : "Dislocation"

C'est un défaut linéaire correspondant à la discontinuité dans l'organisation de la structure cristalline. La dislocation explique la déformation plastique des métaux qui se fait par glissement des plans cristallographiques sous l'effet d'une contrainte.

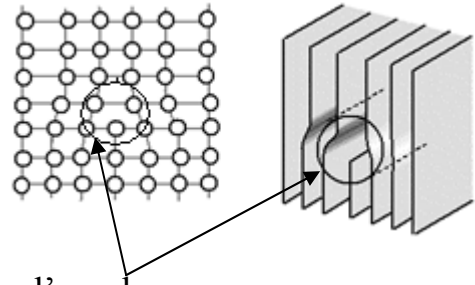


Figure I.10 : Dislocation : disparition d'un plan

I.1.6.3. Vibration thermique (phonon) :

L'énergie calorifique emmagasinée dans un cristal du fait de sa température se traduit par des oscillations d'atome autour de leurs positions d'équilibre. Les échanges d'énergie sont caractérisés par des grandeurs appelées **phonon**.

Phonon : c'est la vibration du réseau cristallin.

I.1.7. Rôle des défauts :

Les défauts influent sur les propriétés mécaniques ; leurs présences se traduisent en général par une certaine fragilité. Ils perturbent la réparation du potentiel créé par la structure et donc les mouvements des particules mobile dans le cristal. La présence des défauts est liée à la technologie de fabrication du cristal.

I.2 Le fer :

Le Fer est un élément chimique, de symbole **Fe** et de numéro atomique **26**. C'est un métal gris-blanc, malléable et ductile. C'est un métal de transition 3d. Quatrième élément par ordre d'importance dans la croûte terrestre. Il constitue plus de 90 % des métaux raffinés dans le monde.

I.2.1. Propriétés du fer :

I.2.1.1. Propriété physique :

C'est un métal qui, en fonction de la température, se présente sous plusieurs formes allotropiques. Dans les conditions normales de pression et de température, c'est un solide cristallin de structure cubique centré (fer α ou ferrite) ; à partir de 912 °C, il devient cubique à faces centrées (fer γ ou austénite). Au-delà de 1 394 °C, il redevient cubique centré (fer δ).

	912 °C		1394 °C		1539 °C	
	Fer α	↔	Fer γ	↔	Fer δ	↔ Fer liquide
	Cubique centré		C.F.C		cubique centré	
a(A°)	2,86		3,65		2,93	
r _m (A°)	1,24		1,29		1,27	

Le fer est ferromagnétique : les moments magnétiques des atomes s'alignent sous l'influence d'un champ magnétique extérieur et conservent leur nouvelle orientation après la disparition de ce champ.

I.2.1.2. Propriété chimique :

Laissé à l'air libre en présence d'humidité, il se corrode en formant de la rouille Fe₂O₃. La rouille étant un matériau poreux, la réaction d'oxydation peut se propager jusqu'au cœur du métal.

Le fer est très réactif s'il est en poudre, sinon il est à l'état massif.

I.2.2. Les caractéristiques :

Les caractéristiques physico-chimiques du fer sont les suivantes :

caractéristiques	valeur
Résistivité électrique à 20 °C ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	9,71
Masse volumique (Kg/m^3)	7874
Masse atomique	55,845
Rayon atomique (pm)	140(156)
Configuration électrique	[Ar] 3d⁶ 4s²
Température du fusion (K)	1808
Température de vaporisation (K)	3023
Energie de fusion (KJ/mol)	13,8
Conductivité électronique S/m	9.93×10^6
Conductivité thermique W/ (m.K)	80,2
Electronégativité (Pauling)	1,83

Tableau I.2 : Les caractéristiques de fer

I.3. Siliciure :

I.3.1. Définition de Siliciure :

La croissance des Siliciure est un phénomène qui a lieu 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 consommé pour former une phase M_xSi_x .

I.3.2. Cinétique de formation des Siliciure :

I.3.2.1. Formation des Siliciures :

La mise en contact d'un métal et d'un substrat de Silicium porté à un recuit thermique, s'accompagne par la diffusion des atomes métalliques dans le Silicium, et vice versa, ce qui amène à la formation des Siliciures.



Figure I.11 : Formation des Siliciure

L'analyse de la réaction interfaciale en fonction du temps et de la température du recuit indique la nature de la phase formée, on distingue généralement trois types de Siliciure :

- Siliciure riche en métal : M/Si
- Monosiliciure : MSi
- Disiliciure : MSi_2

La formation des Siliciures est un phénomène complexe, en effet plusieurs facteurs influents sur la cinétique de la formation de différentes phases de Siliciure et surtout la première phase :

- Propreté de l'interface M/Si
- La pureté du film et du substrat
- La diffusivité du métal dans le Si et vice versa
- L'énergie libre de formation des diverses phases
- La température de réaction

I.3.2.2.Considération thermodynamique:

Les grandeurs thermodynamique pour décrire une réaction chimique sont les énergies libres [ΔG (Kcal/m)]. Cependant, dans les réactions à l'état solide, les effets d'entropies sont souvent faibles (c'est le cas des réactions contrôlées par la diffusion des espèces), on peut alors supposer que le changement d'énergie libres est égale au changement d'enthalpie [ΔH (Kcal/M)]. On appelle l'enthalpie de formation ΔH_f la quantité de chaleur échangée pour former un composé à partir des éléments purs (dont l'enthalpie de formation est nulle par définition). Plus l'enthalpie de formation d'un composé est négative, plus il est stable thermiquement.

L'enthalpie d'une réaction ΔH_r est la différence entre les enthalpies de formation des produits et des réactifs. On dit qu'une réaction est énergiquement favorable lorsque l'enthalpie de réaction est négative.

Ce tableau présente les enthalpies de formation de quelques Siliciures :

M	M₃Si	M₂Si	M₅Si₃	MSi	MSi₂
Ti	-	-	-139	-31	-32
Ta	-36,9	-30	-80	-	-28,5
Mo	-2,4	-	-67	-	-26
W	-	-	-46,5	-	-22,2
Pt	-50,4	-51	-	-40,2	-
Ir	-	-	-	-32	-

Tableau I.3: Enthalpie de formation (ΔH_f) de quelques Siliciures dans les conditions normales de pression et de température

I.3.3. Cinétique de la croissance des Siliciures :

En générale, la cinétique de croissance des siliciures suit une loi en racine carrée du temps :

$$X^2 = D.t \quad [5] \quad (I.1)$$

X : l'épaisseur de siliciure formé [cm]

t : le temps [s]

D : le coefficient de diffusion [cm^2/s]. avec :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{E_a}{KT}\right) \quad [5] \quad (I.2)$$

D₀ : Coefficient de diffusion initial

E_a : énergie d'activation

Ce type de loi (I.1) montre que la réaction M/Si est limitée par la diffusion des espèces.

I.3.4. Influence des impuretés et des dopants sur la Siliciuration :**I.3.4.1. Influence des impuretés :**

Les impuretés influent sur le processus de formation et de croissance, sur les propriétés électriques et même sur la stabilité chimique des phases. Parmi ces impuretés l'oxygène qui est considéré comme l'impureté la plus influente. En contaminant la couche métallique déposée. Il diffuse et s'accumule surtout à l'interface et aux joints de grain sous forme d'oxyde.

I.3.4.2. Influences des dopants :

Les dopants peuvent affecter la cinétique de croissance et les propriétés électriques. Ceci a pour conséquence :

- Le rejet du dopant par la phase interfacial, puis l'effet d'accumulation du dopant à l'une des deux interfaces M/Siliciure ou Siliciure/Si.
- La ségrégation du dopant dans le Silicium dans le métal à la surface, ou son rejet à la surface de l'échantillon.

I.4. Quelques types de siliciure:**I.4.1. Siliciure de fer :****I.4.1.1. Système Fe-Si :**

Récemment, il y a beaucoup des études qui sont concentrées sur des siliciures métal de transition, tels que CoSi_2 et FeSi_2 le siliciure de fer FeSi_2 est d'intérêt particulier, il existe en deux phase. Une phase tétragonale avec les paramètres suivants $a = b = 0,269\text{nm}$ et $c = 0.514\text{nm}$, c'est une phase métallique, 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 [5].

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 composé stable à haute température, non dangereux, résistant à l'oxydation.

I.4.1.2. La structure cristallographique des siliciures de fer :

Le diagramme d'équilibre fer-silicium montre l'existence de deux phases du disiliciure de fer (FeSi_2) : phase Alpha (haute température) et Béta (basse température) [5].

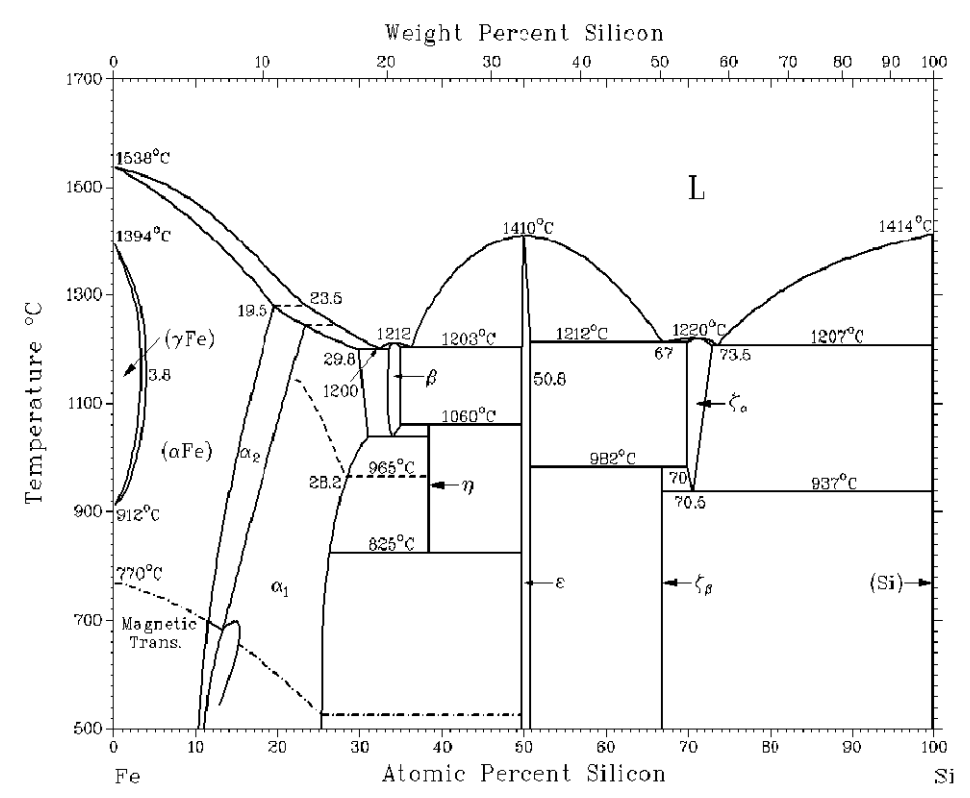


Figure I.12 : diagramme d'équilibre (Fe/Si)

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

La phase beta cristallise dans l'holoédrie du système orthorhombique avec les paramètres suivants ($a = 9,863$ Å, $b = 7,791$ Å, $c = 7,833$ Å). La température de transition entre les deux phases se situe entre 615 et 990°C.

Récemment une autre phase de (FeSi_2) appelée gamma a été obtenue, qui s'avère être une phase de symétrie cubique du type fluorine (CaF_2), la même que CoSi_2 . Cette phase qu'elle a pu être obtenue dans un état métastable en couches très minces de 4 à 300 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 beta lorsqu'elle est chauffée à plus qu'une température critique (T_c) dépendant de l'épaisseur de la couche formée.

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

La conclusion la plus importante de ces études est que la maille de $\beta\text{-FeSi}_2$ se compose de 48 atomes, (32) de Si, et (16) atomes de Fe. Cette maille contient en fait deux mailles primitives, seulement la moitié des sites atomiques (24) est donc indispensable pour décrire la structure entière (l'autre moitié se retrouve à une translation de $(1/2a, 1/2b, 0)$) [5].

I.4.1.3. Propriété et application de siliciure de fer :

La première et la plus importante propriété reconnue de $\beta\text{-FeSi}_2$ concerne le fait que le siliciure de fer bêta est un semi-conducteur. Des mesures électriques, optiques, magnétiques et par des techniques de surfaces confirment ce point.

La mise en œuvre de technologies de fabrication de couches minces a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. À partir des propriétés du siliciure $\beta\text{-FeSi}_2$ et en corrélation avec les études déjà publiées par de nombreux chercheurs le rend approprié pour des applications aux communications optoélectronique, et un intérêt important pour la fabrication des cellules solaires, des détecteurs infrarouges et émetteurs de lumière aussi bien que des dispositifs de thermoélectronique.

I.4.2. Siliciure de nickel :

I.4.2.1. étapes de formation de siliciure de nickel :

La formation du siliciure de nickel se fait en trois étapes :

- Diffusion de l'espèce la plus mobile ou réactifs mobiles vers les interfaces réactives.
- Libération des espèces moins mobiles ou réactives immobiles dans le réseau qui se mélangent aux réactifs mobiles.
- Formation et croissance de phase.

Il existe une zone de réaction entre la phase en croissance et la phase consommée. L'espèce de nickel la plus mobile diffuse à travers la phase en croissance et arrive dans la zone de réaction, l'espèce immobile de la phase consommée est libérée de son propre réseau et se trouve ainsi dans la zone de réaction. Les réactifs Ni et Si se mélangent dans la zone de réaction et se réarrangent sur le réseau de la phase en croissance.

Le processus de formation séquentielle est la succession des phases suivantes : NiSi, Ni-Ni₂Si-Si, Ni₂Si-Si, Ni₂Si-NiSi-Si, NiSi-Si. Comme le montre la figure suivante :

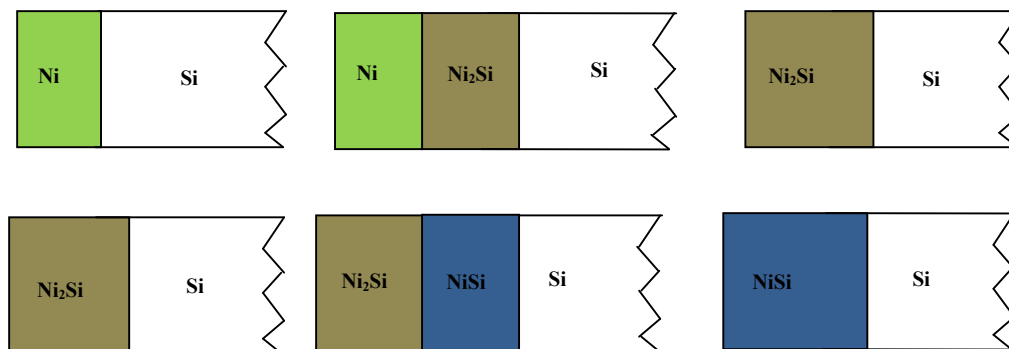


Figure I.13: représentation schématique de la formation séquentielle impliquant Ni₂Si et NiSi.

La première réaction :

$2\text{Ni} + \text{Si} \longrightarrow \text{Ni}_2\text{Si}$ met en jeu deux types de flux, à savoir les flux de diffusion de nickel rentrant et sortant de la zone de réaction.

Cette réaction s'arrête lorsque la source de nickel n'existe plus.

Lorsque cette première réaction est terminée, à l'interface $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{NiSi}$, il y'a décomposition de Ni_2Si selon :

$\text{Ni}_2\text{Si} \longrightarrow \text{NiSi} + \text{Ni}$ et Ni diffuse à travers la phase en croissance NiSi pour réagir avec le silicium à l'interface NiSi/Si selon :

$\text{Ni} + \text{Si} \longrightarrow \text{NiSi}$. Cette transformation se termine lorsque Ni_2Si n'existe plus.

I.4.3.siliciure de titane :

Réaction de Siliciuration débute par la formation d'une phase amorphe TiSi_x à l'interface Ti-Si puis TiSi . A plus haute température, TiSi_2 cristallise en deux phases par diffusion du Si dans la phase amorphe. Une première phase appelée C49 apparaît à partir de 450 °C et une seconde C54 apparaît vers 700 °C, cette dernière phase possède une résistivité plus faible que C49. En effet, toute fois la transition de TiSi_2 -C49 en TiSi_2 -C54 est limitée par la nucléation provoquant des transformations incomplètes et des dégradations de la qualité du film après la réaction. En plus, le processus de Siliciuration devient plus difficile sur un substrat où la concentration des impuretés de dopage (As, P, B) devient grande est plus élevés (environ 10^{20} cm^{-3}), donc il est préférable de déposer le titane sur du silicium monocristallin que sur du silicium polycristallin [6].

I.4.4.siliciure de platine :

La formation de siliciure de platine se déroule en deux étapes. Une première phase riche en métal (Pt_2Si) se forme à partir d'environ 200 °C et une seconde phase PtSi nécessite une température légèrement supérieure, de l'ordre 300 à 450 °C. L'énergie d'activation de Pt_2Si est plus faible que celle de PtSi . Cela se manifeste par la formation de Pt_2Si à plus basse température que PtSi [6].

Introduction

La structure métal-semiconducteur est le dispositif unipolaire le plus simple à la base d'un plusieurs composants électronique, par exemple des circuits intégrés et des mémoires...ect. Cette association forme une hétérojonction.

Le contact est réalisé lorsque les niveaux de fermi de ces deux matériaux s'alignent, c'est-à-dire on atteint l'équilibre thermodynamique.

II. Définition :

- a. **Travail de sortie** : c'est l'énergie qu'il faut apporter à un électron situé sur un niveau de fermi d'un métal ou d'un semi-conducteur et le ramener au niveau du vide ($q\Phi_m$, $q\Phi_s$).
- b. **Niveau du vide** : c'est le niveau d'énergie dans lequel un électron ne sera plus lié à son matériau (NV).
- c. **L'affinité électronique** : c'est une grandeur intrinsèque et c'est l'écart d'énergie entre le niveau du vide et le bas de la bande de la conduction d'un semi-conducteur.

$$q\chi_s = N_v - E_c$$

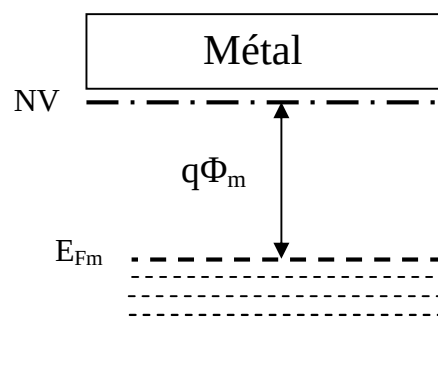


Figure II.1 : Représentation du travail de sortie d'un métal

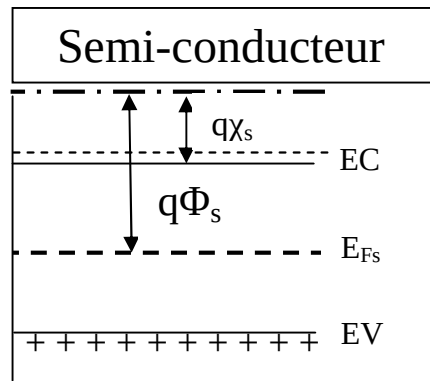


Figure II.2 : Représentation du travail de sortie $q\Phi_s$ et l'affinité électronique $q\chi$ d'un semiconducteur

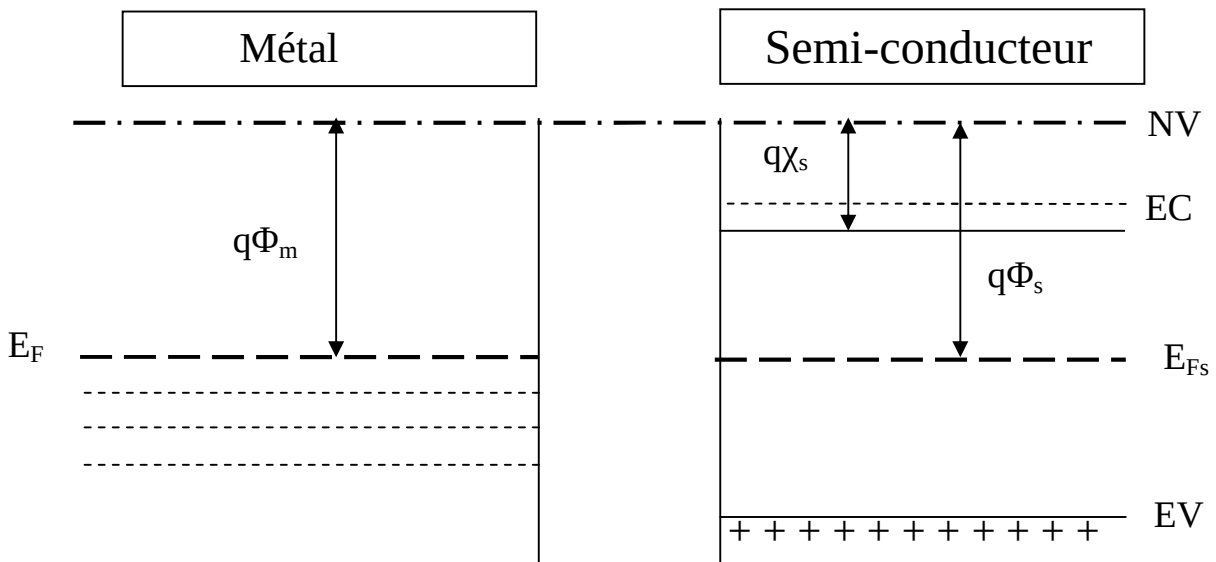


Figure II.3 : Diagramme de bande d'énergie de la structure Métal-Semi conducteur avant contact ($q\Phi_m = q\Phi_s$)

II.1. Diagramme des bandes d'énergie :

Lorsque le métal et le semi-conducteur sont mis au contact, il existe une barrière de potentiel donnée par :

$$E_b = q\Phi_m - q\chi$$

On distingue trois cas :

- $q\Phi_m = q\Phi_s$
- $q\Phi_m > q\Phi_s$ Semi-conducteur type N
Semi-conducteur type P
- $q\Phi_m < q\Phi_s$ Semi-conducteur type N
Semi-conducteur type P

II.1.1. Cas ou $q\Phi_m = q\Phi_s$:

Dans ce cas, les niveaux de fermi sont alignés en absence de contact. L'équilibre thermodynamique est réalisé sans aucun échange d'énergie. On dit que le système est en **régime des bandes plates**.

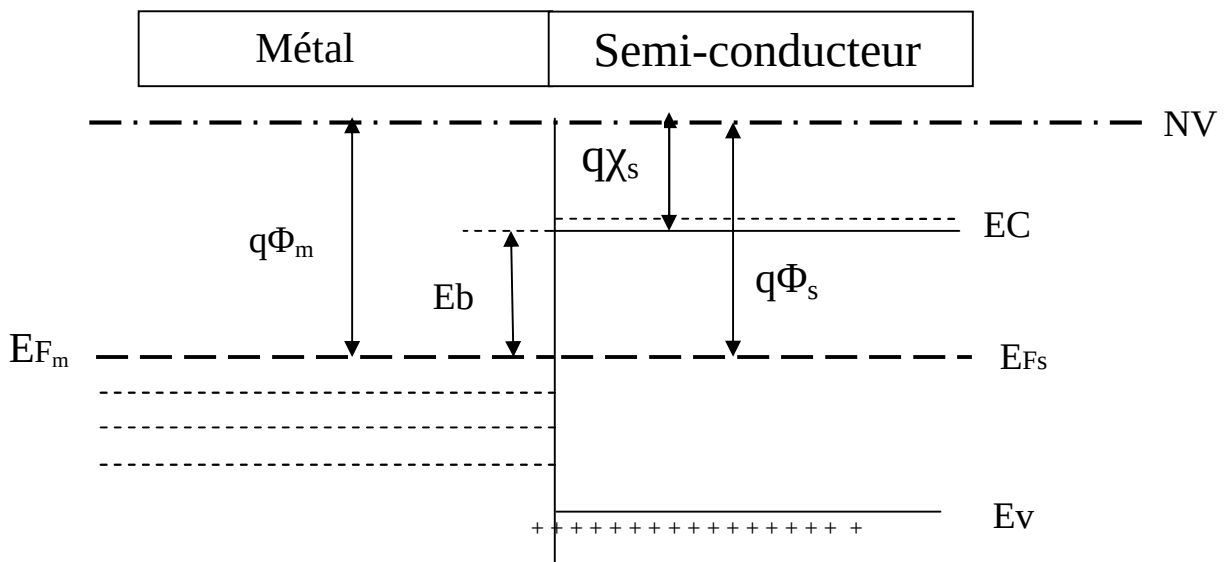


Figure II.4 : Diagramme de bande d'énergie de la structure Métal-Semi conducteur après contact ($q\Phi_m = q\Phi_s$)

II.2. Cas ou $q\Phi_m > q\Phi_s$:

II.2.1. semi-conducteur de type N :

Lorsque les deux matériaux sont mis en contact, les électrons passent du semi-conducteur vers le métal jusqu'à ce que les niveaux de Fermi s'alignent.

Il en résulte une courbure de bande de valence et de conduction et le niveau du vide de semi-conducteur vers le haut.

Dans le métal : Il apparaît une accumulation des électrons libres à l'interface.

Dans le semi-conducteur : Création d'une zone de déplétion, les ions donneurs ionisés N_d^+ ne sont plus compensés par les électrons libres, il apparaît une zone de charge d'espace positive.

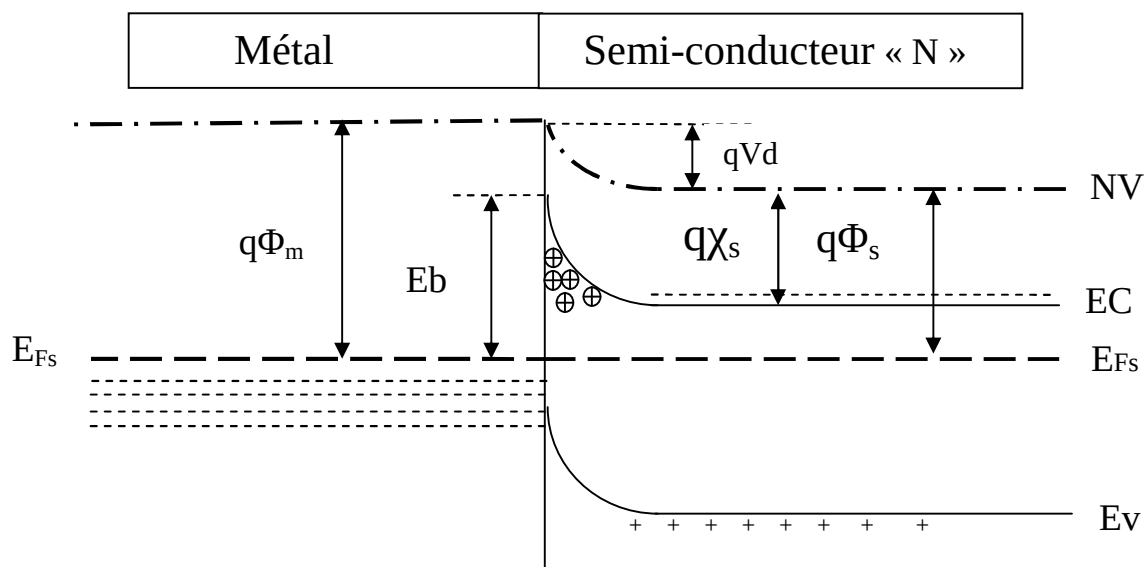


Figure II.5: Diagramme de bande d'énergie de la structure Métal-Semiconducteur de type N après contact ($q\Phi_m > q\Phi_s$)

II.2.1.1. la polarisation :

II.2.1.1.a) polarisation directe :

La bande de conduction du semi-conducteur s'élève de qV , la courbure diminue. A l'équilibre, les électrons diffusent du semi-conducteur vers le métal et créant un courant I du métal vers le semi-conducteur. On atteint le régime des bandes plates lorsque $V=V_d$.

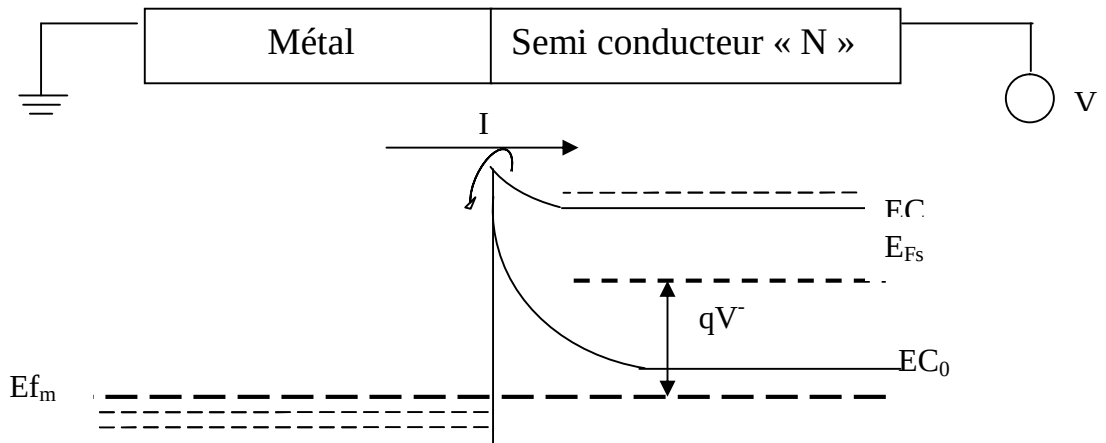


Figure II.6 : contact métal-semi conducteur (N) avec $q\Phi_m > q\Phi_s$ sous la polarisation direct

II.2.1.1.b. polarisations inverse :

La bande de conduction du semi-conducteur est abaissée ce qui augmente la hauteur de la barrière qui s'oppose à la diffusion des électrons. Cette structure consiste un contact redresseur, c'est une diode Schottky.

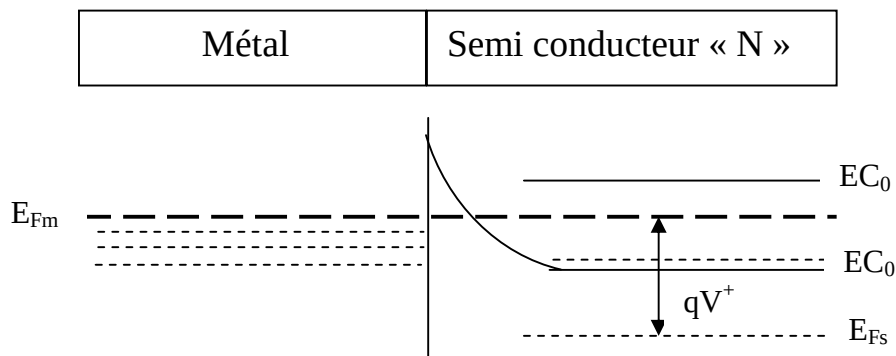


Figure II.5: contact métal-semi conducteur (N) avec $q\Phi_m > q\Phi_s$ sous la polarisation inverse

II.2.2. Semi-conducteur type P :

Lorsque le contact est réalisé, les électrons diffusent du Semiconducteur vers le métal jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique.

Dans le métal : Il apparaît une zone de charge d'espace négative (accumulation des électrons à l'interface).

Dans le semi-conducteur : Apparition d'une zone de charge d'espace positive ce qui traduit une accumulation des trous à l'interface.

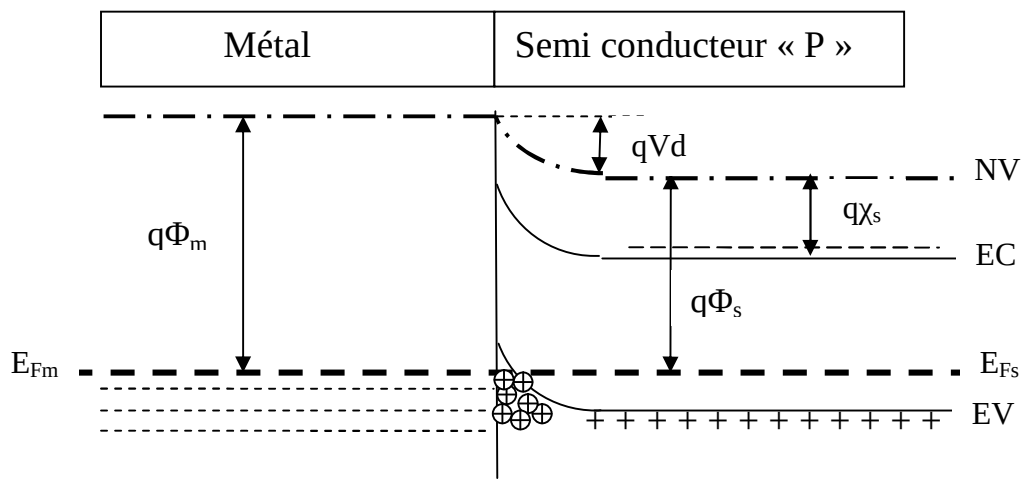


Figure II.6 : Diagramme de bande d'énergie de la structure Métal-Semiconducteur de type P après contact ($q\Phi_m > q\Phi_s$)

II.3. Cas où $q\Phi_m < q\Phi_s$:

II.3.1. Semi-conducteur de type N :

Après contact entre le métal et le semi-conducteur, il en résulte une courbure vers le bas de la bande de valence et de conduction et de niveau du vide. Les électrons passent du métal vers le semi-conducteur.

Dans le métal: Il apparaît un déficit d'électron localisé à la surface.

Dans le semi-conducteur: une zone d'accumulation très peu étalée.

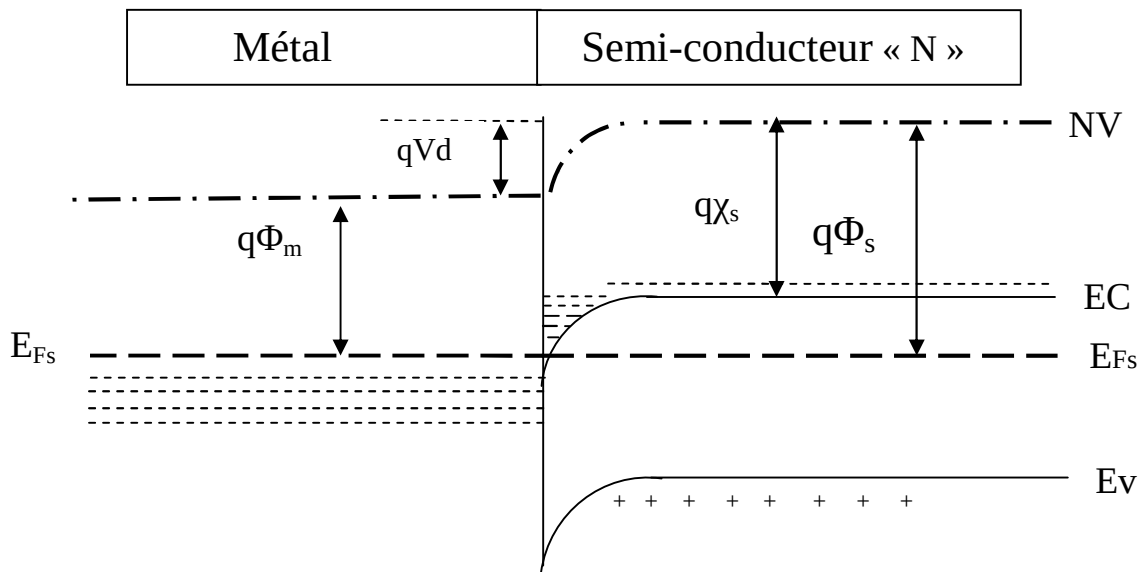


Figure II.7 : Diagramme de bande d'énergie de la structure Métal-Semiconducteur de type N après contact ($q\Phi_m < q\Phi_s$)

II.3.2. Semi-conducteur type P :

Les électrons passent du métal vers le semi-conducteur.

Dans le métal : Il apparaît un déficit d'électron à l'interface.

Dans le semi-conducteur : Les électrons qui viennent du métal vers le semi-conducteur se combinent avec des trous, créant une zone de déplétion due à la présence des ions Na^+ qui sont plus compensés par les trous. Il apparaît une zone de charge d'espace négative

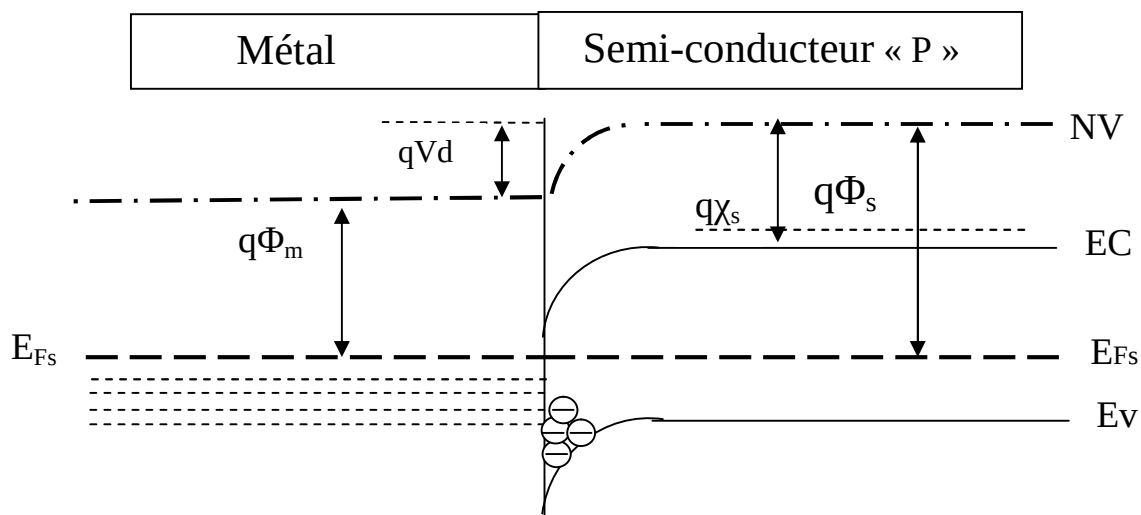


Figure II.8 : Diagramme de bande d'énergie de la structure Métal-Semiconducteur de type P après contact ($q\Phi_m < q\Phi_s$)

Résumé :

$q\Phi_m > q\Phi_s$: Le contact M-SC (N) est redresseur

Le contact M-SC (P) est ohmique

$q\Phi_m < q\Phi_s$: Le contact M-SC (N) est ohmique

Le contact M-SC (P) est redresseur

II.4. Zone de charge d'espace :**II.4.1. Champ et potentiel électrique :**

Soit la structure Métal-Semiconducteur de type N avec $q\Phi_m > q\Phi_s$. On supposera que le semi-conducteur est homogène. La densité de charge dans le Semiconducteur s'écrit :

$$0 < x < W \quad \rho(x) = eN_d \quad (\text{II.1})$$

$$x > W \quad \rho(x) = 0 \quad (\text{II.2})$$

W : Largeur de la zone de charge d'espace

L'équation de Poisson s'écrit :

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = -\frac{eN_d}{\epsilon_s} \quad (\text{II.3})$$

On intégrant cette équation avec les conditions aux limites est $E=0$ pour $x>w$

$$\frac{dV(x)}{dx} = -E(x) = -\frac{eN_d}{\epsilon_s}(x - W) \quad (\text{II.4})$$

$$E(x) = \frac{eN_d}{\epsilon_s}(x - W) \quad (\text{II.5})$$

Le champ électrique est négatif et varie linéairement dans la zone de charge d'espace, sa valeur à l'interface est :

$$E_s = -\frac{eN_d}{\epsilon_s}W \quad (\text{II.6})$$

On intégrant une deuxième fois en prenant l'origine des potentiels à l'interface, on obtient:

$$V(x) = -\frac{eN_d}{\epsilon_s} \left(\frac{x^2}{2} - Wx \right) \quad (\text{II.7})$$

La tension de diffusion résulte de la différence des travaux de sorties du métal et du semiconducteur $V_d = \Phi_m - \Phi_s$. Cette tension correspond à la différence de potentiel entre la surface du semiconducteur et son volume, c'est-à-dire aux bornes de la zone de charge d'espace.

$$V_d = V(x = W) - (x = 0) = -\frac{eN_d}{\epsilon_s} \left(\frac{W^2}{2} - W^2 \right) = \frac{eN_d}{2\epsilon_s} W^2 \quad (\text{II.8})$$

D'où l'expression de la largeur de la zone de charge d'espace à l'équilibre est :

$$W = \left(\frac{2\epsilon_s}{eN_d} V_d \right)^{1/2} = \left(\frac{2\epsilon_s}{eN_d} (\Phi_m - \Phi_s) \right)^{1/2} \quad (\text{II.9})$$

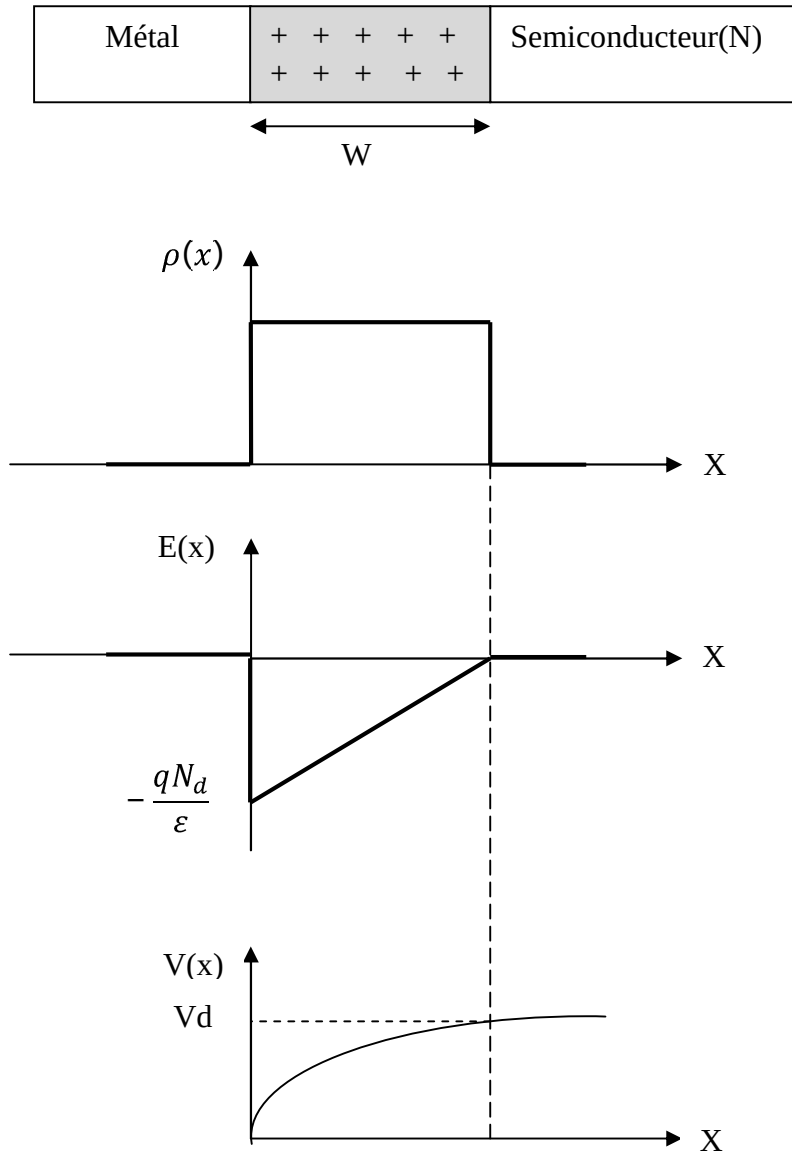


Figure II.9: diode Schottky à l'équilibre thermodynamique

a- charge d'espace dans le semi conducteur

b- champ électrique

c- potentiel électrique

II.5. Modes de conduction de contact métal-semiconducteur :

Dans une hétérojonction métal-semiconducteur, il existe quatre phénomènes permettant le passage des électrons du semiconducteur au métal et inversement.

La figure suivante présente les quatre mécanismes de conduction qui peuvent se produire entre le métal et le semiconducteur de type N polarisé en direct.

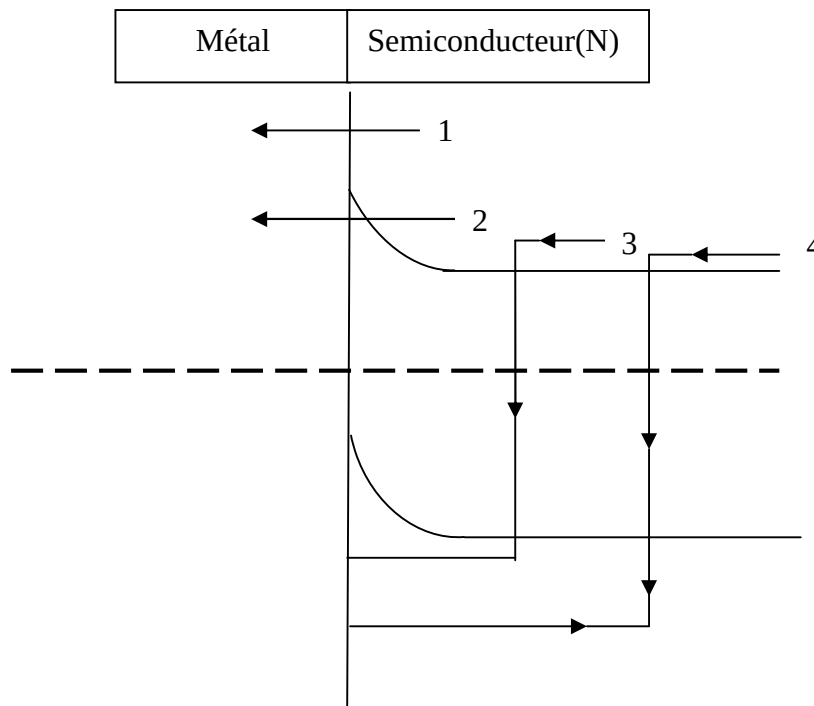


Figure II.10 : Les quatre mécanismes de conduction lorsque la jonction est polarisée en direct

Le premier(1) est le passage d'électron chaud du semiconducteur dans le métal par-dessus la barrière de potentiel c'est le modèle thermoionique, il est surtout possible si la barrière est faible ou alors sous l'effet d'une température élevée. Ce mode de transfert est généralement le courant dominant dans une diode Schottky à la température ambiante.

Le second(2) est le passage des électrons à travers la barrière par effet tunnel. Ce courant est surtout possible lorsque la largeur de la zone de charge d'espace est faible, ce qui peut être réalisée avec une hauteur de barrière faible et un très fort dopage. Généralement ce courant est préféré pour la réalisation de contact ohmique.

Le troisième(3) est le procédé de recombinaison d'une paire électron-trou dans la zone de charge d'espace du semiconducteur.

Le quatrième(4) est du à l'injection d'un trou du métal vers le semiconducteur et la recombinaison avec un électron dans la zone neutre du semiconducteur.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons discuté des différents cas de figures qui peuvent réunir un métal et un semiconducteur pour former des hétérostructures Métal-semiconducteur et tout les phénomènes qui régissent le transport de charges entre le métal et semiconducteur.

Introduction :

Dans l'industrie de la microélectronique et d'optoélectronique, les couches minces ont une importance considérable pour la fabrication des contacts sur des substrats.

Plusieurs paramètres influent sur la qualité des couches minces déposés comme le choix de substrat, la nature des matériaux et la technique de dépôt utilisé.

Ce chapitre décrit quelque technique de dépôt et de caractérisation des couches minces.

III.1. Formation d'une couche mince :

Le dépôt des couches minces est une application courante pour modifier les caractéristiques de surface de matériaux.

Tous les procédés de films minces se font en trois étapes :

- La production des espèces ioniques, moléculaires, atomique appropriés.
- Le transfert de ces espèces vers le substrat.
- La condensation sur ce même substrat soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide.

III.2. Techniques de dépôt :

Plusieurs technique de réalisation des couches minces de microélectronique sont basés sur des méthodes physico-chimiques, parmi lesquelles nous pouvons citer la pulvérisation cathodique, dépôt chimique en phase vapeur(CVD), épitaxie par jet moléculaire et l'électrochimique.

III.2.1.Pulvérisation cathodique :

Le matériau à déposer appelé matériau cible est introduit dans l'enceinte à vide, sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur et de dimension sensiblement égale à celle de la pièce à recouvrir.

Cette cible est fixée sur une électrode refroidie (la cathode) portée à une tension négative de 3 à 5 Kv. Une deuxième électrode (l'anode) est déposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques millimètres.

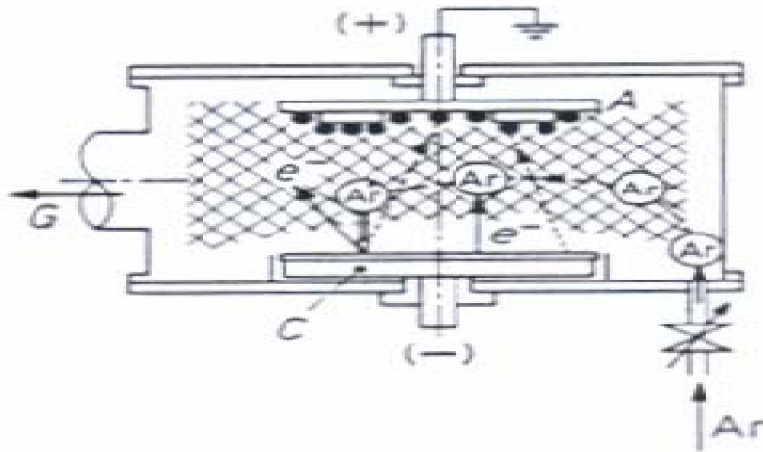
Dans de nombreux cas l'anode sert de port substrat, elle est généralement maintenue à la masse, ce qui facilite cette utilisation.

Si la pression résiduelle dans l'enceinte est comprise entre 1Pa à 10^2 Pa, le champ électrique créé entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel. Cette ionisation apparaît sous forme d'un nuage luminescent, localisé entre les deux électrodes.

Au même moment, un courant électrique s'établit entre les deux électrodes ; le gaz résiduel est devenu conducteur, il contient alors :

- Des électrons, qui sont attirés par l'anode
- Des ions positifs qui sont attirés par la cible (cathode)

Le dépôt est dû à la condensation d'atomes provenant de la cible, expulsés de celle-ci sous l'effet de l'impact d'ions positifs contenus dans le gaz luminescent, et attirés par la cible du fait de sa polarisation négative.



A : anode servant de porte substrat

C : cible (cathode)

Ar : Argon

G : groupe de pompage

Figure III.1 : représentation schématique de la pulvérisation cathodique

Le rendement de la pulvérisation cathodique est le nombre d'atomes éjectés par particule incidente, ce rendement dépend :

- De la nature de la cible (matériau, état de surface)
- De la nature des ions incidents (gaz rares de masse au moins élevée, ou gaz réactif).
- De l'énergie des ions incidents.
- De l'angle incidence.

III.2.2.Dépôt chimique en phase vapeur(PCVD):

Le dépôt par vapeur chimique (CVD) est très utilisé dans l'industrie. Il est utilisé pour la fabrication des couches minces solide généralement semi-conductrice. C'est une méthode relativement moins coûteuse et de mise en œuvre facile et simple, elle permet d'obtention de films de la surface homogène et de bonne cristallinité. Les températures de travail sont variées d'où la possibilité de son utilisateur à la création de différente structure électronique.

La réalisation de couche mince par CVD est basée sur réaction chimique entre un précurseur porté à évaporation (généralement un sel hydraté) et réagissent avec un vapeur de gaz(O_2) dans un four électrique tubulaire porté à des températures désirés.

Les paramètres de conditionnement de la qualité des couches minces déposées sont principalement :

- Température de déposition
- La durée de la réaction (temps de dépôt)
- Le flux d'oxygène servant à la réaction

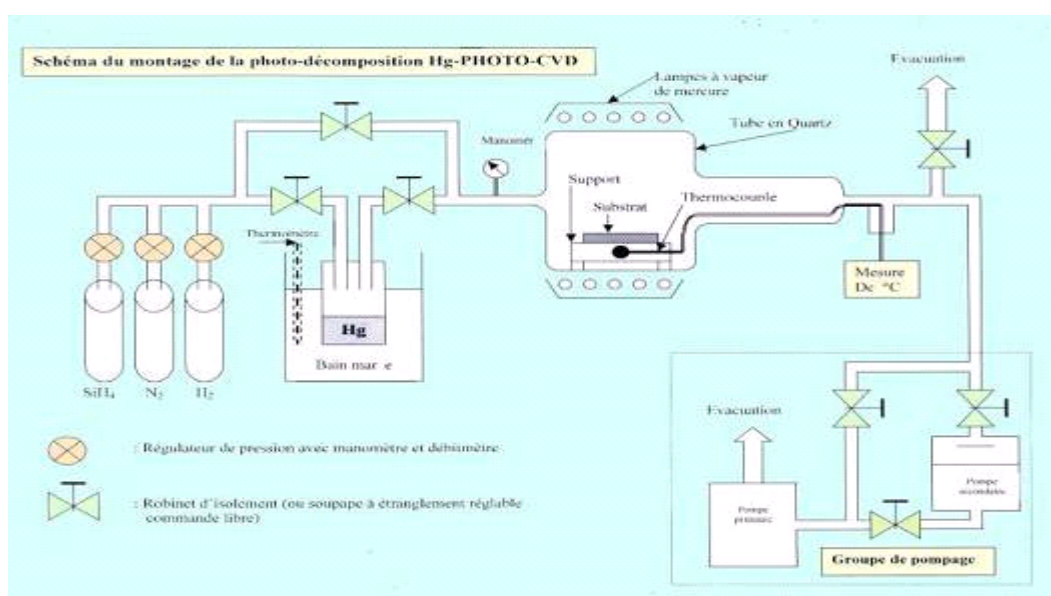


Figure III.2 : Représentation schématique de dépôt chimique en phase vapeur CVD

III.2.3.L'épitaxie par jet moléculaire (EJM) :

Elle représente l'état de l'art des techniques de croissance de films minces monocristallins à partir d'une phase vapeur. L'épitaxie par jets moléculaires (EJM ou MBE) implique des processus d'évaporation contrôlés avec précision dans une enceinte placée sous ultravide, 10^{-10} torr afin d'éviter tout choc ou contamination sur le parcours.

Cette technique consiste à envoyer des molécules à la surface d'un substrat proviennent de l'évaporation de l'élément solide contenu dans des creusets chauffés par effet joule.

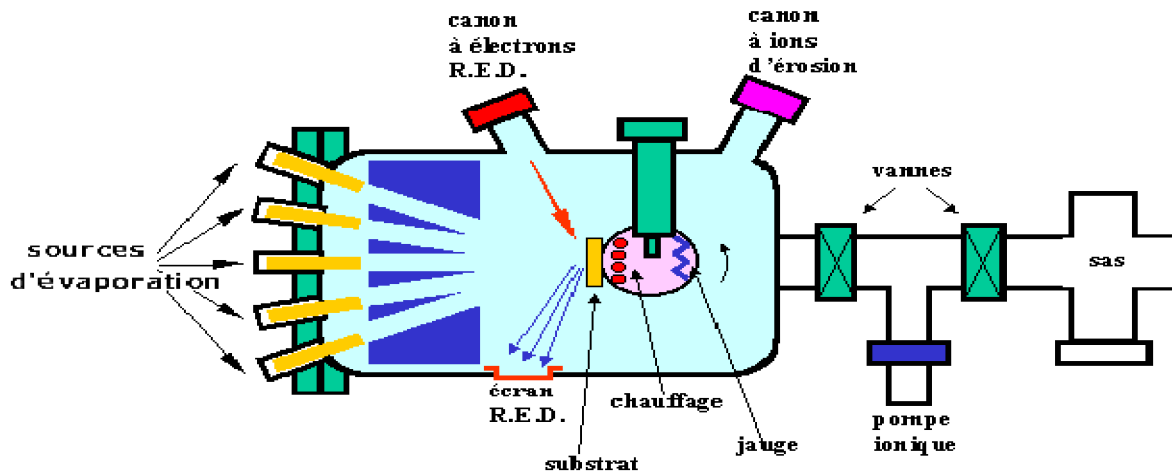


Figure III.3: Bâti d'épitaxie par jet moléculaire(EJM)

III.2.4. L'électrochimie :

L'électrochimie est la discipline scientifique qui s'intéresse aux relations entre la chimie et l'électricité. Elle décrit les phénomènes chimiques couplés à des échanges réciproques d'énergie électrique.

Cette méthode est couramment utilisée vue la facilités de sa mise en œuvre et son faible coût par rapport aux méthodes de dépôt précitées. Elle se base sur la réaction d'oxydo-réduction.

III.2.4.1. Généralités sur l'électrochimie :

Une électrode est un système constitué de deux phases en contact, un conducteur majoritairement électronique et un conducteur majoritairement ionique, dont l'interface est le lieu de transfert de charges entre les constituants des deux phases. L'association d'au moins deux électrodes constitue une cellule électrochimique. Si, au sein d'un circuit électrique, la cellule fonctionne en générateur d'énergie, on est en présence d'une pile. Au contraire, si la cellule joue le rôle d'un récepteur d'énergie, il

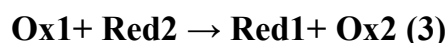
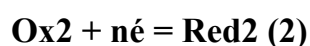
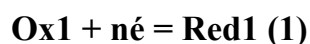
s'agit d'un électrolyseur, ce type de cellule comporte un conteneur dans lequel se trouvent une anode et une cathode, chacune étant en contact avec un électrolyte. L'anode est l'électrode à laquelle a lieu une réaction d'oxydation. C'est le pôle (+) dans un électrolyseur et le pôle (-) dans un générateur. La cathode est l'électrode à laquelle se déroule une réaction de réduction.

III.2.4.2. Réactions aux électrodes :

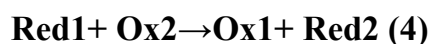
III.2.4.2.1. Aspects thermodynamiques :

Considérons tout d'abord un système électrochimique à l'équilibre, comprenant un couple redox **Ox1/Red1** intervenant à l'électrode «1» et un couple **Ox2/Red2** intervenant à l'électrode «2». Pour simplifier, ces deux couples sont supposés mettre en jeu le même nombre d'électrons «**n**» par mole de réactif. On suppose que le potentiel d'équilibre de l'électrode «1», **Eeq1**, est supérieur à celui de l'électrode «2», **Eeq2**.

La réaction-bilan (3) qui a lieu dans la cellule résulte de la combinaison des deux demi-réactions redox (1) et (2). (3) = (1) – (2) de façon à équilibrer le bilan électronique :



Compte tenu de l'hypothèse **Eeq1 > Eeq2**, cette réaction bilan (3) est caractérisée par une variation d'enthalpie libre de réaction négative **ΔrG3 < 0**. En revanche, dans un électrolyseur, on peut théoriquement réaliser la réaction inverse (4), à condition d'apporter au système l'énergie électrique nécessaire grâce à un générateur extérieur.



Cette réaction (4) est associée à une variation d'enthalpie libre positive:

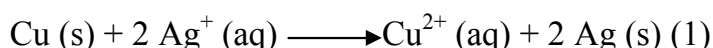
$$\Delta rG4 = - \Delta rG3$$

Ces variations d'enthalpie libre de réaction sont liées à la tension thermodynamique de cellule à courant nul, ΔE_{th} , appelée aussi potentiel d'équilibre de la cellule et définie comme la grandeur positive résultant de la différence entre les potentiels d'équilibre (calculables par la relation de Nernst) des deux électrodes de la cellule :

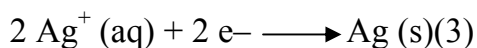
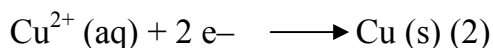
$$-n F \Delta E_{th} = -n F (E_{eq1} - E_{eq2}) = \Delta rG3 = - \Delta rG4 \quad (5)$$

III.2.4.2.2. Exemple d'application :

La réaction d'oxydoréduction suivante est spontanée:



Celle-ci peut être décomposée en deux demi-réactions, telles que $(1) = (3) - (2)$.



Le cuivre métallique, étant le siège d'une oxydation des atomes de Cu en Cu^{2+} , constitue au sens des définitions de la page précédente une anode, tandis que l'argent métallique Ag constitue une cathode.

Les couples redox Cu^{2+}/Cu et Ag^+/Ag n'échangent que des électrons. On peut donc imaginer que cet échange puisse se faire à travers un circuit électrique sans qu'il soit nécessaire de faire coexister dans la même solution les deux couples.

Un compartiment contenant une électrode métallique (anode ou cathode) baignant dans une solution de ses ions est appelée une *demi-cellule électrochimique* ou *demi-pile*.

L'association de deux demi-piles contenant respectivement une anode et une cathode reliées par un circuit électrique permet de produire un courant (flux d'électrons) à partir d'une réaction chimique spontanée.

III.3. Technique de caractérisation :

Pour caractériser des dépôts, on dispose de plusieurs techniques d'analyse qui représente chacune ses limites. On peut classer les techniques de caractérisation selon plusieurs critères, par exemple selon le phénomène physique mis en jeu (optique, électrique, magnétique...) ou bien selon la localisation d'analyse (en surface, en volume) ou encore selon la nature de l'élément détecté (électron, photon...).

III.3.1. La microscopie à effet tunnel (STM) :

La microscopie à effet tunnel permet la visualisation directe à l'échelle réelle des atomes constituant d'un matériau conducteur ou semi-conducteur. Cette caractérisation se fait à l'échelle locale (réduite).

Le principe est basé sur la détection de densité locale des états de surface, ceci à l'aide d'une sonde appelé « pointe ».

III.3.1.1. Principe de fonctionnement de STM :

Dans une microscopie à effet tunnel, la jonction est constituée d'une pointe métallique qui sert de sonde et de la surface à analyser, les deux séparées de quelques $\text{\AA}$ de vide, d'air ou de liquide.

Une différence de potentiel V est appliquée entre la pointe et l'échantillon : un courant passe alors entre les deux électrodes par effet tunnel.

Comme le courant tunnel dépend fortement de la distance entre les deux électrodes, il est donc localisé à l'extrémité de la pointe qui constitue ainsi une véritable « sonde » locale.

La pointe balaie la surface suivant les directions x et y pendant qu'une boucle d'asservissement assure le déplacement perpendiculaire par rapport à la surface (direction z) de façon à ce que le courant I soit constant.

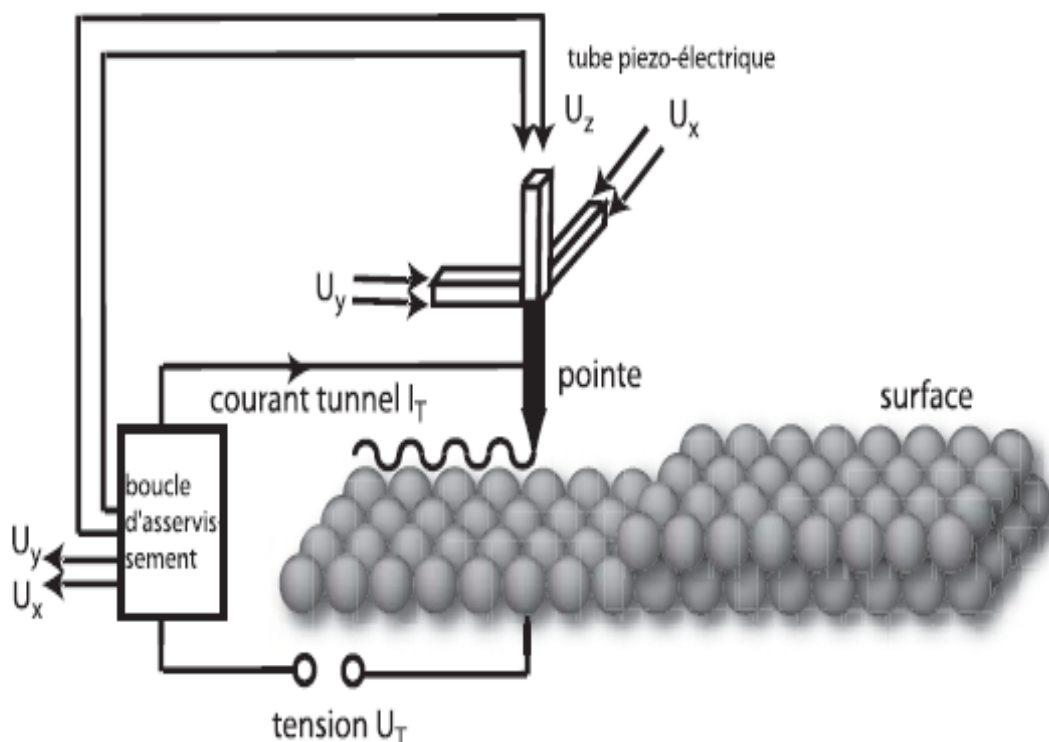


Figure III.4 : Représentation simplifiée de l'effet tunnel dans le STM

Dans ce mode de fonctionnement (courant constant), on enregistre une grandeur électrique, la tension V_z , appliquée à un élément piézoélectrique, directement reliée à la hauteur de la pointe par rapport à la surface.

Pour maintenir le courant tunnel constant, la pointe doit rester en permanence à la même distance de pointe de la surface qui lui fait face.

Dans ces conditions, on obtient une image $V_z(x, y)$ qui représente la topographie de la surface.

III.3.2. La diffraction des rayons X (DRX) :

III.3.2.1. Définition :

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

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

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

III.3.2.2. Dispositifs expérimental :

Le plan de l'échantillon tourne autour de l'axe du diffractomètre (Figure III.5) l'angle de diffraction est égal au double de l'angle de réflexion, parce que lorsque l'échantillon tourne d'un angle « θ », le détecteur se déplace d'un angle « 2θ ». La source des rayons X se trouve sur le même cercle de rotation avec l'échantillon au centre.

Le détecteur et l'échantillon tournent pas à pas et à chaque pas on compte pendant une durée constante. Il en résulte un diagramme de l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle de diffraction qui est formé des pics correspondant aux différents éléments chimiques constituant le matériau analysé.

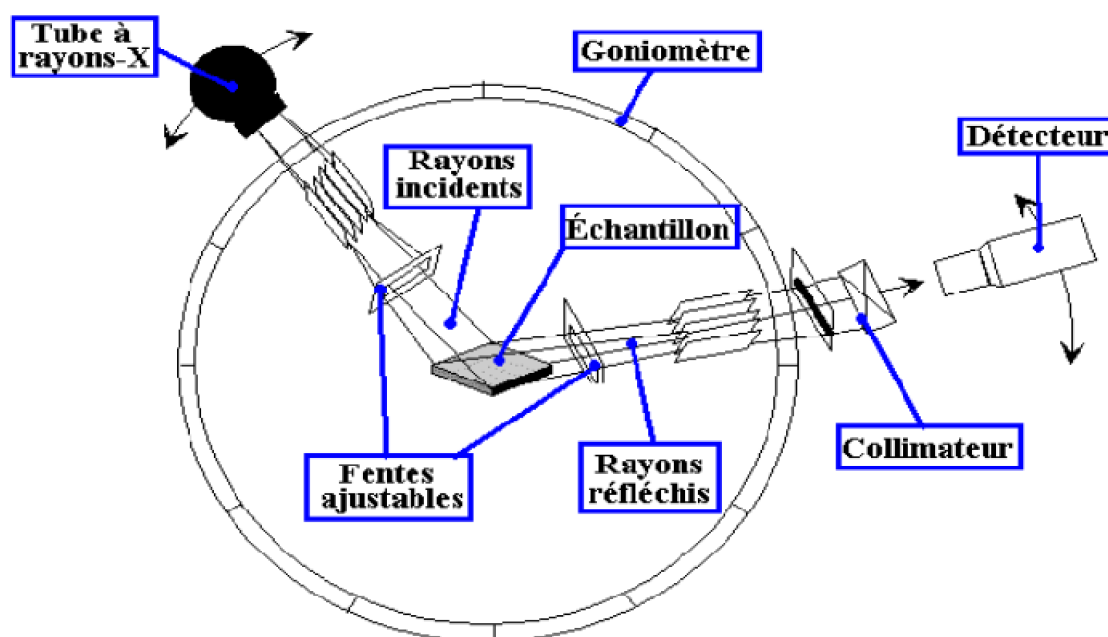


Figure III.5: Schéma d'un spectromètre de diffraction

III.3.3. les spectrométries de fluorescence X :

Les spectromètres de fluorescence X commerciaux utilisent des rayons X comme source d'excitation. Le faisceau est dirigé vers l'échantillon (Fig. III.6) qui émet le rayonnement de fluorescence dans un angle solide uniquement limité par l'absorption.

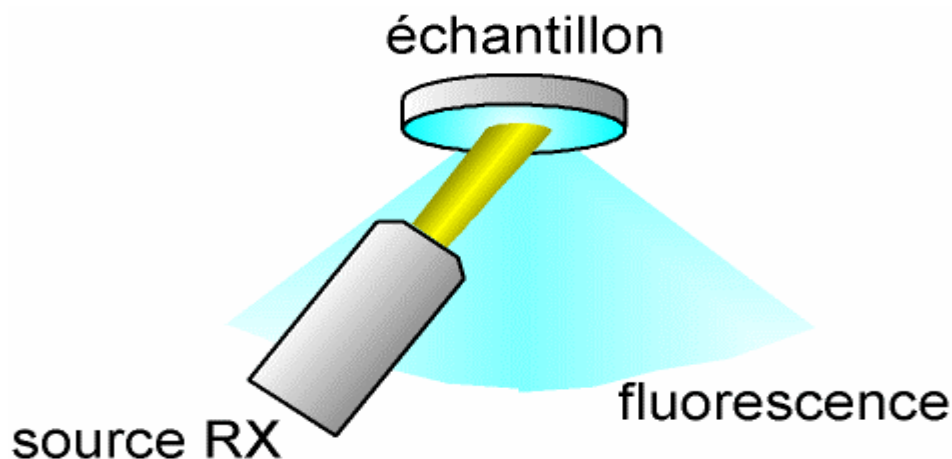


Figure III.6 : Montage de fluorescence en optique inversée qui permet de garder la surface analysée au niveau de référence (Schéma Panalytical)

Il y a deux types d'appareils selon le mode de détection du rayonnement de fluorescence :

- ✓ les spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS).
- ✓ les spectromètres à dispersion d'énergie (EDS).

III.3.3.1. Spectrométrie à dispersion de longueur d'onde (WDS) :

Il s'agit d'enregistrer le spectre $I(\lambda)$ émis par l'échantillon.

Le principe utilisé consiste à envoyer le rayonnement X sur un monochromateur qui est un monocristal taillé de manière à ce que la face d'entrée des photons soit parallèle en plan cristallographique (h, k, l) choisit.

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad \text{Loi de Bragg}$$

θ : angle incidente

Cette loi établit une relation entre θ et λ . Autrement dit, pour une angle incidence θ donnée, le photon diffracté fortement par le plan (h, k, l) seront sous de longueur d'onde λ . En faisant varier θ , on sélectionne la longueur d'onde des photons qui sortent du monochromateur. On mesure leur intensité à l'aide d'un détecteur.

Cette technique permet de déterminer avec précision la position sur l'axe des longueurs d'ondes d'un pic d'intensité caractéristique et de résoudre deux pics très rapprochés.

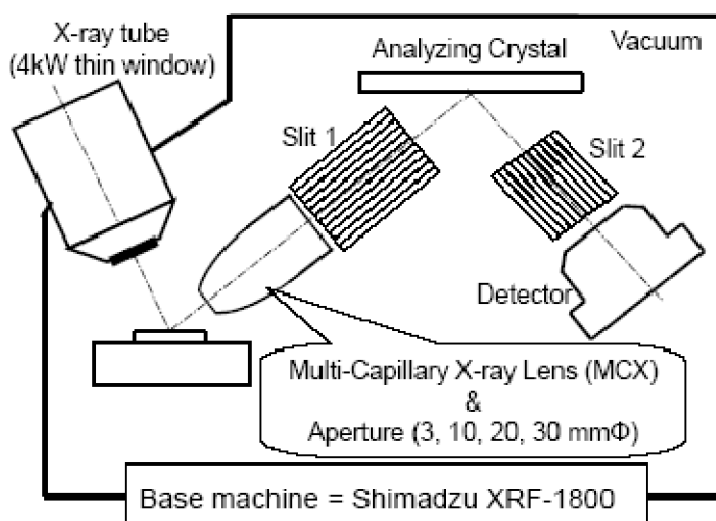


Figure III.7 : Principe du spectromètre à dispersion de longueur d'onde

III.3.3.2. Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) :

Dans l'analyse dispersive en énergie, c'est le détecteur lui-même qui trie les photons et détermine leur énergie (Fig. III.8). Le détecteur est un semi-conducteur fait de silicium compensé par Lithium et refroidi à l'azote liquide. Le photon incident induit un nombre de porteurs de charge proportionnel à son énergie dans le semi-conducteur. Ces porteurs sont ensuite convertis en signal électrique par une électronique appropriée. En dispersion d'énergie, il faut prendre la surface du pic, afin de prendre en compte le maximum de photons d'une énergie donnée.

En effet, deux photons identiques ne vont pas donner exactement le même signal électrique de sortie en raison des fluctuations. Le problème se pose donc lorsque deux raies sont proches en énergie : leurs pics se recouvrent.

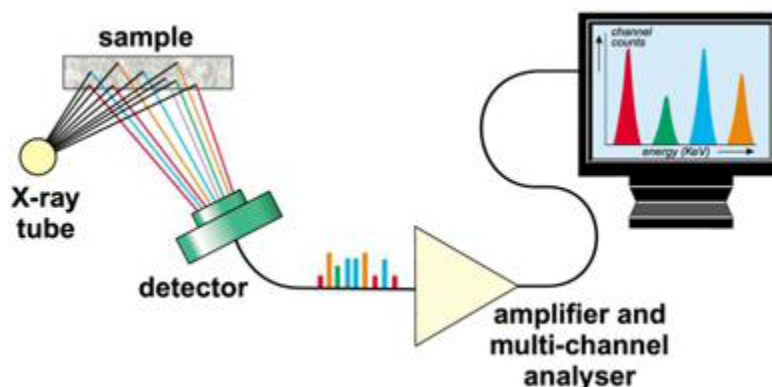


Figure III.8 : Schéma de principe d'un spectromètre à dispersion d'énergie.

III.3.4.La microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

III.3.4.1.Principe générale de MEB :

Une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

La sonde électronique fine est produite par un « canon à électrons » qui joue le rôle d'une source réduite par des « lentilles électroniques » qui jouent le même rôle vis-à-vis du faisceau d'électrons que des lentilles conventionnelles. Des bobines disposées selon les deux axes perpendiculaires à l'axe du faisceau et parcourues par des courants synchronisés permettent de soumettre la sonde à un balayage. Les lentilles électroniques, qui sont généralement des lentilles magnétiques et les bobines de balayage forment un ensemble que l'on appelle la colonne électronique.

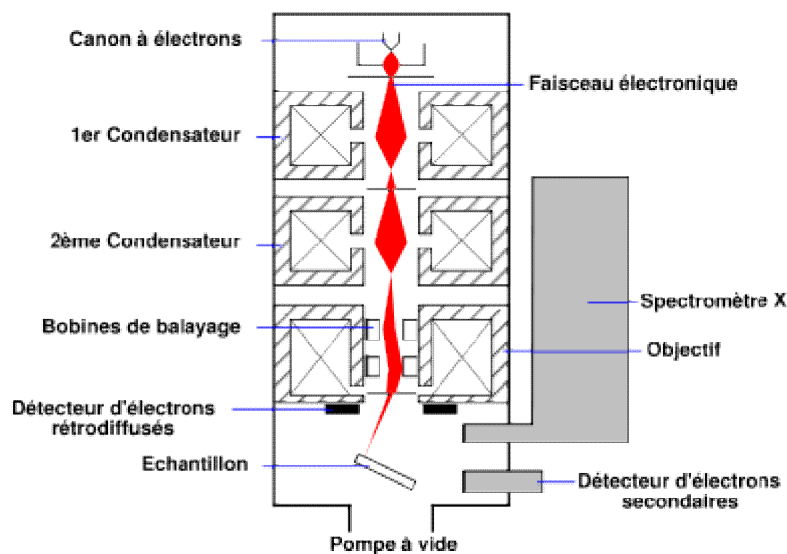


Figure III.9: Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X « EDS »
(à dispersion d'énergie)

III.3.4.2. Système de détection :

Chacun des rayonnements émis lors de l'impact des électrons incidents sur l'échantillon, peut être utilisé pour réaliser l'image correspondante qui contiendra des informations spécifiques. On dispose donc autour de l'échantillon de détecteur qui correspond à ces rayonnements et qui fournissent un signal électrique à partir duquel l'image est réalisée.

Chapitre III Technique de dépôt et de caractérisation des couches minces

Les électrons secondaires sont produits en tous points de cristal, atteint par les électrons primaires, ils ont des énergies faible (quelque 10 eV), donc seul se qui proviennent de zone très superficielle ressortiront de l'échantillon. Les autres seront absorbés et ne parviennent pas en détecteur. Ces électrons sont donc porteurs d'information concernant les couches superficielles de l'échantillon.

Les électrons rétrodiffusés subissent des chocs élastiques sur les atomes de la cible, ils donnent lieu à des réflexions de Bragg d'ordre élevé sur certain plan cristallin et ressortent donc par la face d'entrée. A cause de leurs énergies élevées, ils proviennent des zones relativement profondes sur lesquels ils peuvent fournir des informations.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons définis quelques techniques de dépôt dont la méthode électrochimique que nous avons utilisé dans la pratique et quelque technique de caractérisation qui nous permettent d'avoir des informations précises sur la qualité de l'échantillon, son état de surface et sa composition chimique.

Introduction

La partie pratique de notre travail porte sur trois étapes. La première étape consiste à nettoyer le substrat du silicium, puis la réalisation d'un dépôt de Fer sur un substrat de silicium en utilisant la méthode de dépôt électrochimique avec et sans ultrason.

La deuxième étape est consacrée à effectuer un recuit thermique sur l'échantillon Fer-Silicium, ce recuit permet la diffusion des atomes de Fer dans le réseau de silicium formant un siliciure de Fer.

La troisième étape est très importante, elle consiste à déterminer les propriétés chimiques et la morphologie des films minces avant et après le recuit.

IV.1. Préparation de substrat :

Le nettoyage des échantillons est une étape essentielle dans la fabrication des composants électroniques. La qualité de l'état de surface du substrat dépend de celle du nettoyage utilisé. La contamination se présente sous deux formes :

- ❖ Sous forme de particules pouvant provenir de l'air ambiant, de l'opérateur, lors du polissage ou du sciage, ou encore du matériel de manipulation des substrats.
- ❖ Sous forme de couches minces, par exemple dépôt de vapeur d'huile provenant des pompes.

La présence de contamination à la surface du substrat a pour effet :

- Dégrader les propriétés physiques de ces films.
- Empêcher une meilleure adhésion des films déposés.

La première étape dans notre travail est le nettoyage des substrats de silicium qui est effectué dans différents bains :

- Dans l'acétone pour enlever les graisses, suivi d'un rinçage avec de l'eau distillée et puis dans le méthanol pendant 2 à 3 mn.

- Avec de l'acide fluorhydrique (HF) pendant 10 min, pour enlever la couche d'oxyde, suivi d'un rinçage avec de l'eau distillée.
- Dans un bain de NH_4OH chauffé pendant 10 min, afin d'éliminer les impuretés organique et de régénérer l'oxyde natif suivie d'un rinçage avec l'eau distillé.
- Pour enlever les impuretés métalliques, on utilise un bain de HCl chauffé pendant 5 min suivi d'un rinçage à l'eau distillé.
- Dans un bain d'acide fluorhydrique (HF) pendant 10 min, pour éliminer la couche d'oxyde formée pendant le dernier traitement, suivi d'un rinçage à l'eau distillée. Les plaquettes sont ensuite séchées à l'aide d'un flux d'argon.

IV.2. Dépôt électrochimique du fer sur silicium assisté par ultrasons :

IV.2.1. Généralités sur les ultrasons :

IV.2.1.1. Définition :

Les ultrasons sont des ondes acoustiques qui se caractérisent par des fréquences entre 20 kHz et 1 MHz, ils sont inaudibles pour l'oreille humaine.

IV.2.1.2. Propagation d'ondes ultrasonores :

Les corps possède une certaine élasticité, c'est-à-dire qu'ils peuvent se déformer sous l'action d'une force extérieur et reprendre leurs forme initiale lorsque celles-ci sont supprimées.

Une vibration acoustique correspond à un ébranlement de ces particules de matière. Chaque particule oscille et transmet à ses voisines le mouvement.

Les ondes ultrasonores peuvent être de différentes types suivant le mode de vibration des particules de la matière, elles peuvent être soit longitudinales (dans les milieux solides et liquide) ou bien transversales (que dans les milieux solides).

Dans un milieu infini et homogène, le faisceau ultrasonore se propage en ligne droite, lorsqu'il rencontre une interface (frontière) entre deux milieux son parcours et sa nature peut être modifiés.

IV.2.1.3. Description de la méthode électrochimique assistée par ultrasons :

La méthode que nous avons utilisée pour réaliser le dépôt de fer sur différents types de silicium (type N, P et multi), est la méthode électrochimique qui est une méthode simple à mettre en œuvre et qui ne demande pas de gros moyens, et pour bien maîtriser cette méthode il faut d'abord maîtriser les conditions de dépôt tels que : la température, la durée de dépôt, la concentration des espèces en solution, le PH et la tension de générateur.

IV.2.1.4 Les différentes parties du système électrochimique :

- ❖ Un générateur de tension : cet appareil génère une tension entre l'anode et la cathode en fournissant l'énergie nécessaire à l'ionisation de la solution électrolytique.
- ❖ La cathode : sur laquelle on fixe le substrat de silicium qui est le siège de dépôt du métal.
- ❖ L'anode : c'est une plaque en cuivre permettant en premier lieu la création avec la cathode des cations et des anions et par la suite, la circulation de courant dans le circuit.
- ❖ La solution électrolytique : dans notre expérience, on a utilisé le FeCl_3 avec l'ajout de petites quantités CoCl_2 , tout en changeant la concentration des solutions.
- ❖ Le dispositif de nettoyage du silicium : ceci est dans le but de purifier l'échantillon des impuretés.
- ❖ Un bac à ultrasons à 35WATT.

Le schéma ci-dessous représente le principe de la cellule :

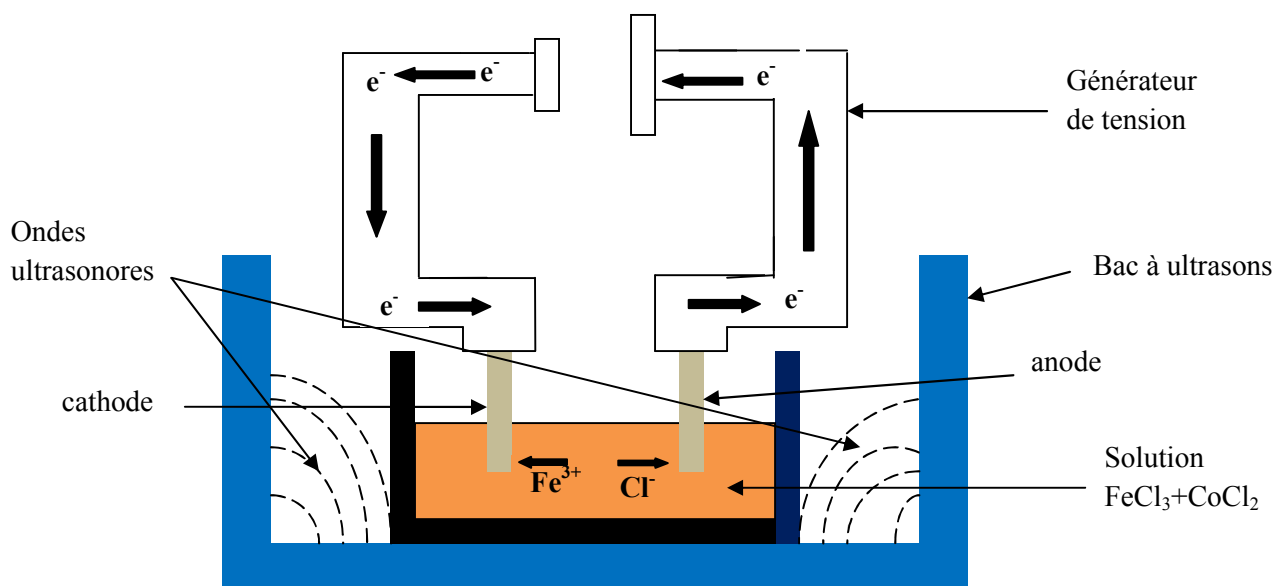
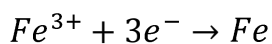
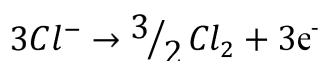


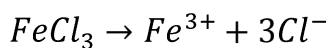
Figure IV.1 : Principe de la méthode électrochimique assistée par ultrasons

Lorsqu'on applique une tension, on observe le dépôt de fer sur la cathode (sur le substrat de silicium) selon les réactions suivantes :

Les demi-réactions d'oxydoréduction :



Le bilan de la réaction :



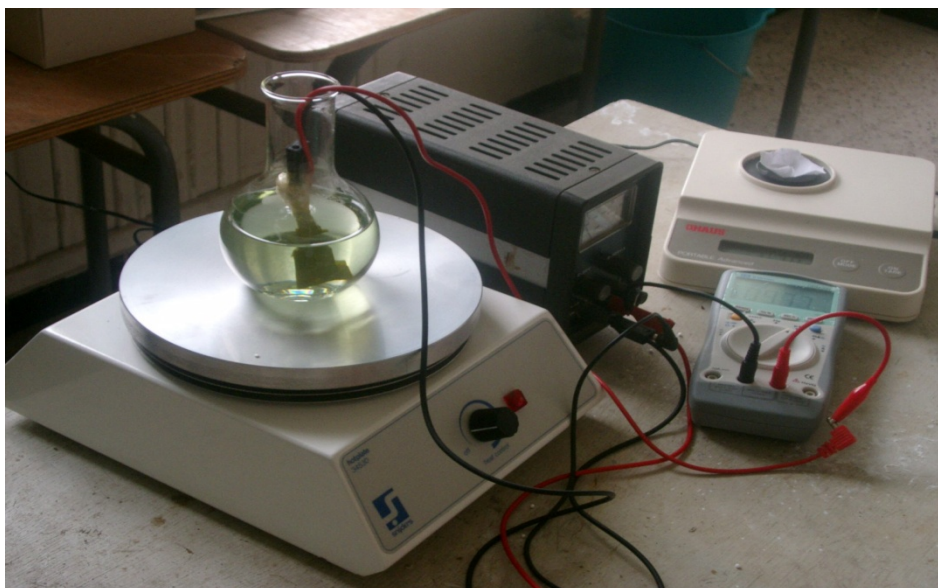


Figure IV.2 : Montage de l'électrochimie

IV.2.1.5. réalisation d'un recuit thermique :

Après le dépôt, les échantillons subissent un recuit thermique atmosphérique effectué dans notre laboratoire de la microélectronique.



Figure IV.3 : Les fours électriques utilisés dans le laboratoire

IV.3. Les résultats :

Nous avons au cours de notre travail les caractérisations des échantillons par la diffraction de rayon X au niveau de laboratoire de chimie à l'université.

IV.3.2. La caractérisation par diffraction de rayon x :

Cette méthode nous permet de connaître les éléments qu'existent dans notre échantillon, Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller (hkl), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices.

Ainsi, chaque matériau sera caractérisé par une série de pics qui correspondent aux réflexions dues à ses divers plans atomiques.

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

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) de l'échantillon Fe/Si montre l'apparition d'un pic caractéristique de diffraction qui correspond à une couche de Fe_2O_3 et petits pics correspondent en silicium.

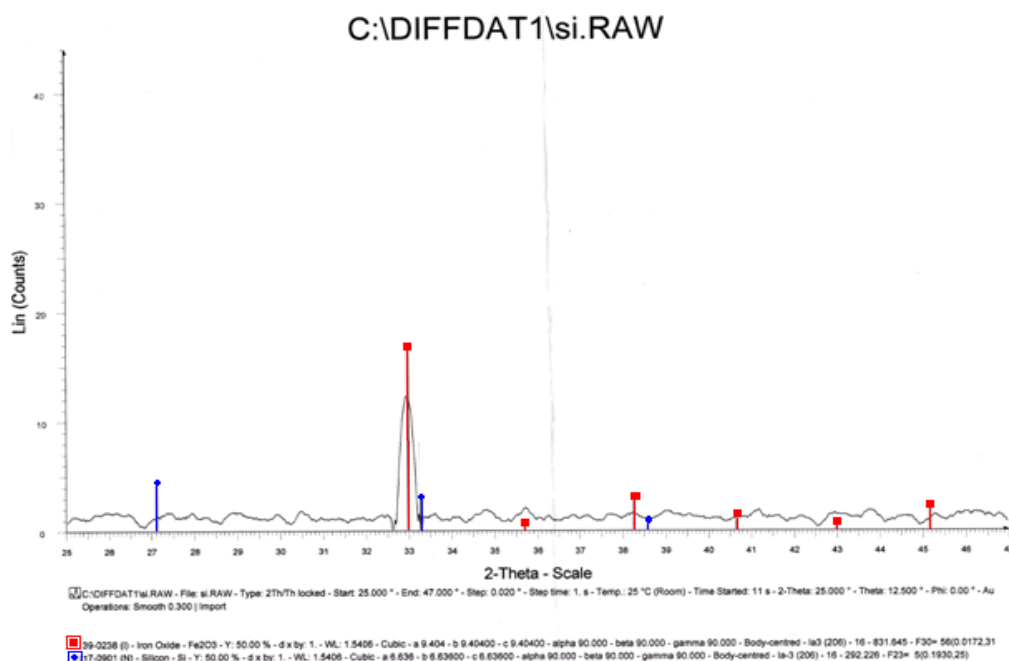


Figure IV.5 : Spectre obtenu par la technique de diffraction de rayon X (DRX) d'un dépôt de fer sur un substrat de silicium avant recuit

Pattern : 39-238		Radiation = 1.540600		Quality : Indexed							
Fe ₂ O ₃		2th		l		h		k		l	
Iron Oxide		18.866		1		2		0		0	
		23.156		15		2		1		1	
		32.977		100		2		2		2	
		35.700		1		3		2		1	
		38.269		16		4		0		0	
		40.682		5		4		1		1	
		42.995		1		4		2		0	
		45.187		10		3		3		2	
		47.332		1		4		2		2	
		49.383		9		4		3		1	
		53.312		4		5		2		1	
		55.223		40		4		4		0	
		57.091		2		4		3		3	
		58.888		1		6		0		0	
		60.678		5		6		1		1	
		62.399		1		6		2		0	
		64.129		4		5		4		1	
		65.860		19		6		2		2	
		67.473		5		6		3		1	
		69.173		3		4		4		4	
		70.785		1		5		4		3	
		72.416		1		6		4		0	
		73.997		3		7		2		1	
		75.586		1		6		4		2	
		80.353		1		6		5		1	
		81.842		3		8		0		0	
		83.395		2		8		1		1	
		84.925		1		8		2		0	
		86.522		1		6		5		3	
		88.089		1		6		6		0	
		89.620		2		8		3		1	
		91.107		4		6		6		2	
		94.264		2		8		4		0	
		95.821		1		8		3		3	
		97.316		1		8		4		2	
		98.869		1		9		2		1	
		100.486		1		6		6		4	
		102.027		1		8		5		1	
		105.145		1		9		3		2	
		106.880		3		8		4		4	
		108.357		1		9		4		1	
		110.063		1		8		6		0	
		111.663		1		7		7		2	
		113.329		2		8		6		2	
		115.066		1		9		4		3	
		116.676		2		6		6		6	
		118.568		2		9		5		2	
Lattice : Body-centered cubic		Mol. weight = 159.69									
S.G. : Ia3 (206)		Volume [CD] = 831.64									
a = 9.40400		Dx = 5.102									
Z = 16											
SAMPLE PREPARATION : 3 Na Fe (S O4)2 = Na3 Fe (S O4)3 + beta-Fe2 O3 + 3 S O3											
GENERAL COMMENTS : Cell parameter generated by least squares refinement.											
UNIT CELL DATA : Reference reports: a=9.398(1).											
ADDITIONAL PATTERN : To replace 32-469.											
*Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., volume 64, page 249, (1986) primary reference : Ikeda, Y., Takana, M., Bando, Y.											
Radiation : CuKa		Filter : Monochromator crystal									
Lambda : 1.54180		d-sp : Diffractometer									
SS/FOM : F30= 56(0.0172,31)		Internal standard : Si									

Tableau IV.1 : Les caractéristiques de la couche déposée Fe₂O₃

Conclusion

Dans notre travail, nous avons réalisés un dépôt de fer sur le substrat de silicium monocristallin par voie électrochimique assisté par ultrason.

Le choix de cette méthode est assez clair, elle est simple à mettre en œuvre et elle ne nécessite pas de gros moyens. La maîtrise de cette méthode et le bon nettoyage du substrat nous ont permis d'avoir un dépôt de fer sur le substrat de silicium.

Les résultats d'analyse obtenue par la caractérisation par diffraction de rayon X au niveau de laboratoire de chimie à l'université, montre le dépôt d'une couche de fer sur le substrat de silicium.

Dans le cadre de ce travail, nous avons peut nettoyer le substrat de silicium et de maîtriser la méthode électrochimique assisté par des ultrason et ses paramètres de dépôt tels que ; la température, la tension de générateur, PH, la durée de dépôt et la concentration des éléments, et la maîtrise de quelque technique de caractérisation tels que la diffraction de rayon X (DRX), la microscope à balayage électronique (MEB) et la microscope à dispersion d'énergie (EDS).

Liste des Figures

Chapitre 1 :

Figure I.1 : structure cristallographique.....	2
Figure I.2 : diagramme représente les étapes de fabrication de silicium monocristallin.....	4
Figure I.3 : Tirage d'un lingot par la technique Czochralski.....	5
Figure I.4 : Cristallisation du lingot et purification par la méthode de fusion de zone.....	6
Figure I.5 : Diagramme des bandes d'énergie.....	7
Figure I.6 : Atome de Phosphore substitué à un atome de Silicium.....	8
Figure I.7: Atome de Bore substitué à un atome de Silicium.....	9
Figure I.8: défaut de Frenkel.....	10
Figure I.9: les défauts ponctuels dans le cristal.....	10
Figure I.10 : Dislocation : disparition d'un plan.....	11
Figure I.11 : Formation des Siliciure.....	14
Figure I.12 : diagramme d'équilibre (Fe/Si).....	18
Figure I.13: représentation schématique de la formation séquentielle impliquant Ni_2Si et NiSi	20

Chapitre 2 :

Figure II.1 : Représentation du travail de sortie d'un métal.....	22
Figure II.2 : Représentation du travail de sortie $q\Phi_s$ et l'affinité électronique $q\chi$ d'un semiconducteur	23
Figure II.3 : Diagramme de bande d'énergie de la structure Métal-Semi conducteur avant contact ($q\Phi_m = q\Phi_s$).....	23

Figure II.4 : Diagramme de bande d'énergie de la structure Métal-Semi conducteur après contact ($q\Phi_m=q\Phi_s$).....	24
Figure II.5: Diagramme de bande d'énergie de la structure Métal-Semiconducteur de type N après contact ($q\Phi_m>q\Phi_s$).....	25
Figure II.6 : contact métal-semi conducteur (N) avec $q\Phi_m>q\Phi_s$ sous la polarisation direct.....	26
Figure II.7: contact métal-semi conducteur (N) avec $q\Phi_m>q\Phi_s$ sous la polarisation inverse.....	26
Figure II.8 : Diagramme de bande d'énergie de la structure Métal-Semiconducteur de type P après contact ($q\Phi_m>q\Phi_s$).....	27
Figure II.9 : Diagramme de bande d'énergie de la structure Métal-Semiconducteur de type N après contact ($q\Phi_m<q\Phi_s$).....	28
Figure II.10 : Diagramme de bande d'énergie de la structure Métal-Semiconducteur de type P après contact ($q\Phi_m<q\Phi_s$).....	28
Figure II.11: diode Schottky à l'équilibre thermodynamique.....	31
a- charge d'espace dans le semi conducteur	
b- champ électrique	
c- potentiel électrique	
Figure II.12 : Les quatre mécanismes de conduction lorsque la jonction est polarisée en direct.....	32

Chapitre 3 :

Figure III.1 : représentation schématique de la pulvérisation cathodique.....	36
Figure III.2 : Représentation schématique de dépôt chimique en phase vapeur CVD37	
Figure III.3: Bâti d'épitaxie par jet moléculaire(EJM).....	38
Figure III.4 : Représentation simplifiée de l'effet tunnel dans le STM.....	42
Figure III.5: Schéma d'un spectromètre de diffraction.....	43
Figure III.6 : Montage de fluorescence en optique inversée qui permet de garder la surface analysée au niveau de référence (Schéma Panalytical).....	44
Figure III.7 : Principe du spectromètre à dispersion de longueur d'onde.....	45

Figure III.8 : Schéma de principe d'un spectromètre à dispersion d'énergie.....	46
Figure III.9: Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X « EDS » (à dispersion d'énergie).....	47

Chapitre 4 :

Figure IV.1 : Principe de la méthode électrochimique assistée par ultrasons.....	52
Figure IV.2 : Montage de l'électrochimie	53
Figure IV.3 : Les fours électriques utilisés dans le laboratoire.....	53
Figure IV.4 : Spectre obtenu par la technique DRX d'un dépôt de fer sur un substrat de silicium.....	55

Liste des Tableaux

Tableau I.1: Caractéristiques de Silicium.....	3
Tableau I.2 : Les caractéristiques de fer	13
Tableau I.3 : Enthalpie de formation (ΔH_f) de quelques Siliciures dans les conditions normales de pression et de température.....	16
Tableau IV.1 : Les caractéristiques de la couche déposée Fe_2O_3	56

I. Transistor MOSfet (Métal Oxyde Semiconducteur à effet de champ) :

I. Généralité :

Le transistor MOS fonctionnent avec des porteurs majoritaires dont le nombre est commandé par une tension appliqué à la grille. Les porteurs se déplacent de la source (S) vers le drain (D).

Le transistor MOSfet est un composant unipolaire. Si les porteurs sont des électrons, on dit que le transistor est un MOSfet à canal N (NMOS), sinon c'est un MOSfet à canal P (PMOS).

Dans le cas d'un MOSfet à canal N, le courant va de drain (D) vers la source (S) donc la tension $V_D > V_S$ ce qui implique $V_{DS} > 0$ c'est-à-dire $V_D > 0$.

Dans le cas d'un PMOS, le courant va de la source (S) vers le drain (D) donc la tension $V_D < V_S$ ce qui implique $V_{DS} < 0$ c'est-à-dire $V_D < 0$.

La modification du courant dans le transistor MOSfet se fait on faisant varier le nombre de porteur présent sur le canal.

Il existe deux types de transistor MOSfet :

- Le MOSfet appauvrissement
- Le MOSfet enrichissement

Dans le MOSfet à appauvrissement (MOS à déplétion), conduisent même en l'absence du signal de commande de la grille, sont appelés « normalement conducteurs » (Normally ON).

Le MOSfet à enrichissement peut pas conduit en l'absence de signal de commande de la grille, on dit qu'ils sont « normalement bloqué » (Normally OFF).

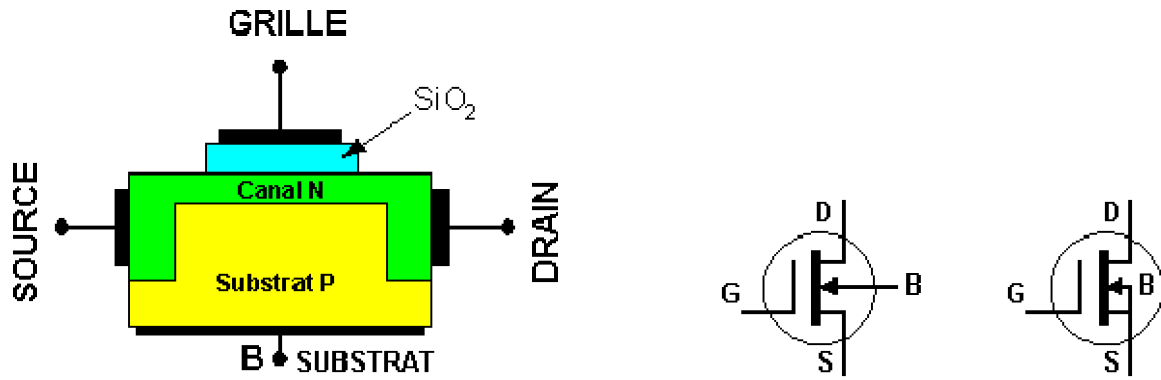


Figure 1 : Structure du MOS à appauvrissement canal N

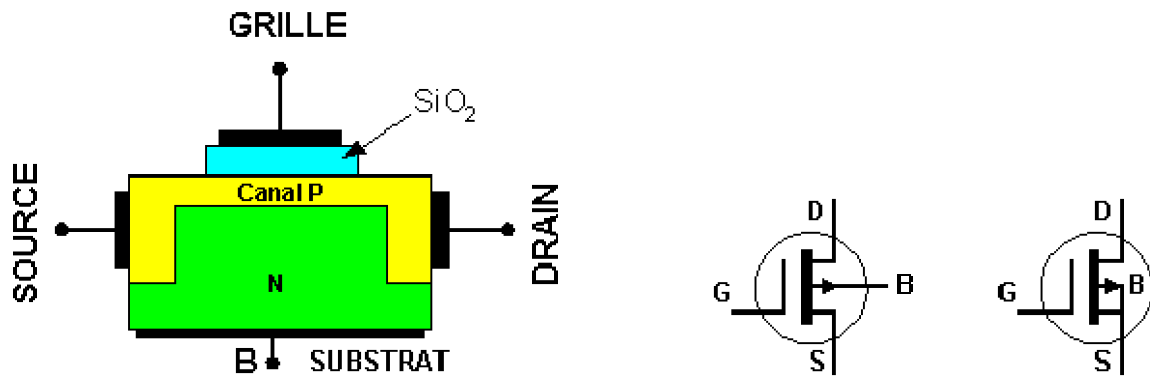


Figure 2 : Structure du MOS à appauvrissement canal P

II. technique de dépôt :

II.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD : Physical Vapour Deposition)

Le dépôt physique en phase vapeur est conduit sous basse pression (10^{-2} à 10^{-4} mbar). La production de la phase vapeur est assurée par deux mécanismes basés sur des phénomènes physiques : la pulvérisation cathodique et la vaporisation.

II.2. dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma PECVD :

Dépôt PECVD est donc fondé sur la création d'espèces ou d'éléments à déposer à basse température grâce à l'apport d'énergie sous forme électromagnétique. Cette technique évite donc des passages à haute température qui peut entraîner une redistribution des dopants par exemple. Pour améliorer la qualité du matériau des couches déposées, il est nécessaire de chauffer légèrement les substrats.

II.3. Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD) :

Cette technique consiste à réaliser un dépôt chimique en phase vapeur à basse pression. Ce dépôt s'effectue dans un four à des températures de l'ordre de 500°C à 600°C. On injecte les gaz qui régissent et qui synthétisent le matériau à déposer.

II.4. Dépôt électrochimique :

II.4.1. Loi de NERNST :

La connaissance des conditions physico-chimiques d'un état d'équilibre est fondée sur des considérations d'origine thermodynamique. La loi de Nernst exprime l'essentiel des aspects quantitatifs. Ses conséquences pratiques sont nombreuses et s'étendent par exemple à l'exploitation des diagrammes potentiels pH.

Loi de Nernst

Elle relie la valeur du potentiel d'équilibre électrochimique d'un couple donné (E_{eq}), à celles de son potentiel (d'équilibre) standard (E°_{eq}) et du logarithme de l'activité des espèces électroactives solubles.

Dans le cas considéré, l'expression s'écrit :

$$E_{eq} = E^{\circ}_{eq} + \frac{RT}{nF} (a_{Me^{n+}})$$

Avec

$E^{\circ}_{\acute{e}q}$	potentiel standard de l'équilibre (repéré par rapport à la même réf.)
R (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	constante molaire des gaz
T (K)	température thermodynamique
F (C/mol)	constante de Faraday
$a_{Me^{n+}}$	activité de Me ⁿ⁺ (mol/L)

À la température ambiante (≈23°C), il vient :

$$E_{\acute{e}q} = E^{\circ}_{\acute{e}q} + \frac{0.060}{n} \ln(a_{Me^{n+}})$$

Remarque : l'activité est une grandeur qui dépend de la force ionique de la solution et par conséquent de sa composition. Par la suite, nous adopterons le système d'unités le plus classique, sans pour autant le considérer comme le plus simple à employer : les concentrations (proportionnelles aux activités) sont exprimées en mol/L.

III. technique de caractérisation :

III.1. Analyse par spectroscopie d'ions secondaires (SIMS) :

Cette méthode est destructive par nature puisque ce sont les ions secondaires produit par la pulvérisation de l'échantillon qui sont analysés. En revanche, il s'agit d'une méthode très sensible car, en détectant des ions, on n'est gêné ni par des rayonnements parasites, ni par un fond continu.

III.1.1. principe de la spectroscopie d'ions secondaire :

Lorsqu'une cible est bombardée par des ions lourds de quelques keV, il y a éjection d'un certain nombre de particules :

- Des atomes neutre (phénomène de pulvérisation cathodique)
- Des électrons (émission ionique secondaire)
- Des photons (phénomène d'ionoluminescence)
- Des ions (phénomène d'émission ionique secondaire)
- Des atomes et ions primaires diffusés (phénomène de rétrodiffusion)

La technique SIMS utilise les ions, positifs ou négatifs, émis lors du bombardement. Ceux-ci sont envoyés, à l'aide d'un fort champ électrostatique, sur un spectromètre de masse, où ils sont analysés.

BIBLIOGRAPHIE

OUVRAGES

- [1] H.Mathieu, « *Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques* ». Dunod 5^{ème} édition.
- [2] MAURICE Gerl, JEAN-PAUL Lissi : « *Physique des matériaux* », 1^{ère} édition
- [3] B.Sapoval et C.Herman, « *physique des semi-conducteurs* ».
- [4] M.S.Belkaid, « *physique et technologie des dispositifs semi-conducteurs TEC 594* ». Cours 4^{ème} année électronique option Instrumentation, UMMTO 2007.

THÈSE

- [5] Kermiche Fouad, « *Élaboration et étude physico-chimique de siliciures de fer* ». Thèse de Magister à l'université de Batna, 2007.
- [6] H.HAMOUCHE, « *Etude et contribution à la réalisation d'une structure NiSi/Si par la méthode électrochimique* ». Thèse d'ingénieur à l'UMMTO 2007.
- [7] M.BENAICHA, « *Étude des matériaux semi-conducteurs III-V Application à la conversion photovoltaïque* ». Thèse de magister à l'université de Batna.
- [8] N.Benahmed Benabdallah, « *Propriétés physiques des semi-conducteurs (Si monocristallin et Ge) et Simulation des cellules solaires à base de Si et SiGe* ». Thèse de magister à l'université de Tlemcen.
- [9] S.MAIFI, « *Etude d'une structure électronique de types MIS-S à partir de substrat de silicium et de dépôt de semi-conducteurs transparents, application photovoltaïque* ». Thèse de Magister à l'UMMTO 2007.
- [10] S.ANANE et K.LADJALI, « *Etude et contribution à la réalisation d'une structure siliciure/silicium : NiSi/Si avec la méthode électrochimique assistée par ultrasons* ». Thèse d'ingénieur à l'UMMTO 2007.
- [11] Guillaume HUOT, « *Cofabrication monolithique de capteur à supraconducteur $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ et d'une électronique Semiconductrice sur même substrat de silicium* ». Thèse de Doctorat à l'université de CAEN 2002.
- [12] CARUANA Jean-Philippe et GARTNER David, « *Utilisation d'un dépôt de nickel pur pour le dépôt électrochimique d'un alliage de type MCrAlY afin de préserver les aubes des réacteurs de l'oxydation et de la corrosion* ». Recherche documentaire de 3^{ème} année à l'école des minces d'ALBI (CARMAUX) 2002.

- [13] Fabrice Oehler, « *Croissance et Caractérisation de Nanofils de Silicium* ». Stage de Master Recherche 2^{me} année à Ecole Normale Supérieure de Lyon Université Claude Bernad 2007.
- [14] P.Lévêque, « *Caractérisation des matériaux et composants* ». Cours à l'université Louis Pasteur.
- [15] D.Devilliers et E.Mahé, « *Cellules électrochimiques : aspects thermodynamique et cinétique* ». Laboratoire LI2C-électrolytes et électrochimie UMR CNRS, 2003.
- [16] K.Lagha, « *Etude de cellule solaire à conversion photovoltaïque de type MIS* ». Thèse d'ingénieur à l'UMMTO, 2002.
- [17] H.Ferdjani, « *Méthode d'élaboration du Siliciure de Fer β -FeSi₂ et application* ». Thèse d'ingénieur UMMTO, 2006.
- [18] N. Witkowski et F. Moulin, « *Voir les atomes: le microscope à effet tunnel* ». Article.
- [19] P. Galez, « *Techniques Spectroscopiques et Nucléaires : Spectrométrie de Fluorescence X* ». Cour
- [20] A. BARHDADI, « *A propos de la préparation et la croissance de couches minces de α -Si:H à basse température par la technique Hg-Photo-CVD* ». Ecole Normale Supérieure Maroc 2004.
- [21] A.Duval et A.Bouquillon « *La microscopie électronique à balayage* ». Laboratoire de Recherche des Musées de France.