

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERRI, TIZI-OUZOU



FACULTE DE GENIE ELECTRIQUE ET DE L'INFORMATIQUE
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE

Mémoire de fin d'études
Présenté en vue de l'obtention
du Diplôme d'Ingénieur d'Etat en Electronique

Option : Instrumentation.

Thème:

**Etude et réalisation d'une structure
Ni(Mo)/Si avec la méthode électrochimique
assisté par ultrasons.**

Proposé et dirigé par :

M^r : R.ZIRMI

Présenté par:

**M^r: AKSOUM HACENE
M^r: ZOUAK BELKACEM**

Année universitaire 2008/2009.

Remerciements

Nous tenons au premier lieu à exprimer nos sincères remerciements et notre reconnaissance à notre promoteur Mr ZIRMI.R qui a dirigé notre travail, pour ces encouragements et pour toutes les discussions enrichissantes que nous avons eues avec lui au cours de ce projet.

Nous remercions aussi le professeur M.S.BELKAID, doyen de la FGEL, pour son autorisation d'accès au laboratoire LATAGE de notre faculté.

Nous adressons nos remerciements aux gens du CDTA pour leur autorisation d'accès à leurs laboratoires.

Nous remercions les membres de jury qui feront l'honneur de juger notre travail.

Nous remercions les enseignants qui ont contribué à notre formation.

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A ceux qui m'ont donné sans rien attendre au retour mis 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.

- ❖ A mes frères et ma sœur.*
- ❖ A ma Tante.*
- ❖ A tous mes cousins et cousines.*
- ❖ A Karim ainsi que sa famille.*
- ❖ A tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près.*
- ❖ A tous mes amis(es).*
- ❖ A toute la promotion électronique 2009 et surtout l'option instrumentation.*
- ❖ A mon ami et collègue Hacene ainsi que toute sa famille.*

B.ZOUAK

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A ceux qui m'ont aidé sans rien attendre au retour mis 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 :

- ❖ A mes très chers parents.*
- ❖ A mes frères.*
- ❖ A ma sœur et ma nièce.*
- ❖ A ma fiancée qui m'a toujours soutenue.*
- ❖ A tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près.*
- ❖ A tous mes amis (es).*

H.Aksoum

La liste des tableaux

Tableau 1 : propriétés physiques du silicium.

Tableau 2 : Propriétés des siliciures les plus couramment utilisés actuellement.

Tableau 3 : caractéristique du nickel.

Tableau 4 : propriétés physiques du molybdène.

Tableau 5 : propriétés des dissiliciures de Mo, Ta, Ti, W.

Tableau 6 : données de structure des phases binaires et ternaires.

Tableau 7 : type de silicium utilisé et condition de dépôts

La liste des figures

Chapitre I :

Figure I.1: Maille élémentaire de type diamant du silicium.

Figure I.2: plans cristallographique du silicium.

Figure I.3: Lingot de silicium monocristallin.

Figure I.4: Silicium polycristallin.

Figure I.5 : Distillation du composé de silicium chloré. Après distillation, le réacteur permet

Figure I.6 : Schéma d'un réacteur CVD pour la production de silicium de qualité électronique partir de SiHCl_3 .

Figure I.7: Schéma du tirage d'un lingot de silicium monocristallin par la méthode Czochralski.

Figure I.8: les lacunes (défaut de Schottky).

Figure I.9: défauts interstitiels.

Figure I.10: présence d'atome de substitution.

Figure I.11: défauts de frenkel.

Figure I.12: exemples de dislocations. a : dislocation coin, b : dislocation vis.

Figure I.13 : Mécanismes de diffusion à l'échelle atomique. Ces mécanismes seront différents suivant la nature de l'espèce diffusante et du cristal.

Figure I.14 : configuration des sites atomiques les plus voisines pour le saut élémentaire d'un atome dans une position lacunaire pour le système cubique.

Figure I.15 : Poudre métallique partiellement frittée ; la flèche indique la jonction établie entre deux particule .Cette jonction est appelée le col de diffusion.

Figure I.16 : différent types de frittage.

Figure I.17 : Processus de frittage en phase solide.

Figure I.18 : Evolution morphologique de deux cylindres de verre ($r=1.5$ mm) pendant un frittage à 950 °c.

Chapitre II :

Figure II.1 : nettoyage avant le dépôt de métal.

Figure II.2 : dépôt d'une couche de métal.

Figure II.3: recuit thermique rapide.

Figure II.4 : retrait du métal qui n'a pas réagi.

Figure II.5 : Energie libre en fonction de la composition des composés intermétalliques du système.

Figure II.6 : formation des siliciures.

Figure II.7 : diagramme d'équilibre de phase du système binaire nickel-silicium.

Figure II.8 : Représentation schématique de la formation séquentielle impliquant Ni_2Si et $NiSi$.

Figure II.9 : représentation schématique de la séquence de formation de phases :
(a) : dans le cas où le silicium est en défaut.
(b) : dans le cas où le silicium est en excès.

Figure II.10 : évolution de la résistivité du $NiSi$ en fonction de son épaisseur.

Figure II.11 : stabilité de $NiSi$ par ajout de Pt.

Figure II.12 : Diagramme de phase du système Mo-Si.

Figure II.13 : Diagramme de phase Mo-Ni.

Figure II.14 : Une section isotherme partielle du système Mo-Ni-Si à la région Ni-(MoNi)-(NiSi) à 1100 °c.

Figure II.15 : section isotherme du système Mo-Ni-Si à 950 °c.

Figure II.16 : section partielle isotherme du système Mo-Ni-Si à 1280 °C.

Chapitre III :

Figure III.1 : deux électrodes plongées dans une solution électrolytique.

Chapitre IV :

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

Figure IV.2: Schéma de principe de la diffraction des rayons X.

Figure IV.3 : Représentation de la géométrie symétrique de Bragg-Brentano.

Figure IV.4 : graphe obtenu par RDX pour un dépôt de Ni(Mo) sur un substrat de Si(100) sans assistance des ultrasons

Figure IV.5 : graphe obtenu par RDX pour un dépôt de Ni(Mo) sur un substrat de Si(100) sans assistance des ultrasons.

Figure IV.6 : graphe obtenu par RDX pour un dépôt de Ni(Mo) sur un substrat de Si(100) avec assistance des ultrasons.

Figure IV.7 : graphe obtenu par RDX pour un dépôt de Ni(Mo) sur un substrat de Si(100) sans assistance des ultrasons.

Figure IV.8 : graphe obtenu par RDX pour un dépôt de Ni(Mo) sur un substrat de Si(100) avec assistance des ultrasons.

Figure IV.9 : graphe obtenu par RDX pour un dépôt de Ni(Mo) sur un substrat de Si(100) sans assistance des ultrasons.

Figure IV.10 : graphe obtenu par RDX pour un dépôt de Ni(Mo) sur un substrat de Si(100) avec assistance des ultrasons.

Figure IV.11 : graphe obtenu par RDX pour un dépôt de Ni(Mo) sur un substrat de Si(111) sans assistance des ultrasons.

Figure IV.12 : graphe obtenu par RDX pour un dépôt de Ni(Mo) sur un substrat de Si(111) avec assistance des ultrasons.

Figure IV.13 : simulation avec CRYSTAL IMPACT MATCH du graphe obtenu par RDX pour un dépôt de Ni(Mo) sur un substrat de Si(100) sans assistance des ultrasons.

Figure IV.14 : simulation avec CRYSTAL IMPACT MATCH du graphe obtenu par RDX pour un dépôt de Ni(Mo) sur un substrat de Si(100) sans assistance des ultrasons.

Figure IV.15 : simulation avec CRYSTAL IMPACT MATCH du graphe obtenu par RDX pour un dépôt de Ni(Mo) sur un substrat de Si(100) avec assistance des ultrasons.

Figure IV.16 : simulation avec CRYSTAL IMPACT MATCH du graphe obtenu par RDX pour un dépôt de Ni(Mo) sur un substrat de Si(100) sans assistance des ultrasons.

Figure IV.17 : simulation avec CRYSTAL IMPACT MATCH du graphe obtenu par RDX pour un dépôt de Ni(Mo) sur un substrat de Si(100) avec assistance des ultrasons.

Figure IV.18 : simulation avec CRYSTAL IMPACT MATCH du graphe obtenu par RDX pour un dépôt de Ni(Mo) sur un substrat de Si(100) sans assistance des ultrasons.

Figure IV.19 : simulation avec CRYSTAL IMPACT MATCH du graphe obtenu par RDX pour un dépôt de Ni(Mo) sur un substrat de Si(100) avec assistance des ultrasons.

Figure IV.20 : simulation avec CRYSTAL IMPACT MATCH du graphe obtenu par RDX pour un dépôt de Ni(Mo) sur un substrat de Si(111) sans assistance des ultrasons.

Figure IV.21 : simulation avec CRYSTAL IMPACT MATCH du graphe obtenu par RDX pour un dépôt de Ni(Mo) sur un substrat de Si(111) avec assistance des ultrasons.

Sommaire

Introduction.....

Chapitre I : Notions fondamentales sur la physique du silicium.

I.1.Introduction.....	1
I.2.Propriétés du silicium.....	1
I.3.Structure cristalline.....	2
I.4.Les plans cristallographiques du silicium.....	3
I.5.Différent type de silicium.....	3
I.5.1.Silicium monocristallin.....	3
I.5.2.Silicium polycristallin.....	4
I.5.3.Silicium amorphe.....	4
I.6.Obtention d'un silicium de qualité électronique.....	4
I.6.1.Réduction de la silice.....	5
I.6.2.Purification du silicium.....	5
I.6.3.Procédure de czochralski.....	6
I.7.Les défauts dans les cristaux.....	7
I.7.1.Définition.....	7
I.7.2.Les défauts ponctuels.....	7
I.7.3.Les dislocations.....	9
I.8. Le recuit	9
I.8.1.Recuit RTA « <i>Rapide Thermal Anneal</i> ou <i>recuit thermique rapide</i> ».....	9
I.8.1.a. Recuit RTA1	9
I.8.1.b. Recuit RTA2	9
I.8.2. Recuit Spike	9
I.9.Phénomène de transfert et du mouvement d'atomes.....	10
I.9.1. Généralités	10
I.9.2.lois de la diffusion	10
I.9.2.1. Première loi de Fick.....	10
I.9.2.2. Deuxième loi de Fick.....	11
I.9.2.3.Principaux modes de diffusion.....	11
I.9.3.Mécanismes élémentaires de la diffusion.....	12
I.9.3.1.Diffusion interstitielle.....	13
I.9.3.2.Diffusion lacunaire.....	13
I.9.4. Application de la diffusion.....	14
I.9.4.a. Homogénéisation.....	14
I.9.4.b.Traitement thermique.....	14
I.9.4.c.Oxydation des métaux.....	14
I.9.4.d.Dopage des semi-conducteurs.....	14
I.9.4.e.Modification chimique des verres.....	14
I.9.4.f.Frittage.....	14
I.9.4.f.1.Définition.....	14

I.9.4.f.2. Différents types de frittage.....	15
A. Le frittage en phase solide.....	16
B. La vitrification.....	16
C. Le frittage en phase liquide.....	17
I.10. Conclusion.....	17

Chapitre II : Généralités sur les siliciures.

II.1. Introduction.....	18
II.2. Définition des siliciures.....	18
II.3. Intérêt de la siliciuration.....	18
II.4. Cinétique ou Phénomène de formation des siliciures.....	19
II.5. Formation des siliciures.....	19
II.6. Classification des siliciures.....	22
II.7. Formation des phases.....	23
II.7.1. Croissance « linéaire parabolique ».....	23
II.7.2. Cinétique de formation.....	23
a/ Cinétique gouvernée par la réaction.....	23
b/ Cinétique gouvernée par la diffusion.....	24
c/ Cinétique gouvernée par la nucléation.....	24
II.8. prédiction de formation des phases.....	24
II.9. Propriétés de quelque siliciure.....	26
II.10. Siliciure de nickel.....	26
II.10.1. propriétés du nickel.....	26
II.10.2. Les caractéristique physico-chimique du nickel.....	27
II.10.3. Formation de siliciure de nickel.....	27
II.10.4. Diagramme binaire silicium-nickel.....	28
II.10.5. Etapes de formation de siliciures de nickel.....	29
II.10.6. le système Ni/Si.....	30
II.10.7. Résistivité du siliciure de nickel.....	31
II.10.8. Cristallographie des phases.....	32
II.10.8.1. Phase Ni ₂ Si.....	32
II.10.8.2. Phase NiSi.....	32
II.10.8.3. Phase NiSi ₂	33
II.10.9. Formation de NiSi ₂ selon le type de silicium.....	33
a/ Silicium amorphe.....	33
b/ Silicium cristallin.....	33
II.10.10. Effets d'éléments d'alliage.....	33
II.11. Siliciure de molybdène.....	34
II.11.1. Le molybdène.....	34
II.11.2. Propriétés physique du molybdène.....	34
II.11.3. Généralités sur les siliciures des métaux réfractaires.....	35
II.11.4. Le système Mo-Si.....	35
II.12. Le système Mo-Ni.....	36
II.13. Le système Mo-Ni-Si.....	37

II.13.1. Formation des phases.....	37
II.13.2. Explication du système.....	37
II.14. Conclusion.....	41

Chapitre III : L'électrochimie.

III.1. Introduction.....	42
III.2. Historique.....	42
III.3. Définition.....	42
III.4. Description.....	43
III.5. principe de L'électrochimie.....	44
III.6. Electrolyse.....	45
III.7. Les électrolytes.....	45
III.8. Types de réactions électrochimique.....	47
III.8.1. Réaction en milieu homogène.....	47
III.8.2. Réaction avec changement de phase.....	49
III.9. Conclusion.....	51

Chapitre IV : Dépôts, analyse, résultats et interprétation.

IV.1. Introduction.....	52
IV.2. Nettoyage du substrat de silicium.....	52
IV.3. Dépôt électrochimique du nickel avec l'ajout de quantités de molybdène sur silicium assisté par ultrason	53
IV.3.1. Généralités sur les ultrasons.....	53
a. Définition	53
b. Propagation des ondes ultrasonores.....	53
c. Effet thermique des ultrasons.....	53
d. Effet mécanique des ultrasons.....	53
IV.3.2. Description de la méthode électrochimique assistée par ultrasons.....	54
IV.3.3. Les différentes parties de la cellule	54
IV.4. Partie pratique.....	54
IV.5. Technique de caractérisation.....	55
IV.5.1. Diffraction des rayons X RDX.....	55
IV.5.1.a. Principe de la (RDX).....	55
IV.5.1.b. Identification des phases géométriques.....	56
IV.5.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	57
IV.5.3. Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS).....	57
IV.6. Caractérisation par RDX	59
IV.7. Résultats et interprétation	62
IV.8. Conclusion	65
Conclusion générale.....	

Liste des figures

Liste des tableaux

Bibliographie.

Annexe.

Introduction générale

L'industrie de la microélectronique est gouvernée depuis plusieurs années par la miniaturisation des dimensions caractéristiques des composants CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor). Cette miniaturisation est envisagée jusqu'à des dimensions de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. Pour atteindre cet objectif, il faut à la fois changer les procédés d'élaboration et l'architecture des dispositifs, mais également introduire de nouveaux matériaux dans les filières nanométriques.

En général, les siliciures servent à établir les contacts dans les structures CMOS grâce à leur faible résistivité. L'utilisation des siliciures permet d'augmenter la vitesse de transmission des informations.

Aujourd'hui l'industrie microélectronique utilise principalement TiSi_2 et CoSi_2 , mais avec la réduction de la taille des composants, ces derniers atteignent leurs limites de fiabilité, ce qui impose l'intégration de nouveaux composés.

Actuellement plusieurs siliciures sont en compétition pour l'application du procédé SALICIDE (self aligned silicide). L'un des prometteurs est le monosiliciure de nickel mais son intégration est limitée par sa stabilité thermique et son agglomération à haute température. Le plan adopté pour ce mémoire est le suivant :

Un premier chapitre est consacré à la définition de quelques notions fondamentales sur la physique du silicium, les défauts dans les cristaux. Nous avons mentionnés aussi les différents types de recuit et parlé de la diffusion ainsi que ses différentes applications.

Dans le deuxième chapitre nous avons fait une étude générale sur les siliciures et les phénomènes de leur formation en particulier le siliciure de nickel. Puis on c'est intéressé au système Mo-Ni-Si. Nous avons parlé des phases formées par le système Ni-Si, des phases formées par le système Mo-Si ainsi que le système Mo-Ni avec leurs

diagrammes binaires respectifs, et enfin une étude du système Mo-Ni-Si avec des diagrammes ternaires à des températures différentes.

Le troisième chapitre est consacré aux notions fondamentales sur l'électrochimie et ses applications.

Enfin dans le quatrième chapitre nous avons décrit le montage expérimental que nous avons réalisé pour le dépôt électrochimique assisté par ultrason ainsi que les résultats expérimentaux avec interprétation.

Une conclusion finale permettra de faire une synthèse sur le travail accompli.

Notions fondamentales sur la physique du silicium

I.1.Introduction :

Le silicium est un élément chimique de la famille des cristallogènes de symbole Si et de numéro atomique 14. Il appartient au groupe 14(IVA) du tableau périodique, c'est l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène. Environ 40% des minéraux contiennent du silicium. C'est en 1823 qu'il fut séparé de ses composés par le chimiste suédois Jöns Jakob Berzelius car il n'existe jamais à l'état natif dans la nature. Il se présente sous forme de silice ou de silicate complexe.

I.2.Propriétés du silicium :

Structure	Diamant
Type de liaison	Covalente
Paramètre de maille en Å	5,431
Température de fusion en °C	1415
Température d'ébullition en °C	2355
Bande interdite en eV	1,12
Indice de réfraction	4,24
Vitesse du son en m/s (à 20°C)	8433
Masse volumique (en Kg.m ⁻³)	2330
Masse atomique (en g.mol ⁻¹)	28.08550
Rayon atomique (en pm)	146
Electronégativité (Pauling)	1.90

Tableau 1 : propriétés physiques du silicium

I.3. Structure cristalline :

Il existe deux états solides, l'état dans lequel l'arrangement des atomes est aléatoire et celui dans lequel les atomes sont arrangés régulièrement au nœud d'un réseau. Le premier état est dit amorphe, les matériaux qui se solidifient dans un état amorphe sont généralement appelés des verres et considéré comme des liquides de haute viscosité.

Le deuxième état est l'état cristallisé, caractérisé par le fait que les atomes sont rangés au nœud d'un réseau périodique. Les solides cristallisés peuvent former des monocristaux si la périodicité est ininterrompue dans tout le volume, ou des polycristaux s'il existe une périodicité locale et que le solide est constitué d'un ensemble de grain cristallin de taille à peu près uniforme. Le résultat est un ensemble de noyau et d'électron lié entre eux par des forces essentiellement coulombiennes. Elles sont plus ou moins importantes suivant l'électronégativité des éléments intervenant dans les liaisons ce qui confère aussi des propriétés mécaniques et électriques au solide cristallisé résultant. On distingue quatre familles de solides cristallins : les cristaux ioniques, les cristaux covalents, les métaux et les cristaux moléculaires [1].

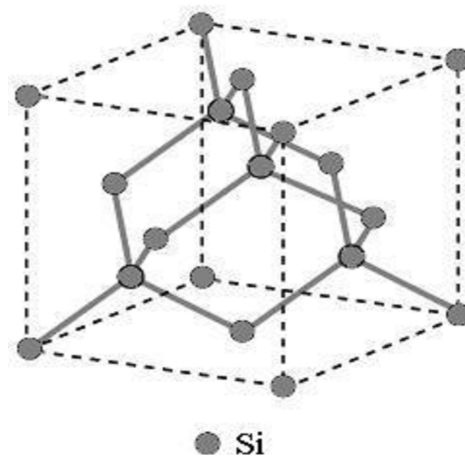


Figure I.1: Maille élémentaire de type diamant du silicium.

I.4. Les plans cristallographiques du silicium :

Le silicium a une structure en diamant ce qui permet de décrire trois plans cristallographiques. (100), (110), (111).

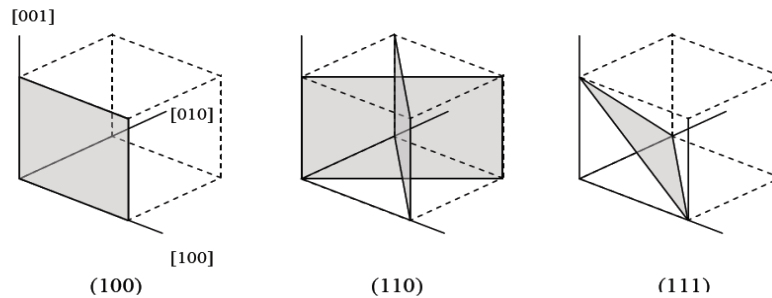


Figure I.2: plans cristallographique du silicium.

I.5. Différent type de silicium :

Le silicium peut exister à température ambiante sous différentes structures, dont les deux extrêmes sont respectivement l'état amorphe et l'état cristallin (monocristallin ou multicristallin).

I.5.1. Silicium monocristallin :

Pour pouvoir réaliser de nombreux dispositifs électroniques, on commence par la production d'une matière monocristalline de grande pureté. Le silicium monocristallin est obtenu par des procédés industriels tels que le tirage Czochralski (CZ) ou la purification par fusion de zone (FZ). Le produit fini se présente sous forme de lingots qu'il faut ensuite scier en plaquette à l'épaisseur souhaitée.



Figure I.3: Lingot de silicium monocristallin.

I.5.2.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 est moins homogène que le silicium monocristallin, mais sa fabrication est très facile. Ces lingots de silicium multicristallin doivent être eux aussi coupés en tranche de 200 à 400 mm [8].



Figure I.4: Silicium polycristallin.

I.5.3.Le silicium amorphe :

Le silicium amorphe a une structure atomique désordonnée, non cristallisée, vitreuse, mais il possède un coefficient d'absorption de la lumière environ 1000 fois supérieur au silicium cristallin.

Ce type de silicium est produit directement sur une plaque de verre à partir du gaz silane SiH_4 . En fait, les plaques de verre sont placées dans une enceinte chauffée et sous vide, puis du silane est injecté et décomposé par une décharge radiofréquence; le silicium libéré se dépose alors sur les plaques. La présence d'hydrogène est également nécessaire pour la qualité du matériau (il limite le nombre de défauts en saturant les liaisons pendantes de silicium présentes à cause de la structure désordonnée) [8].

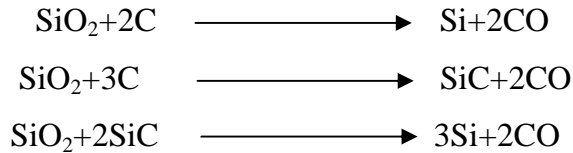
I.6.Obtention d'un silicium de qualité électronique :

Le silicium existe essentiellement sous forme oxydée (silice, sable) et nécessite d'une part d'être réduit et d'autre part, d'être purifié afin d'obtenir un matériau de qualité électronique.

I.6.1. Réduction de la silice :

On réalise une électrolyse dans un four à arc pour atteindre une température assez élevée pour faire fondre la silice. La silice est mélangée à du carbone.

Réactions principales :



I.6.2. Purification du silicium :

Pour effectuer une purification chimique, une des méthodes consiste à faire une distillation à partir de SiHCl_3 (trichlorosilane) liquide à température ambiante.

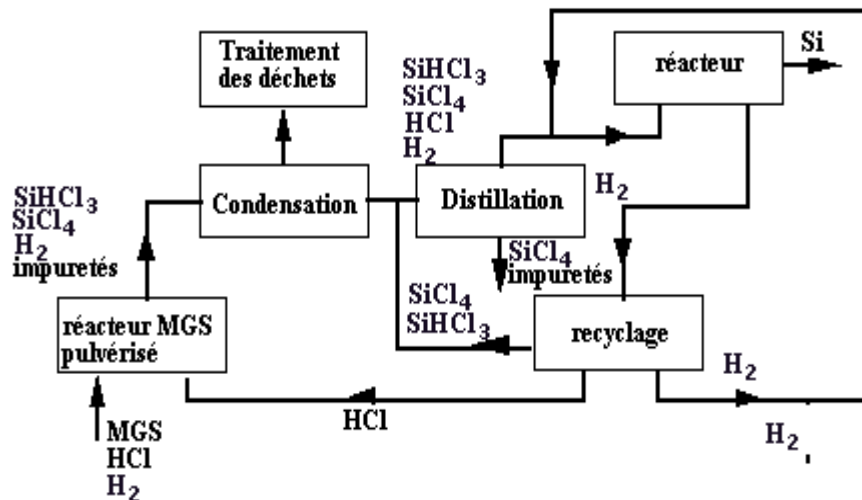
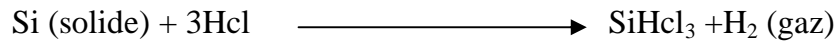
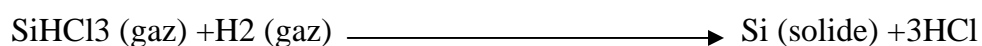


Figure I.5 : Distillation du composé de silicium chloré. Après distillation, le réacteur permet d'obtenir le dépôt de silicium.

Le rendement de la réaction est de 90%, on effectue une première purification car des précipités chlorés ne se mélangent pas au trichlorosilane. Puis SiHCl_3 (qui a une température d'ébullition faible: 31.8°C) est purifié par distillation fractionnée, il est plus volatil que les chlorures des principales impuretés. Ce trichlorosilane purifié est ensuite réduit pour redonner du silicium.



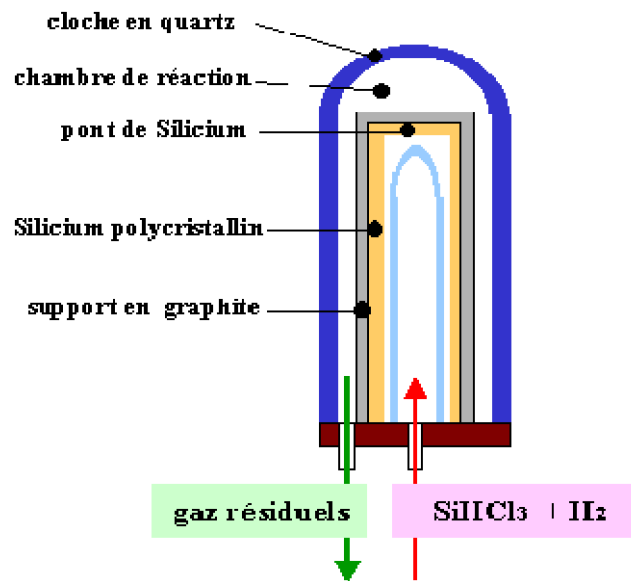


Figure I.6 : Schéma d'un réacteur CVD pour la production de silicium de qualité électronique à partir de SiHCl_3

Après la distillation, la teneur en impuretés actives est inférieure à 1ppm, le silicium est alors de qualité électronique. Le silicium pur obtenu (donc intrinsèque) doit maintenant subir un double traitement à la fois d'enrichissement en matériau dopant afin d'en faire du silicium extrinsèque de type p ou n comportant une proportion d'une impureté connue et d'obtenir de plus un monocristal convenablement orienté. En effet, le silicium précédemment obtenu était polycristallin, il y a nécessité de le transformer en monocristallin pour améliorer sa conductivité. Cette opération est réalisée dans un four à tirage selon la procédure de Czochralski.

I.6.3.Procédure de Czochralski :

Dans le cas des oxydes utilisés notamment dans le cadre des applications laser, la méthode Czochralski est l'une des seules permettant d'obtenir de gros monocristaux de qualité optique suffisante. Le matériau à élaborer est d'abord porté à la fusion dans un creuset. Un germe monocristallin est approché du centre de la surface du bain, avec laquelle il est mis en contact. Le liquide remonte par capillarité le long du germe, créant une interface triple liquide solide gaz. Le germe est ensuite lentement tiré vers le haut, à des vitesses de l'ordre du millimètre par heure, pour former un monocristal. L'ensemble de la croissance est effectué en maintenant le cristal en rotation, de manière à homogénéiser le bain et à contrôler la forme de l'interface solide /liquide [8], [13].

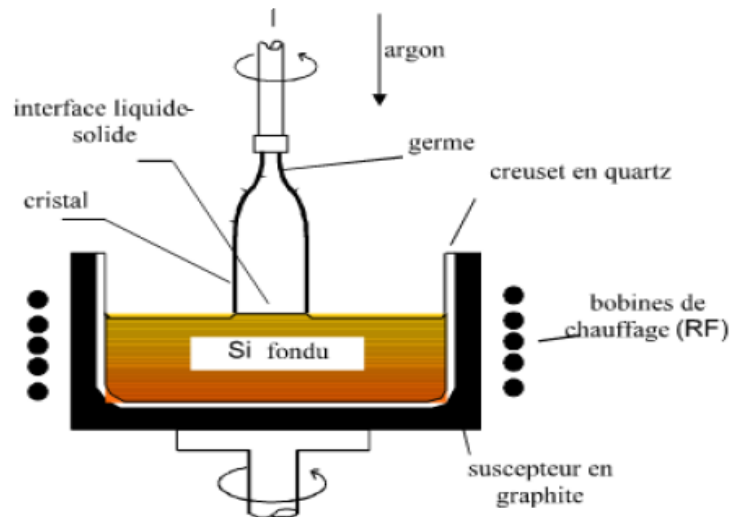


Figure I.7: Schéma du tirage d'un lingot de silicium monocristallin par la méthode Czochralski.

I.7. Les défauts dans les cristaux :

L'état cristallin a jusqu'ici été considéré comme un empilement parfait d'atome régulièrement répartis selon un système propre au matériau considéré. Les cristaux métalliques sont en réalité imparfaits et présentent des défauts.

I.7.1. Définition : On appelle défaut dans un cristal tout écart à la périodicité du motif cristallin. On peut citer parmi ses défauts : les défauts ponctuels, les dislocations, les phonons (agitation thermique).

I.7.2. les défauts ponctuels : Ce sont des interruptions très localisés de la périodicité du réseau .on distingue :

- Les lacunes, on les appelle aussi les défauts Schottky : c'est l'absence d'atome à un nœud du réseau cristallin.

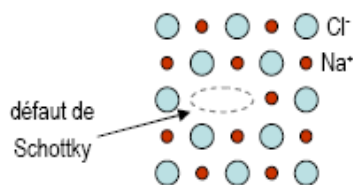


Figure I.8: les lacunes (défaut de Schottky)

- Les interstitiels : C'est la présence d'un atome a un endroit ne respectant pas la périodicité du cristal.

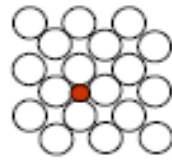


Figure I.9: défauts interstitiels

- Présence d'un atome étranger : dès qu'un atome étranger est introduit dans un cristal, il constitue un défaut, cet atome peut occuper un site du cristal c'est donc un atome de substitution, soit une position interstitiel, c'est une impureté interstitiel.

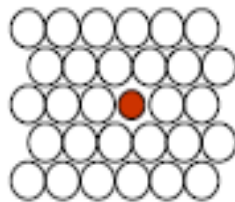


Figure I.10: présence d'atome de substitution.

- Défaut de frenkel : c'est lorsqu'il y 'a l'apparition simultanée d'une lacune et d'un interstitiel.

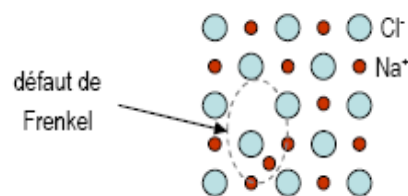


Figure I.11: défauts de frenkel.

I.7.3. Les dislocations :

Le cristal est obtenu par solidification à partir d'un bain fondu, les conditions thermique et mécanique de cette opération ont une grande influence sur la régularité du cristal. Ces gradients de température et les tensions mécaniques introduisent des dislocations, ses dislocations se produisent dès qu'un plan contenant des atomes disparaît.

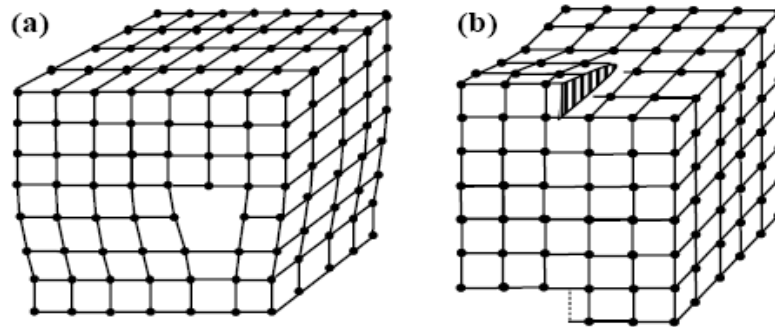


Figure I.12: Deux types de défauts d'alignement dans un réseau cristallin
(a) une dislocation coin, (b) une dislocation vis.

I.8. Le recuit :

Le recuit est un traitement par chaleur.

On a différents types de recuits :

I.8.1. Recuit RTA « *Rapide Thermal Anneal* ou *recuit thermique rapide* » :

Recuit rapide (par lampe) qui se compose d'une rampe de montée, d'un plateau isotherme et d'un refroidissement.

I.8.1.a. Recuit RTA1 : Premier recuit de siliciuration permettant de transformer le nickel déposé en Ni_2Si principalement.

I.8.1.b. Recuit RTA2 : Deuxième recuit du procédé de siliciuration permettant de transformer principalement la phase Ni_2Si en NiSi .

I.8.2. Recuit Spike :

Type de recuit RTA pour lequel la durée du recuit est la plus faible possible.

I.9. Diffusion à l'état solide :

I.9.1. Généralités :

Les phénomènes de diffusions à l'état solide correspondent à des sauts effectués par les atomes dans les défauts du cristal, sous l'effet de l'agitation thermique.

Alors que les vitesses de migration des atomes dans les gaz ou dans les liquides sont pratiquement visibles à notre échelle macroscopique, il est rare sur un métal de voir, à la température ambiante, l'évolution de ses propriétés par suite d'un phénomène de diffusion. Ce n'est qu'à haute température, entre $T_f/2$ et T_f , T_f étant la température de fusion, que le transport des atomes prend réellement de l'importance à grande distance dans le réseau cristallin. La diffusion est un phénomène important, qui est à la base de tous les traitements thermiques industriels conditionnant les propriétés structurales des matériaux en service [11].

C'est en 1885 que les bases théoriques des phénomènes de diffusion ont été établies par Fick : elles expriment, au même titre qu'un flux de chaleur ou qu'une densité de courant électrique, un flux d'atomes dans une direction donnée du cristal. On est amené ainsi à définir une grandeur physique importante, appelée le coefficient de diffusion. Ce coefficient intervient dans deux lois fondamentales, appelées lois de Fick.

Les progrès réel dans ce domaine, c'est-à-dire dans la détermination des coefficients de diffusion, ne remonte toutefois qu'à une époque assez proche (1950 environ), après la mise au point de techniques nouvelles d'analyses, telles que les radioéléments artificielles, ou la microanalyse électronique.

I.9.2.lois de la diffusion :

I.9.2.a. première lois de Fick :

Considérons un flux j^* d'atomes passant à travers une surface unité, dans une direction x perpendiculaire à cette surface. Si l'on désigne par c/x la variation du nombre d'atomes (ou de la concentration) correspondant à ce flux par unité de temps, à travers la surface considérée, on obtient :

$$J^* = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \dots\dots\dots (1)$$

Avec D constante appelée coefficients de diffusion.

Le signe moins indique que, physiquement, le flux d'atomes va en sens inverse du gradient c/x .

Cette relation exprime donc, en régime permanent, l'évolution d'un ensemble hétérogène d'atomes mal repartis dans l'espace vers un état d'équilibre plus stable (ensemble homogène).le coefficient D s'exprime en $m^2.s^{-1}$ dans le système MKSA.

I.9.2.b. Deuxième loi de Fick :

Elle exprime non plus un régime permanent de diffusion, mais un régime transitoire où l'on suppose $c/t > 0$. La variation de la concentration c en fonction du temps est alors définie par la relation :

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{d}{dx} \left(D \frac{dc}{dx} \right).$$

Sous sa forme la plus générale, la deuxième loi de Fick doit s'écrire :

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dx} \left(D_x \frac{dc}{dx} \right) + \frac{d}{dy} \left(D_y \frac{dc}{dy} \right) + \frac{d}{dz} \left(D_z \frac{dc}{dz} \right)$$

Si D est une constante quelle que soit la direction dans l'espace (milieu isotrope), on peut écrire :

$$\frac{dc}{dt} = D \left(\frac{d^2c}{dx^2} + \frac{d^2c}{dy^2} + \frac{d^2c}{dz^2} \right)$$

$$= D \cdot \nabla^2 c$$

Cette équation ne peut s'appliquer en toute rigueur qu'aux phénomènes d'autodiffusion, c'est-à-dire aux mouvements d'atomes dans le propre réseau cristallin de ces atomes.

Dans les métaux cubiques, les coefficients D_x , D_y , D_z sont égaux.

Dans les autres systèmes cristallins, la diffusion est anisotrope.

($D_x = D_y = D_z$).

I.9.2.3. Principaux modes de diffusion :

Nous avons considéré jusqu'ici la diffusion dans l'ensemble d'un cristal comme le mouvement d'atomes échangeant leurs positions avec les lacunes ou d'autres défauts du réseau.

Si l'on considère maintenant le cas d'un solide polycristallin sur l'ensemble de l'échelle des températures, plusieurs phénomènes importants peuvent exister :

1-à basse température, loin de T_f : température de fusion. (Par exemple $+200^\circ\text{C}$ pour le nickel qui fond vers 1450°C , et -200°C pour le gallium dont le point de fusion se situe vers 30°C), il ne peut exister de mouvement atomique que dans les zones les plus libres du cristal, c'est-à-dire en surface où des liaisons sont coupées. On parle alors de diffusion superficielle.

2-à température moyenne (0.3 à $0.5 T_f$), un deuxième phénomène apparaît : il s'agit de diffusion dans les zones les plus perturbées du polycristal, c'est-à-dire les joints de grains. Les atomes migrent alors préférentiellement en échangeant leurs positions avec les défauts du joint de grain. Il s'agit de la diffusion intergranulaire.

3-à haute température ($0.7 T_f$ et T_f), enfin, la diffusion dans le volume des grains prend de plus en plus d'importance par croissance exponentielle du nombre de défauts : c'est

le véritable phénomène de diffusion en volume qui correspond généralement aux traitements d'homogénéisation.

Ces trois domaines ne sont évidemment pas séparés les uns des autres. A des températures intermédiaires, ils peuvent coexister simultanément [11].

I.9.3.Mécanismes élémentaires de la diffusion :

Plusieurs cas sont à considérer suivant la nature des éléments présents et du type de réseau cristallin.

- 1^{er} cas : si l'on regarde des atomes A mobiles dans leur propre réseau, on parle dans ce cas d'autodiffusion et l'on étudie par conséquent l'interaction directe des atomes A avec les défauts du réseau. C'est le problème du métal pur, sans addition.
- 2^e cas : si l'on observe la mobilité d'une impureté B dans le réseau de A, on parle alors d'hétérodiffusion à dilution infinie des atomes B. Ces derniers interagissent avec les atomes A et avec les lacunes de A. C'est le problème des solutions solides très diluées.
- 3^e cas : si la diffusion concerne une solution concentrée, il est nécessaire de considérer à la fois les différents types d'atomes A, B, etc. et leurs interactions propres avec les lacunes de la solution solide. Ce cas devient donc rapidement complexe en raison du nombre de coefficients de diffusion élémentaires qu'il faut faire intervenir dans les calculs (D_A , D_B , etc.) [11].

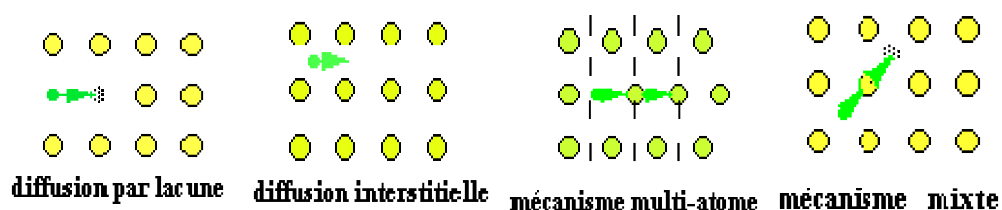


Figure I.13 : Mécanismes de diffusion à l'échelle atomique. Ces mécanismes seront différents suivant la nature de l'espèce diffusante et du cristal.

I.9.3.1 Diffusion interstitielle :

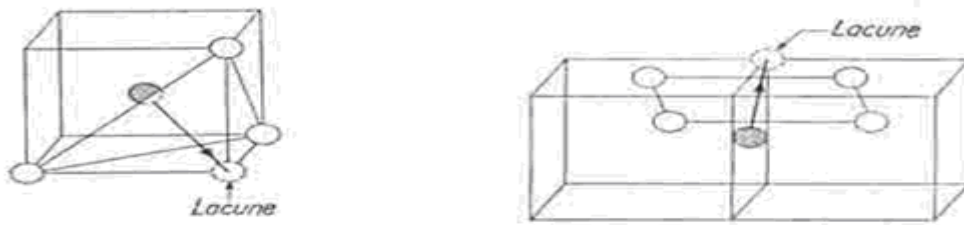
Ce mécanisme intéresse des éléments de petits rayons ioniques, placés dans un réseau en position interstitielle. Ce n'est possible qu'avec les éléments ayant un rayon inférieur à 0.1nm (1Å), comme le carbone, l'azote ou l'hydrogène dans le fer. L'atome

interstitiel migre ainsi d'une position interstitielle à une autre position interstitielle sans nécessiter une trop grande déformation du réseau cristallin.

A priori, dans ce mécanisme, la présence de lacune n'est pas indispensable, mais leur présence ne peut évidemment qu'aider la mobilité des atomes.

I.9.3.2 Diffusion lacunaire :

Ce mécanisme concerne tous les cas classiques de diffusion d'atomes de substitution (autodiffusion ou hétérodiffusion). En raison de l'encombrement pris par chaque atome, la diffusion ne peut avoir lieu que s'il existe une lacune au voisinage immédiat de l'atome qui doit migrer figure I.14, et ce dernier doit posséder, en plus, une énergie suffisante pour quitter sa position d'équilibre et sauter dans la lacune.



a : système cubique à face centré

b : système cubique centré

Figure I.14 : configuration des sites atomiques les plus voisines pour le saut élémentaire d'un atome dans une position lacunaire pour le système cubique.

I.9.4. Applications de la diffusion :

Dans une très large mesure, la microstructure et les propriétés des matériaux sont définies par les transferts d'atomes qui ont pu s'y produire. Il est par conséquent nécessaire, au cours des divers étapes de fabrication de contrôler de façon précise les cycles thermiques imposés aux matériaux (vitesse de chauffage, temps de maintien à température voulue, vitesse de refroidissement) [11].

I.9.4.a. Homogénéisation : après solidification, un alliage est rarement homogène. Un traitement d'homogénéisation permet alors de remédier à une partie de la ségrégation dont il est le siège.

I.9.4.b. Traitement thermique : les traitements thermiques permettent de contrôler la microstructure des alliages et leurs propriétés.

I.9.4.c. Oxydation des métaux : la cinétique d'oxydation des métaux est gouvernée par la diffusion dans la couche superficielle d'oxyde : diffusion de l'espèce oxydante vers le métal ou des ions métalliques vers la surface extérieure.

I.9.4.d. Dopage des semi-conducteurs : la conductivité électrique des semi-conducteurs varie considérablement selon le type d'éléments qui leurs sont ajoutés en très faible concentration. C'est en contrôlant la diffusion des impuretés dans la matrice que l'on obtient des jonctions n-p et que l'on peut fabriquer les transistors, les circuits intégrés, les mémoires et les unités centrales de traitement des ordinateurs.

I.9.4.e. Modification chimique des verres : on faisant diffuser des ions de grosse taille dans les verres (K, Rb, Cs, par exemple), on modifie les propriétés en surface : coefficient de dilatation, contraintes résiduelle de compression, résistance aux chocs thermique accrue.

I.9.4.f. Frittage :

I.9.4.f.1.définition :

Le frittage permet, à partir d'une poudre, d'obtenir des produits solides sans qu'il y ait fusion. Ce procédé s'applique tant aux métaux (métallurgie des poudres) qu'aux céramiques dont c'est l'une des principales méthodes de fabrications.

La fabrication des pièces frittées comporte en général deux étapes : la compaction de la poudre et le frittage proprement dit.

La première étape permet de donner à la pièce la forme voulue. La compaction de poudre met les particules en contact intime, et la pièce peut ensuite être manipulée même ses propriétés mécaniques très faible la rendent fiable.

La seconde étape, le frittage proprement dit, est une cuisson à haute température, à l'état solide ; à partir des points de contact entre les particules, il y a établissement de liaisons par diffusion à l'état solide et croissance de surfaces de jonction. La figure suivante illustre le résultat du frittage partiel d'une poudre métallique.

Entre les particules restent des pores (vides), dont la taille varie selon les paramètres du frittage (temps et température).

A la limite, il est possible d'obtenir des produits frittés à peu près exempts de pores, en particulier si le frittage est réalisé sous pression hydrostatique, qui accélère les mécanismes de diffusion [11].

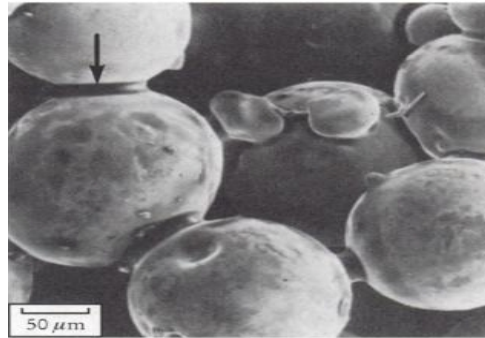


Figure I.15 : Poudre métallique partiellement frittée ; la flèche indique la jonction établie entre deux particules. Cette jonction est appelée le col de diffusion.

I.9.4.f.2. Différents types de frittage :

D'un point de vue physico-chimique, on distingue trois types de frittage suivant les réactions qui se produisent à l'intérieur du comprimé :

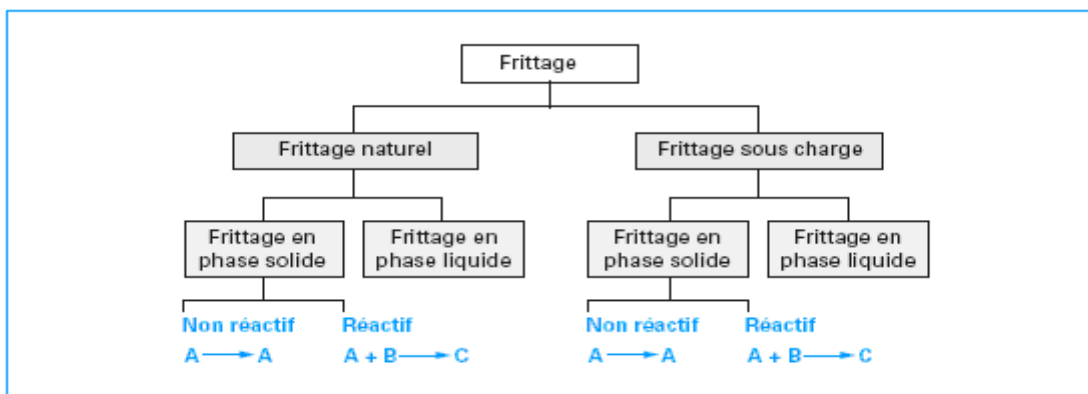


Figure I.16 : différents types de frittage

A- le frittage en phase solide, au cours duquel tous les constituants restent solides. La densification est produite par la soudure et le changement de forme des grains. Ce frittage peut donc être monophasé à un constituant ou polyphasé. On peut, de façon ponctuelle, ajouter des additifs qui permettent, sans créer de phase liquide, d'accélérer la densification. Ce mode de frittage est particulièrement utilisé pour les céramiques techniques dont la pureté des joints de grains est importante pour les propriétés d'usage : thermomécaniques (outils de coupe, barrières thermiques, combustible nucléaire), électriques ou magnétiques (diélectriques, varistances, supraconducteurs), optiques, voire biologiques.

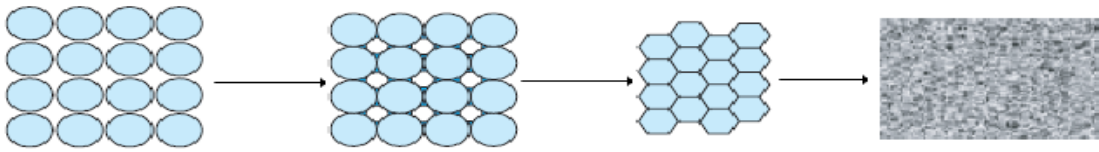


Figure I.17 : Processus de frittage en phase solide.

B- la vitrification, qui correspond à l'apparition d'une phase vitreuse importante lors du chauffage, la quantité est alors suffisante pour combler la porosité. Ce procédé est largement utilisé pour densifier les céramiques dites traditionnelles telles que les porcelaines... L'obtention d'une phase liquide en plus de la phase solide nécessite la réaction entre plusieurs constituants ou la fusion de l'un d'eux à l'exclusion des autres; c'est donc un frittage polyphasé à plusieurs constituants. Ce cas sera traité conjointement au frittage en phase liquide [11].

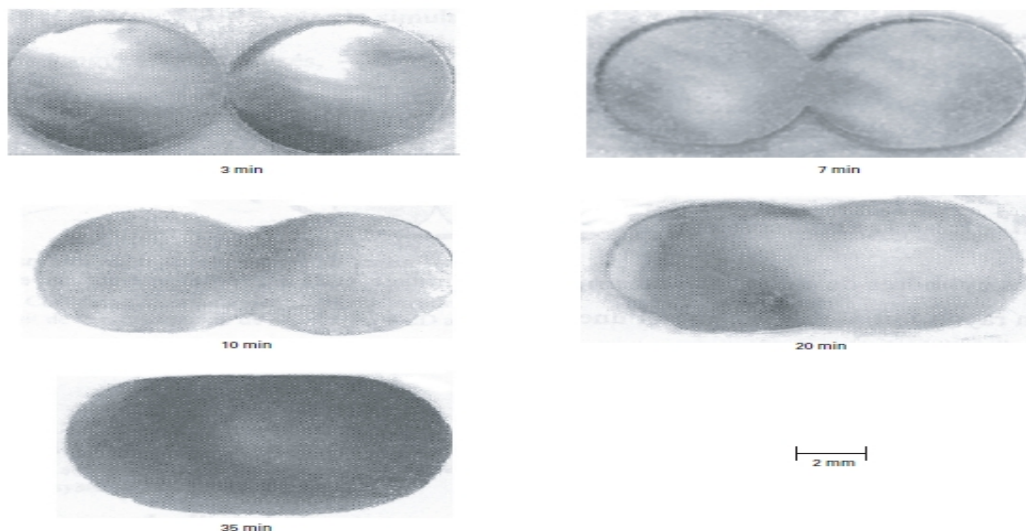


Figure I.18 : Evolution morphologique de deux cylindres de verre ($r=1.5$ mm) pendant un frittage à 950 °c

C- le frittage en phase liquide, pour lequel la quantité de liquide qui apparaît est juste suffisante pour permettre le réarrangement des particules, former des ponts liquides entre les grains et les amener ainsi au contact les uns des autres. Ce type de frittage est lui aussi polyphasé ; il fait appel à la réaction entre plusieurs constituants chimiques. Les propriétés des céramiques obtenues par ces deux derniers procédés de frittage sont conditionnées par la nature de la phase liquide qui forme les joints de grains au refroidissement. Si le matériau après frittage à la même composition chimique que la poudre initiale, on parle de frittage non réactif ; c'est le cas le plus général. Dans certains cas particuliers, la poudre

initiale peut être composée d'un mélange de deux (ou plusieurs) composés chimiques ; dans ce cas, le traitement thermique permet, d'une part de former un nouveau composé chimique, d'autre part de densifier ce nouveau matériau ; on parle alors de frittage réactif. La figure I.16 représente les différents types de frittage.

I.10.Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons fait une étude sur le silicium, les techniques d'obtention de silicium de qualité électronique, les différents types de silicium, les défauts dans les cristaux, nous avons parlé aussi du phénomène de diffusion ainsi que ses applications.

Généralités sur les siliciures

II.1.Introduction :

L'emploi des siliciures de différents métaux est primordial pour obtenir des circuits intègres à très hautes densités de composants et a vitesse de commutation élevée. Actuellement plusieurs siliciures sont en compétition pour l'application du procédé d'autoalignement de siliciuration pour les composants de dimensions inférieur à 0,1 μ m. Jusqu'à présent les siliciures de nickel sont fortement étudiés à cause de leurs propriétés spécifiques et leurs applications dans les dispositifs microélectronique et optoélectronique.

Les couches minces métalliques jouent un rôle très important dans presque tous les domaines technologiques modernes, particulièrement la microélectronique. Les siliciures des métaux de transition sont souvent utilisés dans la microélectronique pour l'interconnexion entre les composants des circuits intègres. Plusieurs études ont montrés qu'un certain nombre de siliciures présentent un comportement semi-conducteur, qui leurs permet de trouver des applications technologique en micro et optoélectronique.

II.2.Définition de la siliciuration:

La croissance des siliciures est un phénomène qui a lieu a 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**) déposé sur un substrat de silicium généralement monocristallin qui, après traitement thermique, est consommé pour former une phase (**M_xSi_y**).

II.3.Intérêt de la siliciuration :

Les siliciures sont de plus en plus utilisés en microélectronique car leurs propriétés électrique sont exploités pour les contacts et les interconnexions ou la détection. Les siliciures ont une faible résistivité ce qui permet d'évacuer l'information rapidement. Ils ont aussi comme avantage la possibilité de miniaturisation et une grande stabilité thermique et ils se passivent avec l'oxygène de l'atmosphère.

Les siliciures entrent dans la fabrication de plusieurs composants dont les transistors CMOS (Complementary Metal Oxyde Semiconductor) qui sont la brique élémentaire des circuits intègres. Le procédé d'autoalignement « SALICIDE »

(self-aligned silicide) a relancé l'intérêt pour ses composés (siliciures) car il permet de former le siliciure sans passer par l'utilisation d'un masque [7].

Les quatre étapes du procédé SALICIDE sont :

1-Nettoyage par voie chimique du silicium a la surface du dispositif.

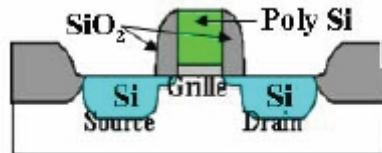


Figure II.1 : nettoyage avant le dépôt.

2-Dépôt d'une couche de métal sur toute la surface de la plaquette de silicium.

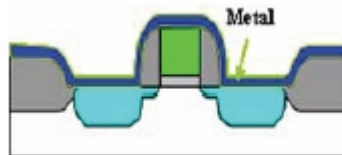


Figure II.2 : dépôt d'une couche de métal.

3-Recuit thermique rapide permettant la formation du siliciure à l'état solide entre le métal et le silicium (seul le métal en contact avec le silicium réagit, celui en contact avec l'oxyde ne réagit pas).



Figure II.3 : recuit thermique rapide.

4- Attaque sélective par acide permettant le retrait du métal qui n'a pas réagi car la solution choisie est très réactive avec le métal mais elle l'est très peu avec le siliciure et l'oxyde de silicium.

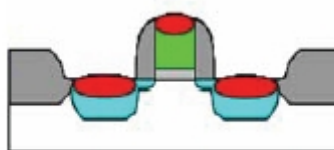


Figure II.4 : retrait du métal qui n'a pas réagi.

II.4. Cinétique ou phénomène de formation des siliciures :

Considérons une mince couche de métal déposé sur un substrat de silicium. Ce système est hors équilibre thermodynamique. Quand une énergie thermique est suffisante pour permettre aux éléments de diffuser, alors le système évolue vers un composé intermétallique pour permettre de diminuer son énergie libre. Plusieurs phases peuvent être présentes simultanément dans le système. Sur le diagramme schématisé de l'énergie libre en fonction de la composition, (voir figure II.5) il apparaît que plusieurs minimums locaux correspondent à des composés stables qui peuvent apparaître au cours de la réaction métal/silicium [3].

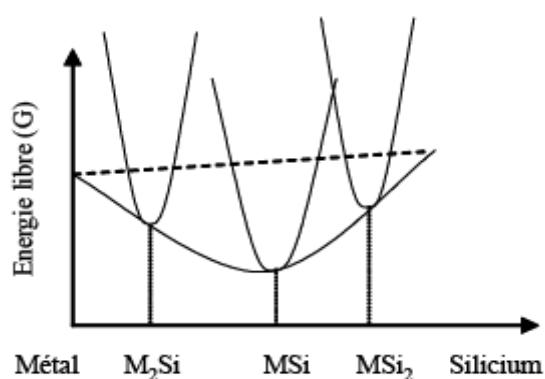


Figure II.5 : Energie libre en fonction de la composition des composés intermétalliques du système.

II.5. Formation des siliciures :

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

Lors des recuits thermique à des températures suffisamment élevées, plus le métal réagit avec le silicium plus l'épaisseur de la phase formée croît à l'interface **M /Si**.



Figure II.6 : formation des siliciures.

L'analyse de réaction interfaciale en fonction du temps et de la température du recuit indique la nature de la phase formée (siliciures).

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

- Siliciures riche en métal : **M₂Si**
- Monosiliciures : **MSi**
- Dissiliciures : **MSi₂**

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

La formation des composés intermétalliques et les cinétiques de la réaction interfaciale **M/Si** dépendent fortement de la nature du film métallique (épaisseur, dimensions des grains, pureté et défauts), du substrat, de l'épaisseur de l'oxyde native SiO₂ et des paramètres de la déposition du film.

La formation des siliciures riches en métal commence généralement aux alentours de 200°C, à l'exception du siliciure de cobalt **Co₂Si** qui se forme à partir de 350°C. Leur cinétique de croissance suit une loi parabolique avec une énergie d'activation de l'ordre de 1.5eV.

Les monosiliciures se forment à partir de 350°C excepté **PdSi** qui n'apparaît qu'à 700°C. Leur cinétique de croissance suit une loi parabolique avec une énergie d'activation variant entre 1.6 et 2.5eV.

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

Pour les corps massif, la formation des siliciures en couche mince admet les caractéristiques spécifiques suivantes :

- 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 basse température. Ceci est attribué à une interface plus propre et a un cheminement cinétique plus rapide le long des joints de grains [2].

II.6. Classification des siliciures :

Généralement on distingue trois grandes classes des siliciures :

- Les siliciures des métaux réfractaires se forment à haute température à l'exception de CrSi_2 qui se forme à 450°C . Ces siliciures caractérisés par une haute stabilité thermique sont utilisés dans la métallisation des circuits microélectronique.
- Les siliciures des métaux presque nobles se forment aussi à basse température. Ils ont une faible réactivité chimique, ils sont adaptés pour les contacte ohmique et Schottky.
- Les siliciures des métaux des terres rares se forment aussi à basse température, et ont de très faible barrière de potentielle avec le silicium de type **n** (0.38eV) [6].

II.7. Formation des phases :

La formation d'un composé A_xB_y nécessite en premier lieu sa germination puis sa croissance. La croissance se fait en générale en deux étapes : la croissance latérale le long des interfaces jusqu'à l'obtention d'une couche homogène puis la croissance perpendiculaire à la surface.

II.7.1. Croissance « linéaire parabolique » :

Pendant la formation des siliciures, pour la majorité des phases riches en métal, la réaction est limitée par la diffusion. Soit un métal, **M**, mis en contact avec du silicium **Si**. La croissance d'une phase peut être formalisée simplement en trois étapes :

- Création d'une nouvelle interface.
- Diffusion de l'espèce mobile (métal ou silicium) à travers la nouvelle phase.
- Réaction de l'espèce à l'interface pour former la nouvelle phase.

Au début de la réaction, les espèces sont en concentration suffisante pour réagir, donc la réaction n'est limitée que par la réaction à l'interface et par conséquent l'épaisseur de la phase en croissance est linéaire avec le temps.

Lorsque l'épaisseur de la phase qui croît devient importante, la croissance de la phase devient limitée par le flux qui traverse la couche. Ce régime de diffusion se caractérise par une croissance de type parabolique :

C'est la croissance « **linéaire-parabolique** ».

II.7.2. Cinétique de formation :

D'Heurle et Gas attribut la formation des siliciures à trois mécanismes physique différent .Ils suggèrent que la cinétique de croissance est contrôlée par soit la diffusion, la réaction ou la nucléation [6].

a/ cinétique gouvernée par la réaction :

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

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

$$X=D.t \qquad D(t)=D_0 \exp(-Q/RT)$$

Où :

- D (cm^2/s) est le coefficient de diffusion à la température T .
- Q (eV) représente l'énergie d'activation.
- T (s) et X (a) sont respectivement le temps de recuit et l'épaisseur de la couche interfaciale formée.

b/ cinétique gouvernée par la diffusion :

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

$$X=D.t^2 \qquad \text{et} \qquad D(t)=D_0 \exp(-Q/RT)$$

c/ cinétique gouvernée par la nucléation :

La formation des siliciures par nucléation correspond à une croissance latérale non uniforme. Elle se produit rapidement dans un intervalle de température très réduit

généralement de 10 à 30°C. 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 lient la température de formation du siliciure à son énergie d'activation.

II.8. Prédiction de formation des phases :

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

Dans la plus part des cas, les phases riches en métal se forment en premier lieu. Cependant dans certain cas comme Cr-Si, Nb-Si les dissiliciures représentent la phase qui se forme à l'interface. Les facteurs pouvant contrôler la germination d'une phase sont :

- Les degrés de propreté de l'interface métal/silicium.
- La pureté du film et du substrat.
- La diffusivité du métal dans le silicium et le silicium dans le métal.
- L'énergie libre de formation des diverses phases.
- La température de réaction.

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

Walser et Bene ont proposé une règle de prédire la première phase formée à l'interface métal silicium. Selon cette règle la phase cristalline ayant le haut point de fusion, voisin du point eutectique le plus bas dans le diagramme des phases binaire, est la première phase qui se forme. Cependant, ce modèle a échoué dans certain système tel que Pd-Si. [6]

Pour la deuxième phase, il a été montré que lorsque l'épaisseur de la deuxième phase atteint une valeur critique, la deuxième phase peut se former et croître simultanément avec la première phase.

Des chercheurs ont étudiés la séquence de formation des phases dans quelque système. Ils ont formulé la règle suivante : « *la seconde phase formée est celle dont le point de fusion est proche de celui de la première phase qui apparaît et est riche en élément qui n'a pas réagit* ».

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

II.9. Propriétés de quelques siliciures :

Les propriétés des siliciures les plus couramment utilisés sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Siliciure	TiSi ₂	CoSi ₂	NiSi
Résistivité en couche mince (μΩ.cm)	13-20	14-20	14-20
Silicium consommé par nm de métal	2.3	3.6	1.8
Température de formation (°C)	600-700	600-700	400-500
Température de fusion (°C)	1500	1326	992

Tableau 2 : Propriétés des siliciures les plus couramment utilisés actuellement [3].

II.10. Siliciures de nickel :

Le Nickel est un métal blanc argenté et malléable, bien qu'il soit l'un des éléments les plus abondants dans l'univers, il n'est que peu présent sur terre. Il figure en 28ème

position des éléments les plus répons, et sa teneur ne présente que 0.008% en poids de la croûte terrestre, il n'existe pas à l'état naturel mis-à part celui des météorites.

II.10.1. Propriétés du nickel :

L'inoxidabilité du nickel, sa grande résistance à un vaste régime de température, ces qualités comme éléments d'alliages sont des caractéristiques qui le rendent utiles dans une grande diversité d'application. Il est aujourd'hui le 5ème élément sur terre en termes d'utilisations. La structure cristalline du nickel est cubique à face centrée de paramètre de maille $a=3.523 \text{ \AA}$.

II.10.2. Les caractéristiques physico-chimiques du Nickel :

Symbole	Ni
Numéro atomique	28
Masse atomique (g.mol^{-1})	58.71
Rayon atomique (nm)	0.124
Masse volumique (g.cm^{-3}) à 20°C	8.9
Point de fusion (°C)	1453
Point d'ébullition (°C)	2732
Electronégativité de Pauling	1.8
Conductivité électrique (Siemens/m)	$14.3 \cdot 10^6$
Conductivité thermique (W/m.K)	90.7

Tableau 3 : caractéristique du nickel.

II.10.3. Formation de siliciures de Nickel :

L'évolution de la microélectronique impose l'intégration de nouveaux composés tels que NiSi au lieu de TiSi₂ ou CoSi₂ car les siliciures de Titane et Cobalt atteignent leur limite en terme de fiabilité.

En effet, le monosiliciure de nickel qui possède les mêmes caractéristiques de résistivité que le disiliciure de cobalt présente de nombreux avantages :

- un faible budget thermique expliqué par la très grande diffusivité du nickel dans les siliciures.
- une résistivité quasi équivalente à CoSi₂ tout en consommant 35% de silicium de moins.
- son utilisation en couche plus fine ce qui génère moins de contraintes de croissance.

-les formations de Ni_2Si et surtout de NiSi sont contrôlés par la diffusion de Ni qui est l'espèce diffusante majoritairement.

Malgré ces avantages, le NiSi présent aussi quelques inconvénients : à haute température celui-ci a tendance à s'agglomérer et dès $700\text{ }^\circ\text{C}$ en présence de Si il se transforme en NiSi_2 (phase résistive) [7].

II.10.4. Diagramme d'équilibre binaire nickel-silicium :

L'obtention de siliciure de Nickel se fait par la déposition des couches métallique de Nickel sur un substrat de silicium soit par pulvérisation ionique, soit par vaporisation thermique qui sont toutes suivies de recuit thermique, celui-ci permet la diffusion des espèces de Nickel afin de former la première phase Ni_2Si , puis cette dernière est consommée lors de la croissance de la deuxième phase.

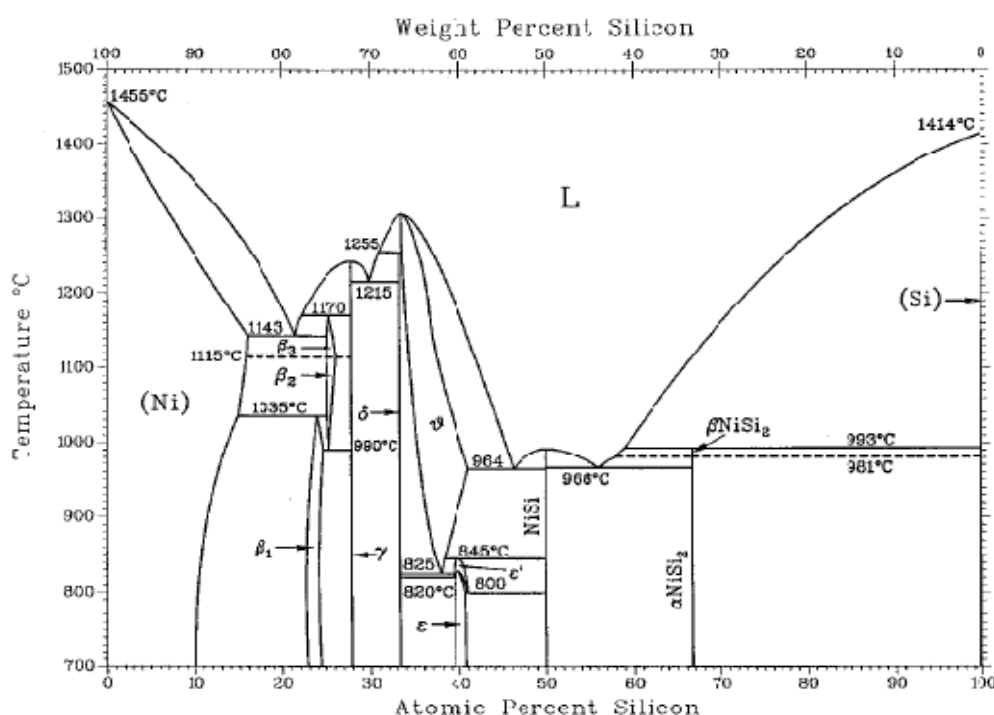


Figure II.7 : diagramme d'équilibre de phase du système binaire nickel-silicium.

Le diagramme d'équilibre du système Ni-Si montre qu'il existe plusieurs siliciures de nickel. Les nombreuses études réalisées sur la réaction des films minces de nickel avec le silicium, ont apporté beaucoup de connaissance sur les mécanismes de formations des siliciures, notamment sur la formation séquentielle des siliciures de nickel. Seuls Ni_2Si , NiSi et NiSi_2 ont été observé lors de la réaction entre un film mince de nickel et le

silicium jusqu'à ce que de récentes études mettent en évidence l'apparition de phases transitoire comme Ni_3Si_2 et $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$.

Il a été montré que la première phase cristalline qui se forme entre un film de nickel polycristallin de 100nm d'épaisseur et un substrat de silicium est Ni_2Si . En effet, le gain d'énergie pour former Ni_2Si est le plus important. Il a été montré aussi que la séquence de formation des siliciures de nickel se poursuit par la formation de la phase NiSi et enfin se termine par NiSi_2 .

Cette formation séquentielle peut être expliquée par une instabilité cinétique due à une compétition entre les vitesses de réaction aux interfaces et la diffusion dans les phases en croissance : la cinétique de formation de la phase Ni_2Si semble être la plus rapide [7].

II.10.5. Etape de formation de siliciures de nickel :

La formation de siliciures de nickel se fait en trois étapes :

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

Il existe une zone de réaction entre la phase en croissance et la phase consommée, l'espèce la plus mobile (supposé être le nickel) 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 réarrangent sur le réseau de la phase en croissance [3].

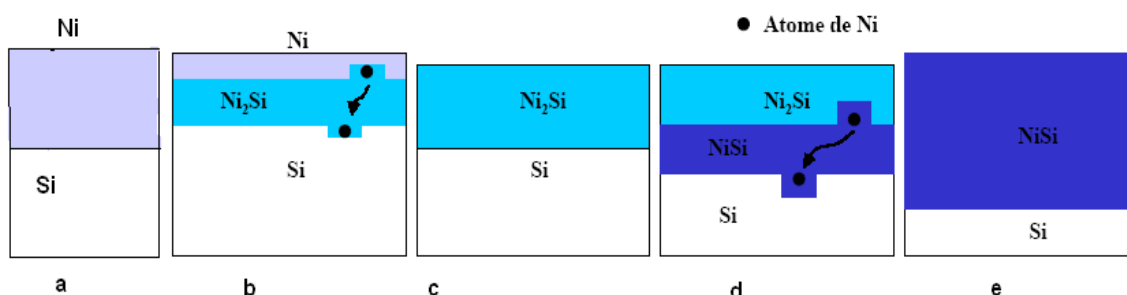


Figure II.8 : Représentation schématique de la formation séquentielle impliquant Ni_2Si et NiSi .

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

Cette transformation se termine lorsque Ni_2Si n'existe plus. Chaque molécule de Ni_2Si donne deux molécules de NiSi .

II.10.6. Système Ni/Si :

Il existe des spécificités qui sont propres aux films minces lorsque l'un des deux réactifs est présent en faible quantité. Dans le cas précis du couple **Ni/Si** avec un film de nickel déposé en couche mince, la première phase qui apparaît à l'interface est Ni_2Si au dessus de 200°C tant que du silicium ou du nickel sont disponibles. Pourtant les composés Ni_3Si , Ni_3Si_2 , Ni_5Si_2 , NiSi et NiSi_2 qui sont prévus par le diagramme d'équilibre des phases ne sont pas présents. Ce phénomène, relatif au cas de films minces, concerne des épaisseurs de couche de l'ordre de quelques centaines de nanomètres contrairement au cas de film massif pour lequel un apport infini de (quelques micromètres) est suffisant pour voir coexister plusieurs phases en présence.

Le processus de formation est séquentiel : lorsque le nickel n'est plus disponible, une nouvelle phase apparaît à l'interface $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{Si}$, c'est NiSi . Chaque molécule de Ni_2Si donne deux molécules de NiSi , mais c'est le nickel qui possède la diffusivité la plus grande, le silicium ne diffusant quasiment pas. La représentation de la Figure II.9 résume la formation séquentielle du NiSi .

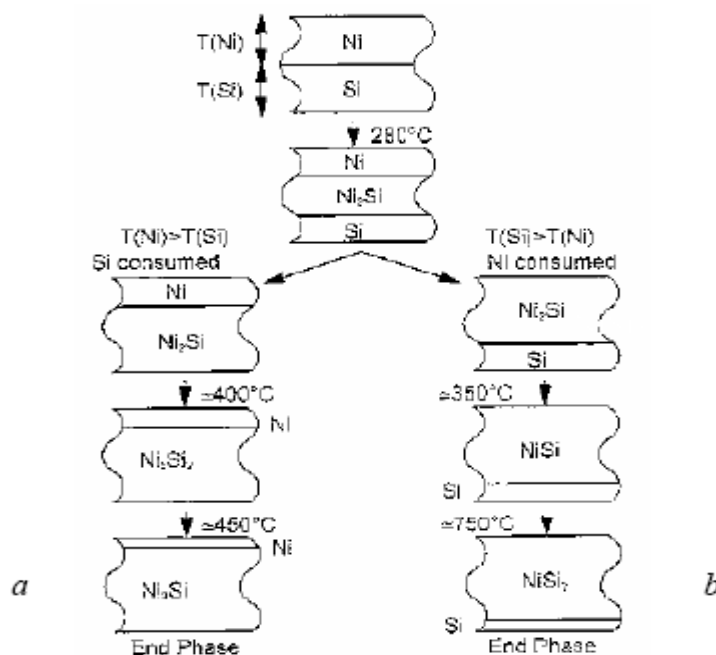


Figure II.9 : représentation schématique de la séquence de formation de phases
 (c) : dans le cas où le silicium est en défaut
 (d) : dans le cas où le silicium est en excès

II.10.7. Résistivité du siliciure de nickel :

La résistivité d'un matériau est fonction de nombreux paramètres. En effet, si au premier ordre, la structure cristallographique de la phase impose la résistivité, il y a d'autres facteurs qui entrent en jeu tels que la texture, les qualités d'interfaces, l'épaisseur des couches. Pour observer ces évolutions, trois épaisseurs de Ni sont déposées sur du mono Si. Ensuite deux types de recuits sont réalisés pour les trois épaisseurs : un recuit RTA1, gravure sélective et RTA2, et un recuit Spike. Pour déduire la résistivité, des mesures de résistance carrée et des mesures XRR permettant de déterminer l'épaisseur sont réalisées sur quelques points. Les épaisseurs de nickel déposées sont estimées à partir du temps de dépôt de la recette PVD.

Sur la figure II.10 il apparaît que la résistivité du NiSi est d'autant plus élevée que les couches sont minces. Dans le matériau massif, la résistivité est de l'ordre de $14 \mu \Omega \cdot \text{cm}$. Cette tendance est vérifiée quel que soit le type de recuit. De plus, le rapport entre l'épaisseur de NiSi formée et le Ni déposé dépend de l'épaisseur du Ni déposé. Ces propriétés sont spécifiques aux cas des couches Très minces et connues sous le nom d'effet de taille [3].

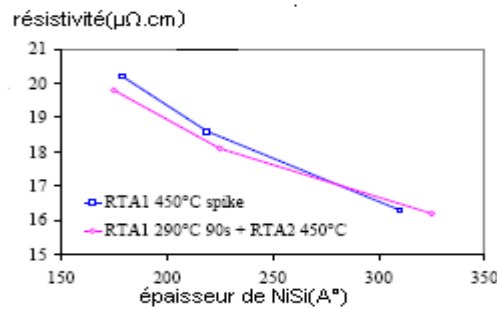


Figure II.10 : évolution de la résistivité du NiSi en fonction de son épaisseur.

Pour estimer l'aspect de distribution radiale de la transformation, des analyses XRR en quelques points permettent de mesurer localement une épaisseur totale de la couche. En les reliant à des mesures de résistance carrée, on peut alors observer l'évolution de la distribution de la résistivité. A basse température (RTA 290°C), la phase majoritaire est Ni₂Si. Après un recuit Spike à 350°C, NiSi se développe sur le bord de la plaque alors que le centre est encore occupé par Ni₂Si. Après un recuit Spike à 450°C, la résistivité de NiSi est très homogène [3].

II.10.8. Cristallographie des phases :

II.10.8.1. Phase Ni₂Si :

Le composé Ni₂Si a une structure orthorhombique. Les paramètres cristallin sont : $a=5\text{Å}$, $b=3.73\text{Å}$, $c=7.04\text{Å}$. Dans la maille élémentaire, il y'a quatre motifs qui sont constitués d'un atome de Si et de deux atomes de Ni. La structure cristallographique de Ni₂Si est plus favorable à la diffusion du nickel que le silicium. En effet les plus proches voisins pour un atome de Ni sont soit Ni, soit Si, alors qu'un atome de Si n'a que des atomes de Ni comme proche voisins.

II.10.8.2. Phase NiSi :

La phase NiSi possède une structure orthorhombique. Les paramètres de maille sont $a=5.23\text{Å}$, $b=3.25\text{Å}$, $c=5.65\text{Å}$. Ici encore la structure cristalline privilégie la mobilité du nickel par rapport a celle du silicium.

II.10.8.3. Phase NiSi₂ :

Le paramètre de la maille de NiSi₂ à température ambiante est de 0.541nm, d'où une possible accommodation du réseau du silicium (0.543nm) grâce a la dilatation thermique. Habituellement l'apparition de cette phase est limitée par la nucléation, mais à basse température (200°C) elle est facilitée par la présence d'oxyde à l'interface Ni/Si. En effet, dans ces zones, le désaccord de maille par rapport au silicium est très faible (0.4%), ce qui autorise une accommodation des contraintes plus facile que dans la phase NiSi [5].

II.10.9. Formation de NiSi₂ selon le type de silicium :

a - Silicium amorphe :

Le siliciure NiSi₂ se forme à des températures faibles à T < 200°C il y a formation de Ni₂Si, à 200°C, formation de NiSi et enfin à T < 400°C le NiSi₂ se forme.

b- Silicium cristallin :

Le siliciure NiSi₂ se forme à des températures plus élevées. Dans ce cas, la première phase qui apparaît à l'interface est Ni₂Si au-dessous de 200°C tant que du nickel ou du silicium sont disponibles, ensuite, il y a apparition d'autres phases intermédiaires (NiSi, Ni₅Si₂, Ni₃Si, Ni₃Si₂). Enfin le NiSi₂ se forme aux environs de 750°C.

II.10.10. Effets d'éléments d'alliage :

Actuellement, plusieurs siliciures sont en compétition pour l'application du procédé Salicide (Self Aligned Silicide). L'un des plus prometteurs est le monosiliciure de nickel NiSi mais son intégration est limitée par sa stabilité thermique car NiSi se transforme en NiSi₂ à haute température, cette dernière phase a une grande résistivité, ce qui n'est pas souhaitable pour réaliser un contact. Un autre problème majeur de NiSi est son agglomération à haute température, c'est-à-dire la formation d'îlots de NiSi, qui empêchent de réaliser de bons contacts dans les dispositifs.

Il a été montré que l'ajout de platine au film de NiSi pouvait résoudre le problème de stabilité thermique. La figure II.11 illustre la formation des siliciures de nickel pour du nickel pur et nickel (5% Pt). Sur la figure on voit bien que pour le nickel pur il y a apparition de Ni₂Si comme première phase et elle se forme aux environs de 200-250°C, il est présent jusqu'à environ 300-350°C puis à partir de 300°C, NiSi commence à se former et reste stable jusqu'à 700-750°C. Enfin NiSi₂ est la dernière phase qui se forme à haute température. Pour le Ni (5% Pt) il y a formation de Ni₂Si et NiSi avec les mêmes températures pour Ni pur mais la phase NiSi reste stable jusqu'à 900°C [7].

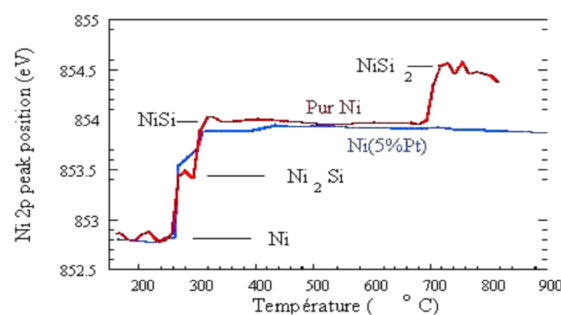


Figure II.11 : stabilité de NiSi par ajout de Pt [7].

II.11.Siliciure de molybdène :

II.11.1.Le molybdène :

Le molybdène : Origine du nom de grec : molubdos « plomb » avec lequel il a été confondu à l'origine. C'est un élément chimique métallique de symbole Mo, et de numéro atomique 42. Il appartient au groupe des éléments de transition. Il a été découvert en 1778 par le chimiste suédois Carl Scheele. IL n'existe pas à l'état libre dans la nature, on le trouve dans des minerais, dont les plus importantes sont la molybdénite (MoS_2) et la wulfénite (PbMoO_4).

Le molybdène est un élément dit « réfractaire » assurant le durcissement, la résistance mécanique et la résistance à la corrosion des alliages auxquels il participe. Mo est souvent utilisé conjointement avec d'autres métaux tels Cr, Nb, Ni, Co, etc.

II.11.2.Propriétés physiques :

Température de fusion	2622.9°C
Température d'ébullition	4638.9°C
Energie de fusion	26.4 KJ/mol
Electronégativité (Pauling)	2.16
Résistivité électrique ($\mu \cdot \text{cm}$)	15,4

Tableau 4 : propriétés physiques du molybdène.

II.11.3.Généralités sur les siliciures des métaux réfractaires :

Les siliciures des métaux réfractaires sont des composés caractérisés par leur haute conductibilité électrique. Le silicium réagit avec la plus part des métaux et souvent plus d'un siliciure est formé.

Les siliciures des métaux réfractaires qui ont une grande importance dans l'industrie sont les dissiliciures de molybdène, tantale, tungstène, et le vanadium.

Ces composés ont une grande importance dans l'industrie des semi-conducteurs à cause de leur faible résistivité électrique et leur capacité à résister aux hautes températures [15].

Les propriétés de ces siliciures sont résumées dans le tableau suivant :

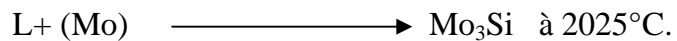
propriétés	MoSi ₂	TaSi ₂	TiSi ₂	WSi ₂
Densités en g/cm ³	6,24	9.08	4,10	9.75
structure	Tetragonale	Hexagonale	Orthorhombique	Tetragonale
Température de fusion (°C)	2050	2200	1540	2165
Résistivité électrique (μ .cm)	40-100	35-70	13-16	30-100
Résistance à l'oxydation	Excellent	Pauvre	Bon	Pauvre

Tableau 5 : propriétés des dissiliciures de Mo, Ta, Ti, W.

II.11.4. Le système Mo-Si :

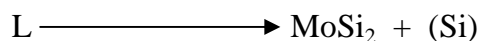
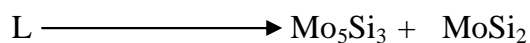
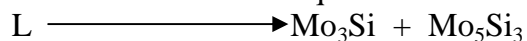
Le système Mo-Si a trois phases intermédiaires **Mo₃Si**, **Mo₅Si₃** et **MoSi₂**, dont Mo₃Si et Mo₅Si₃ sont des phases simple composition.

Bien que les phases Mo₅Si₃ et MoSi₂ se forment à 2180°C et 2050°C respectivement la formation de la phase Mo₃Si se fait à travers une réaction péritectique :



La phase MoSi₂ existe sous deux formes polymorphes MoSi₂ au dessus de 1900°C et MoSi₂ en dessous de 1900°C.

Trois réactions eutectiques :



Ces réactions se produisent à 2020°C, 1900°C et 1480°C respectivement. les différentes phase sont présentés dans le diagramme suivant :

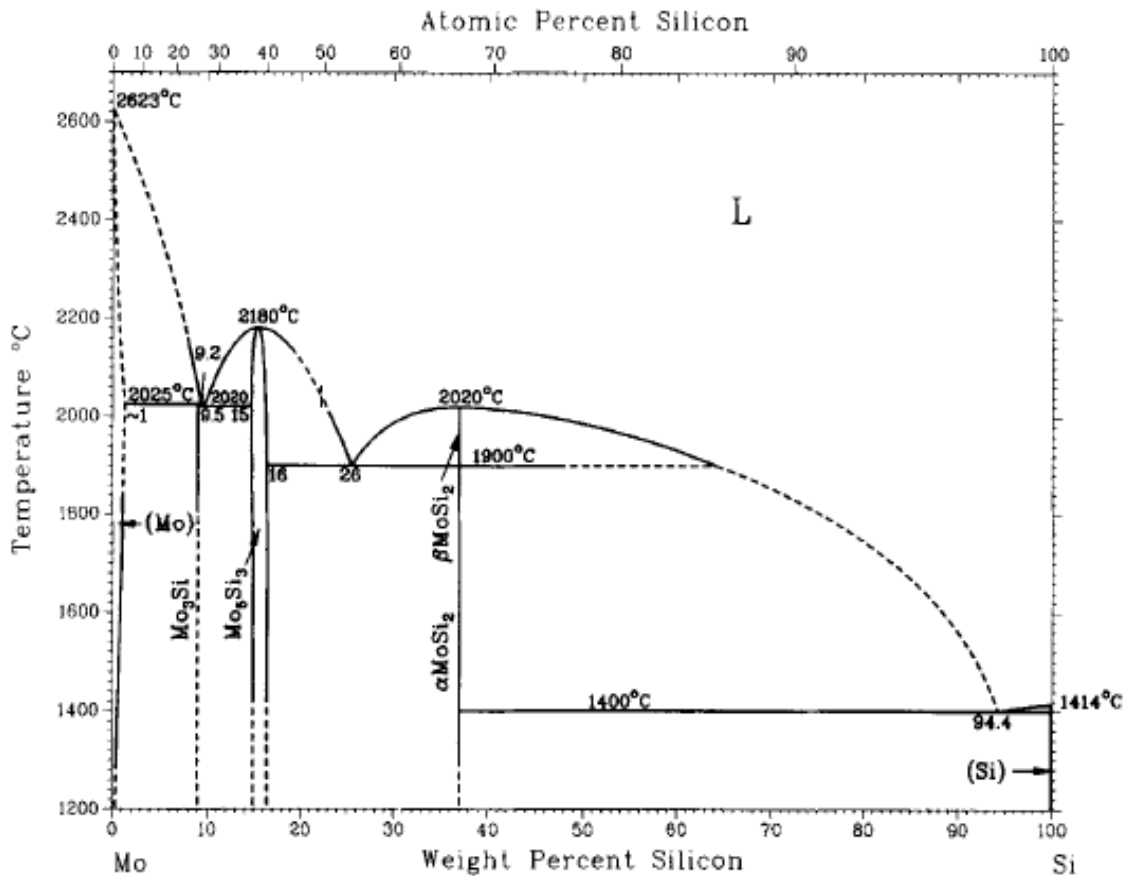


Figure II.12 : Diagramme d'équilibre de phase du système Mo-Si.

II.12. Le système Mo –Ni :

Le système Mo-Ni a trois phases intermédiaires comme le montre la figure II.13 : il s'agit de (MoNi), MoNi₃, MoNi₄. Toutes ses phases se forment par des réactions peritectique : L + Mo → (MoNi) à 1362°C.

Ni + (MoNi) → MoNi₃ à 910°C et Ni + MoNi₃ → MoNi₄ à 870°C.

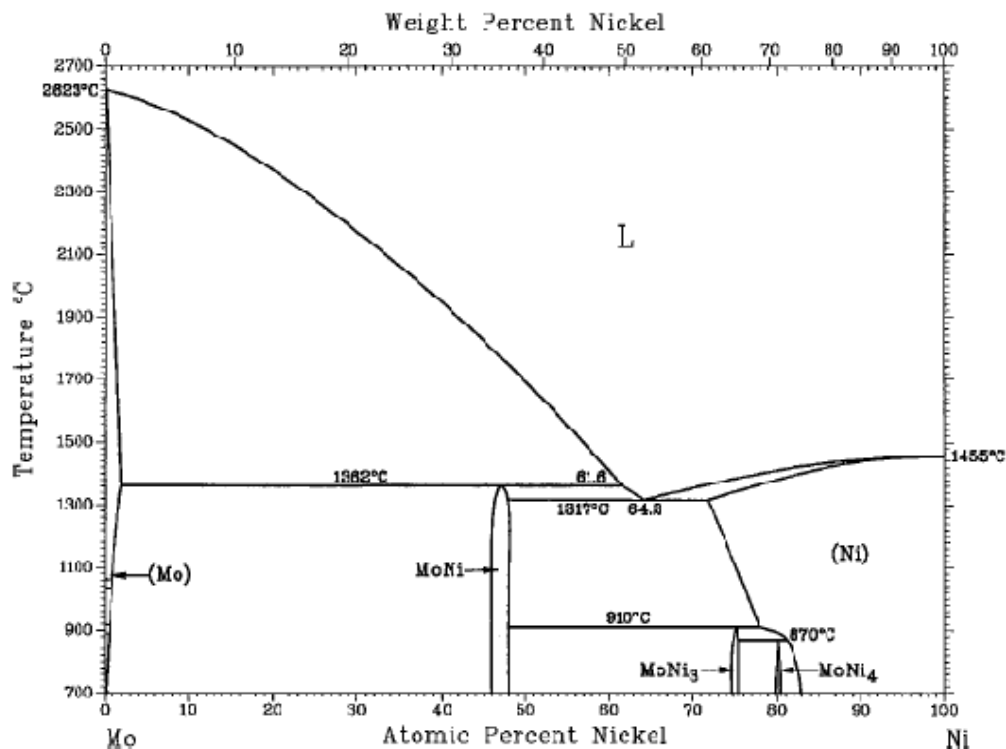


Figure II.13 : Diagramme d'équilibre de phase Mo-Ni.

II.13. Le système Mo-Ni-Si :

II.13.1. Formation des phases :

Il y'a plusieurs phases binaires intermédiaires dans le système Mo-Ni-Si. Cependant, plusieurs d'entre elle existent sous deux formes polymorphes. Des phases intermédiaires ternaires ont été trouvées et existent dans le système Mo-Ni-Si [17].

II.13.2. Explication du système :

Dans le système Mo-Ni-Si, il existe plusieurs phases qui sont en équilibre à des températures bien précises.

Une section isotherme aux basses températures montre l'existence de plusieurs phases et quelques une d'elle sont en équilibre comme μ , μ et R.

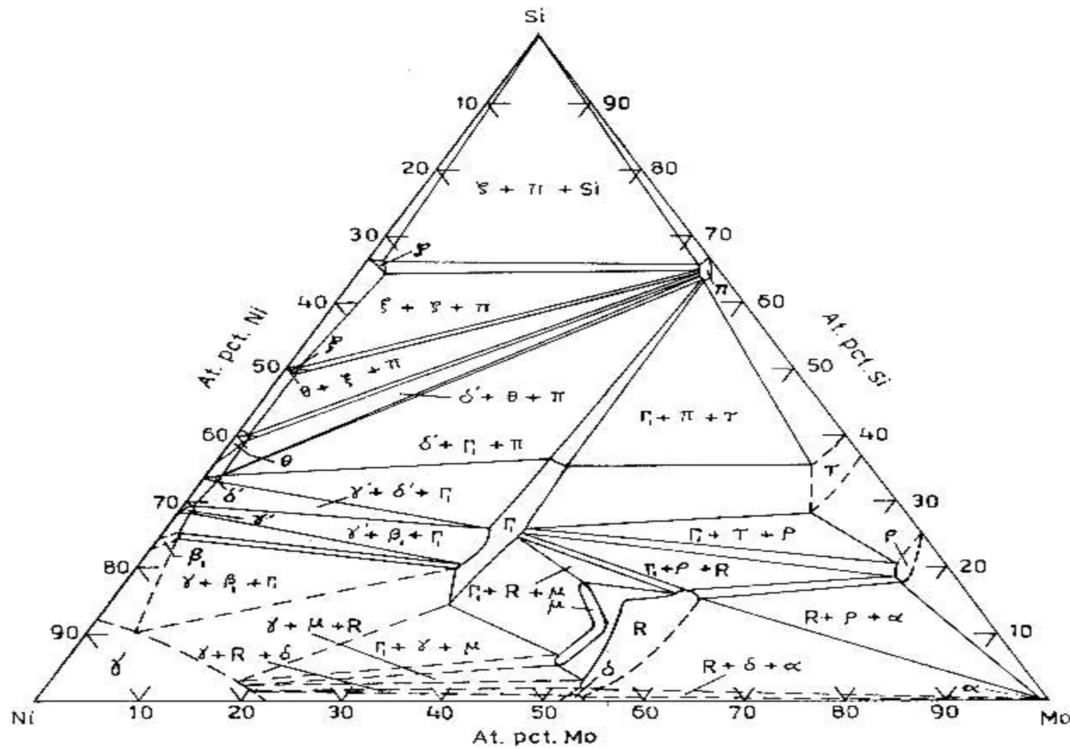


Figure II.14 : section isotherme du système Mo-Ni-Si à 950°C [17].

De même aux hautes températures, il existe des phases qui sont en équilibre avec d'autre comme β_1 qui est en équilibre avec δ et γ . La section isotherme à 1100°C illustre les différentes phases.

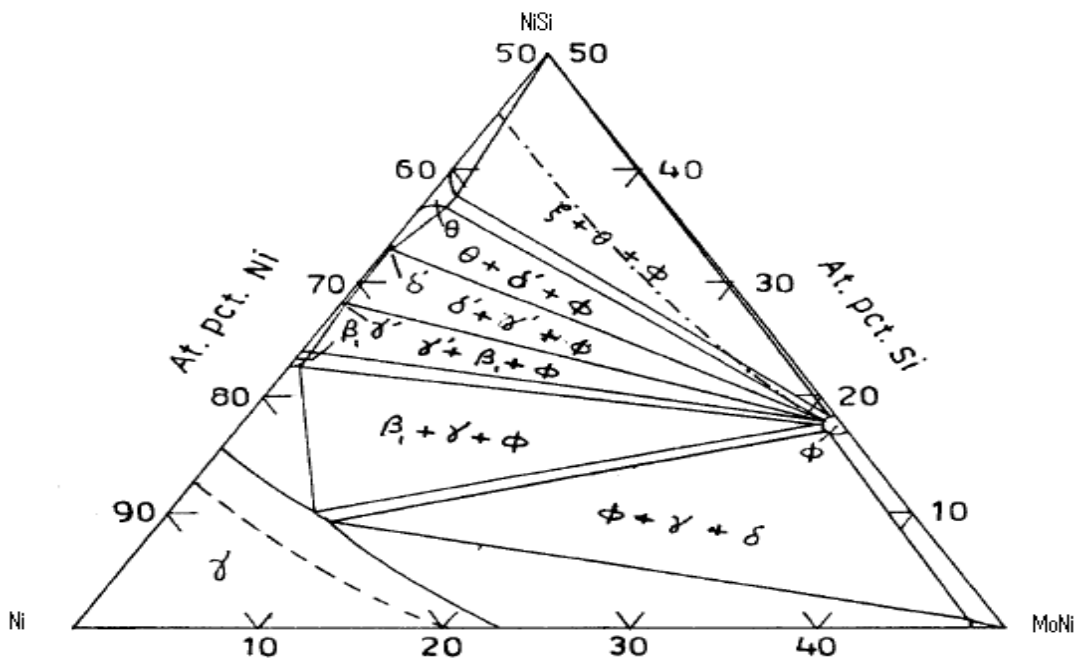


Figure II.15 : Une section isotherme partielle du système Mo-Ni-Si a la région Ni-(MoNi)-(NiSi) à 1100 °C [17].

Toujours aux hautes températures, la section isotherme à 1280°C montre d'autre phase en équilibre comme β_1 qui est en équilibre avec R et β_1'' .

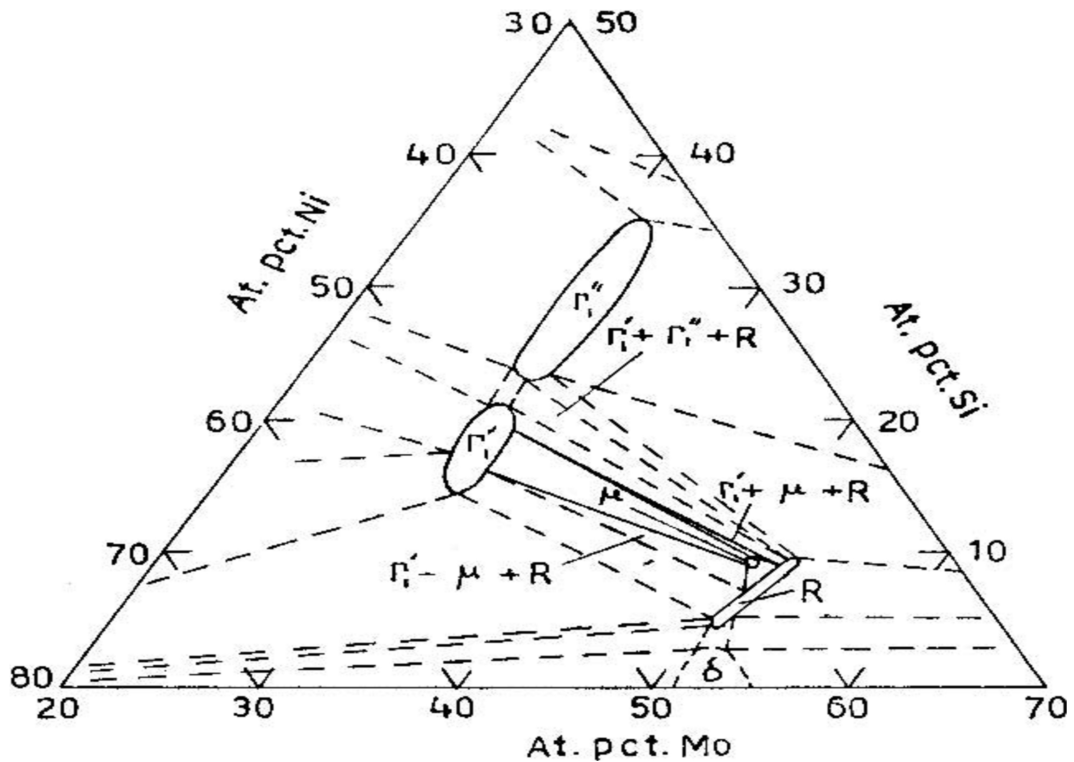


Figure II.16 : section partielle isotherme du système Mo-Ni-Si à 1280°C [17].
 Le tableau ci-dessous résume les différentes phases existantes ainsi que leurs types et leurs paramètres du réseau.

Désignation de la phase	Composition	Type	Paramètres du réseau (nm)		
			a	b	c
	(Ni)	Cu
	(Mo)	W
si	(Si)	C (diamant)
	MoNi ₄	MoNi ₄	0.5720	0.3564
k	MoNi ₃	Cu ₃ Ti	0.5064	0.4224	0.4448
	MoNi	(MoNi)	0.9108	0.9108	0.8852
	Mo ₃ Si	Cr ₃ Si	0.489
	Mo ₅ Si ₃	W ₅ Si ₃	0.728	0.500
	MoSi ₂	MoSi ₂	0.320	0.787
'	MoSi ₂
1	Ni ₃ Si	AuCu ₃	0.350
2	Ni ₃ Si	GePt ₃	0.697	0.625	0.507
3	Ni ₃ Si	0.704	=48.74°	0.508

'	Ni ₃₁ Si ₁₂	Ni ₃₁ Si ₁₂	0.667	0.626	1.228
'	Ni ₂ Si	Co ₂ Si	0.706	=48.84°	0.372
	Ni ₂ Si	Ni ₂ Si	0.3805	0.489
	Ni ₃ Si ₂	0.499
'	Ni ₃ Si ₂
	NiSi	MnP	0.562	0.334
	NiSi ₂	CaF ₂	0.5406
'	NiSi ₂	0.518
1	Mo _{33.3} Ni ₅₀ Si _{16.7}	MgZn ₂	0.4709	0.7655
1'	Mo ₃₂ Ni _{50.5} Si _{17.5}	(b)
1''	Mo ₃₂ Ni ₃₈ Si ₃₀	(b)
μ	Mo ₅₀ Ni ₄₀ Si ₁₀	W ₆ Fe ₇	0.4731	2.570(c)(d)
R	Mo ₅₅ Ni ₄₂ Si ₃	R(Mo,Co,Cr)	1.102	1.963(c)(d)

Tableau 6 : données de structure des phases binaires et ternaires.

II.14. Conclusion :

Dans ce chapitre on a fait une étude générale sur les siliciures puis on c'est intéressé aux siliciures de nickel, de molybdène avec leurs diagrammes d'équilibre binaires, une étude du système Mo-Ni avec son diagramme d'équilibre binaire et enfin étude du système Mo-Ni-Si avec des diagrammes ternaires à différentes sections isothermiques.

L'electrochimie

III.1.Introduction :

IL existe plusieurs techniques de dépôts de couche mince comme la pulvérisation cathodique, dépôts chimique ou physique en phase vapeur (PVd ou CVD) l'électrochimie...etc. L'électrochimie est une technique qui ne nécessite pas de gros moyens (comme le vide et les températures élevées, elle est donc facile a mettre en œuvre, c'est pour sa que dans ce chapitre on va essayer de comprendre son principe de fonctionnement et les phénomènes mets en jeux.

III.2. Historique :

C'est durant l'année 1800 que l'électrochimie est née, de deux expériences fondamentales. Tout d'abord, Alexandro Volta réalise à Pavie la première pile capable de produire une tension et un courant électrique, c'est-à-dire la première vraie source d'électricité. Cette pile est aussitôt reproduite, à des tailles variées, en Angleterre et Anthony Carlisle et William Nicholson se servent d'une telle source de courant pour électrolyser l'eau en produisant de l'hydrogène et de l'oxygène (confirmant ainsi après Lavoisier et d'autres que l'eau est bien un corps composé).

Dans les années qui suivirent, diverses autres expériences d'électrolyse furent tentées, notamment pour l'obtention de dépôts métalliques (celui du cuivre, par exemple, en 1803). En 1807, Humphrey Davy réalise sa célèbre expérience de formation de métaux alcalins (Na, K) par électrolyse de la soude ou de la potasse fondues. Les perspectives ouvertes par ces résultats sont telles que, pendant une grande partie du XIXe siècle, de nombreux chimistes (anglais, surtout, au début) ont considéré la naissance de l'électrochimie comme la véritable révolution chimique ouvrant l'ère de la chimie moderne.

III.3.Définition :

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, c'est-à-dire les réactions de transfert d'électrons entre deux ou plusieurs composés. L'électrochimie comprend toutes les technologies et techniques issues de ses travaux scientifiques (électrolyse, corrosion, piles, batteries, électrodéposition...).

De plus, l'électrochimie s'intéresse à des systèmes hétérogènes comportant aux deux extrémités des matériaux conducteurs électroniques (métal, carbone...) et, entre ces deux conducteurs, au moins un matériau conducteur ionique (électrolyte, liquide ou gélifié, sel fondu...).

Un procédé électrochimique de transformation de la matière se distingue d'un procédé chimique par le fait qu'au lieu de réactifs chimiques, c'est le courant électrique qui est utilisé pour obtenir la transformation. Le terme d'électrolyse, signifiant étymologiquement décomposition par l'électricité, a été introduit pour caractériser ce type de transformation chimique. L'opération s'effectue dans une cellule d'électrolyse, dans laquelle est placée la substance à transformer, en général dissoute dans un liquide pouvant être traversé par le courant et qu'on appelle électrolyte, et dans laquelle aboutit le circuit électrique permettant l'entrée et la sortie du courant au moyen de deux électrodes au contact de l'électrolyte.

III.4.Description :

Les réactions électrochimiques sont les phénomènes qui ont lieu à l'interface des deux systèmes conducteurs (électronique et ionique) lors du transfert de charge composé d'un ou plusieurs électrons. Ces transfère de charge s'accompagnent de modification des états d'oxydation des matériaux (oxydation ou réduction) et donc de leur nature physico-chimique (dépôt métallique, évolution de gaz, réactions chimiques couplées...).l'ensemble des réactions élémentaires peut ainsi atteindre un haut niveau de complexité .l'électrochimie permet de mieux appréhender les phénomènes d'oxydoréduction et de corrosion.

Un processus électrochimique fait intervenir deux grands phénomènes :

- la réaction électrochimique qui se produit à la surface de l'électrode, résultat du transfert de charge électrique à travers l'interface entre celle-ci et l'électrolyte (dans un sens ou dans l'autre) ;
- le transport de la matière participant à cette réaction, soit vers l'interface lorsqu'il s'agit d'espèces chimiques consommées par la réaction, soit à partir de l'interface dans le cas d'espèces produites par la réaction : c'est le phénomène de diffusion, qui peut éventuellement être convective si elle se produit dans un milieu liquide en mouvement. Mais, dans le cas des ions, ce phénomène de transport diffusionnel se conjugue avec le

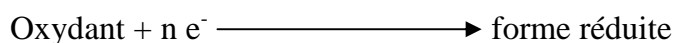
transport ionique général qui, sous l'influence du champ électrique établi dans l'ensemble des phases en présence, assure le transport de charge au sein de celles-ci, c'est-à-dire le passage du courant électrique à travers le ou les électrolytes de la cellule d'électrolyse[14].

III.5.Principe de l'électrochimie :

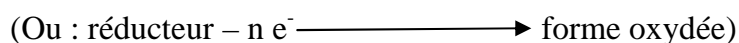
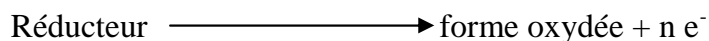
Un processus électrochimique est constitué par l'ensemble des phénomènes associés à la production d'un transfert de charge électrique à travers l'interface formée par la mise en contact d'une « électrode » avec un « électrolyte », c'est-à-dire d'un conducteur électronique (métal, graphite...) avec un conducteur ionique (conducteur par migration d'ions, au lieu d'électrons : solutions ioniques aqueuses ou non aqueuses, sels fondus ionisés, certains solides ioniques).

On désigne en conséquence ce type d'interface par l'appellation d'interface électrochimique. Un tel transfert de charge, qui correspond au passage d'un courant électrique à travers l'interface électrochimique, a pour principal effet de produire une transformation chimique appelée réaction électrochimique (ou réaction d'électrode).

En effet, l'électrolyte étant un milieu dans lequel il n'existe pas d'électrons « libres », le transfert d'électrons (e^- , charges élémentaires négatives), de l'électrode à l'électrolyte, nécessite qu'une substance située à proximité de l'interface capte les électrons cédés par l'électrode et les fixe, ce qui correspond à la réduction de la substance accepteur d'électron (oxydant). Cette transformation peut être symbolisée par :



Pour qu'un transfert d'électrons ait lieu en sens contraire, de l'électrolyte à l'électrode, les électrons doivent à l'inverse être fournis, cédés à l'électrode, par une substance agissant comme donneur d'électron (réducteur), située également près de l'interface. Ce processus correspond à une oxydation, que l'on peut symboliser par :



Les substances (oxydantes ou réductrices) qui réagissent de cette manière sont dites électro actives [16].

III.6. Electrolyse :

Les électrolyses sont des réactions ayant lieu à l'interface électrode/solution (solide/liquide). Ces réactions sont connues depuis le début du XIX^e siècle, grâce aux travaux d'Alessandro Volta, de Michael Faraday, puis ceux de Svante Arrhenius.

Le principe est simple : en imposant avec un générateur une différence de potentiel (ou tension) entre deux électrodes baignant dans une solution ionique conductrice, on crée un circuit dans lequel passe un courant continu. Ce circuit n'est fermé que si la solution conduit le courant. Pour que la solution soit conductrice, il faut que le solvant soit un liquide polaire (liquide ayant des charges électriques localisées) dans lequel les molécules dissoutes (électrolytes) vont être ionisées, c'est-à-dire que ces molécules vont être dissociées en deux entités appelées ions : un ion chargé positivement (cation) et un autre négativement (anion). Ces ions vont pouvoir migrer dans la solution sous l'influence de la tension imposée aux électrodes, car le solvant permet cette migration. Les cations se déplacent vers l'électrode négative (cathode), alors que les anions se dirigent vers l'électrode positive (anode). Au contact de la cathode, les cations acquièrent un ou plusieurs électrons : c'est la réaction de réduction ; à l'anode, les anions cèdent un ou plusieurs électrons : c'est la réaction d'oxydation. Ces ions (cations ou anions) se transforment à cette interface électrode/solution en atomes ou molécules neutres [14].

III.7. Les électrolytes :

Si, grâce à la mise en jeu d'une oxydation anodique à l'une des électrodes et d'une réduction cathodique à l'autre électrode, le courant peut franchir les deux interfaces terminales d'un électrolyte (ou d'une chaîne d'électrolytes), c'est un autre phénomène qui est mis en jeu pour son passage à travers le milieu électrolytique : il s'agit de la migration d'ions (les porteurs de charge électrique) sous l'effet du champ électrique qui s'établit pour cela dans le milieu. Les signes opposés de leur charge font que les deux types d'ions, anions et cations, ont des sens de migration opposés : les anions (qui circulent dans le même sens que les électrons dans les électrodes et le circuit extérieur) migrent en direction de l'anode et les cations en direction de la cathode (c'est l'origine de leurs dénominations).

Cette migration ionique a pour résultat global de maintenir l'électro neutralité en régime de circulation de courant : au transfert électrochimique de la charge Q à l'anode et $-Q$ à la cathode correspond le transfert concomitant, par électro migration ionique, de la même

charge Q du compartiment anodique au compartiment cathodique (à travers la jonction électrolytique). Chacun des deux compartiments reste ainsi électriquement neutre.

Tous les ions mobiles présents dans une phase électrolytique subissent l'effet du champ électrique qui provoque leur migration et participent ainsi au transport du courant à travers l'électrolyte (indépendamment de leur participation, ou non, aux réactions aux électrodes).

La condition à laquelle un milieu condensé doit ainsi satisfaire pour pouvoir être utilisé comme électrolyte est la présence dans sa constitution d'espèces ioniques (atomes chargés par ionisation ou groupes d'atomes liés entre eux de façon covalente et porteurs globalement de charge électrique), qui de surcroît jouissent de mobilité au sein du milieu (possibilité de déplacement par rapport à d'autres espèces constitutives de celui-ci).

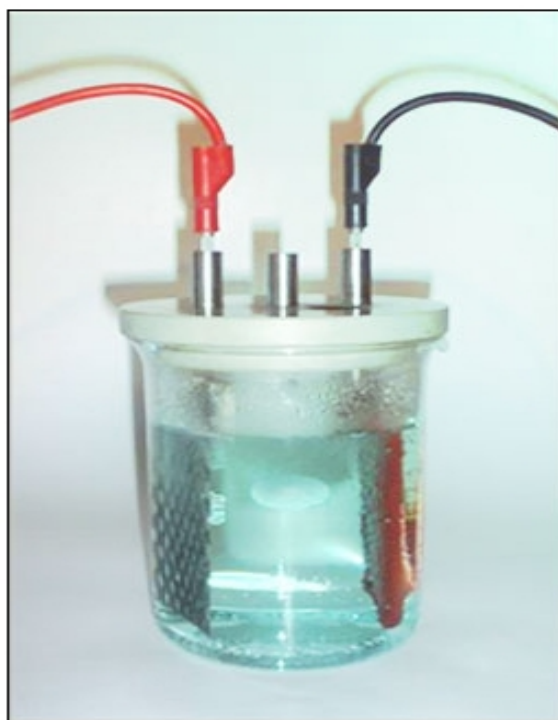


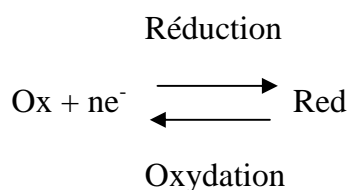
Figure III.1: deux électrodes plongées dans une solution électrolytique.

III.8.Types de réactions électrochimiques :

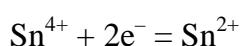
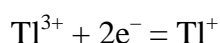
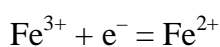
III.8.1.Réactions en milieu homogène :

Dans le cas le plus simple, l'addition (réduction) ou la soustraction (oxydation) d'électron(s) se traduit par la seule modification de la charge portée par la substance

électroactive, sans modification de sa composition atomique (système électrochimique de simple transfert de charge). Ces oxydations ou réductions sont représentées par le schéma réactionnel simple :

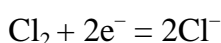
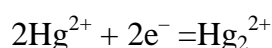
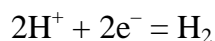


Où : Ox/Red désigne le couple oxydant/réducteur (ou couple rédox), c'est-à-dire le couple accepteur/donneur d'électrons, intervenant à l'électrode. Les systèmes suivants, par exemple, correspondent à ce cas :



(Ox est la forme qui possède la charge positive la plus élevée ou la charge négative la plus faible).

Mais, plus souvent, l'oxydation ou la réduction se traduit par une modification sur le plan chimique plus importante qu'une simple variation de charge. Ainsi, dans les exemples de réaction suivants, intervient un changement d'atomicité :



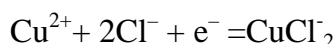
(Formulation générale de ces systèmes : $a \text{ Ox} + n \text{ e}^- = b \text{ Red}$).

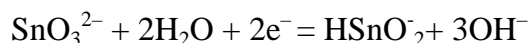
Par ailleurs, une différence de composition chimique entre forme oxydée et forme réduite entraîne la consommation ou l'apparition d'autres espèces : ion hydrogène, molécule d'eau (le solvant, lorsqu'on opère en solution aqueuse), etc. ; par exemple :



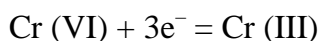
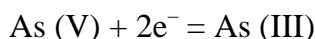
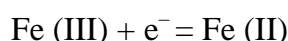
[Formulation générale de ces systèmes : $a \text{ Ox} + n \text{ e}^- + m \text{ H}^+ = b \text{ Red} (+ q \text{ H}_2\text{O})$].

De même, les réactions suivantes consomment ou produisent (selon le sens de réaction), en même temps que la forme Ox ou Red, des ions Cl^- ou OH^- :





Rappelons que la notion de degré d'oxydation consiste à caractériser, dans l'oxydant ou le réducteur considéré, l'élément qui est supposé subir le transfert électronique par un nombre qui serait la charge de l'atome de cet élément si on le séparait des autres éléments qui lui sont associés. Les variations de degré d'oxydation correspondent aux nombres d'électrons mis en jeu dans les transformations par oxydation ou par réduction. Le degré d'oxydation zéro est attribué conventionnellement au corps simple. La considération des degrés d'oxydation permet de formuler symboliquement les transferts électroniques des réactions électrochimiques en les écrivant, par exemple :



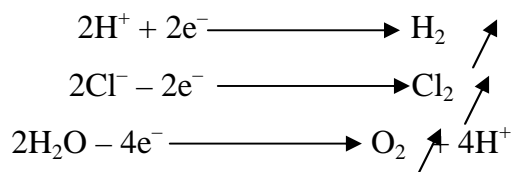
On peut ainsi définir une réaction électrochimique comme une élévation, dans le cas de l'oxydation, ou un abaissement, dans le cas de la réduction, du degré d'oxydation d'un élément.

Pour la formulation correcte des réactions complètes, il convient de vérifier que la résultante des charges électriques (y compris les électrons e^-) est la même dans les deux membres de la réaction.

III.8.2. Réactions avec changement de phase :

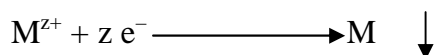
De nombreuses réactions électrochimiques font apparaître des produits insolubles dans l'électrolyte (et dans l'électrode) ou peuvent consommer des substances électroactives insolubles (formant une phase distincte de la phase électrolytique et devant être présentes à l'interface électrode/électrolyte).

La production de substances gazeuses par oxydation ou réduction électrochimique en est un premier cas. Par exemple, en solution aqueuse :

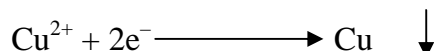
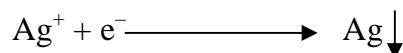


Peu solubles dans l'eau, H_2 , Cl_2 , O_2 saturent rapidement la solution au voisinage de l'électrode, dès qu'ils commencent d'être produits, et forment alors des bulles de gaz qui se dégagent à partir de la surface de l'électrode.

Le dépôt d'un métal, ou inversement la « dissolution » électrochimique du métal formant l'électrode ou déposé sur celle-ci, constitue un autre cas qui correspond, dans les conditions de milieu électrolytique les plus simples, à des réactions électrochimiques du type :



Par exemple :

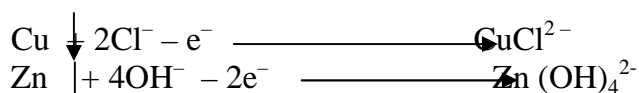


Dans le sens de la réduction, l'ion M^{z+} est déchargé à la surface de l'électrode (par l'arrivée d'électrons à la surface de l'électrode) et se dépose à l'état d'atome métallique sur cette surface, en formant progressivement un revêtement de métal M sur l'électrode-support. La surface d'électrode active change (puisque celle-ci reste en permanence l'interface conductrice électronique/électrolyte).

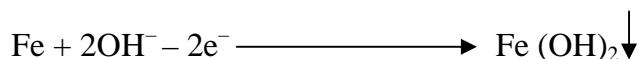
Lorsque l'électrode-support est un métal liquide (cas du mercure à température ordinaire), le métal M déposé peut s'y dissoudre (formation d'un « amalgame », de cuivre, de plomb, de cadmium, par exemple). Une dissolution de M dans une électrode solide de M' correspond à la formation d'alliages M-M'.

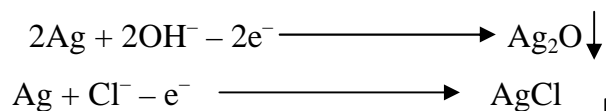
Dans le sens de l'oxydation, des atomes M de l'électrode métallique se chargent à la surface (par départ d'électrons) et passent dans l'électrolyte à l'état de cations (solvatés, dans le cas d'une solution). Dans des conditions de milieu électrolytique où la forme oxydée du métal n'est pas un cation métallique simple mais une forme composée (complexe), les réactions font intervenir des espèces auxiliaires.

Par exemple :



L'oxydation du métal M en présence de ces espèces auxiliaires (Cl^{-} , OH^{-}) donne naissance, par réaction chimique consécutive du cation M^{z+} formé dans une première étape avec la substance auxiliaire en solution, à une forme complexe solubilisée. Mais l'oxydation de M peut également conduire à une forme composée très peu soluble (oxyde, hydroxyde, sel métallique), dont la formation se traduit alors par la précipitation à la surface de l'électrode :

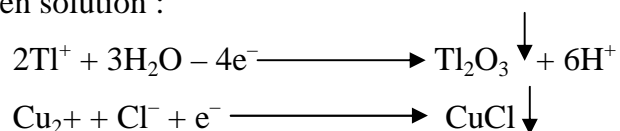




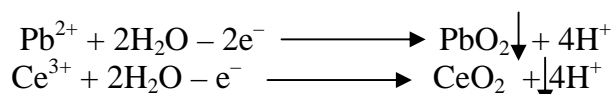
Dans ce cas, lorsque le précipité reste bien adhérent à la surface du métal M, il vient former un dépôt qui, s'il recouvre parfaitement l'électrode et s'il est isolant, interrompt l'oxydation en supprimant le contact qui permet le transfert de charge entre électrolyte et métal.

La couche déposée est alors dite « passivante ». Si le recouvrement du métal est inhomogène, l'oxydation peut au contraire se poursuivre dans les zones de contact de ce dernier avec l'électrolyte. De même, si le dépôt est perméable aux espèces ioniques participant au processus.

La précipitation peut aussi être consécutive à l'oxydation ou à la réduction d'une forme électroactive en solution :



Le composé conducteur peut également provenir d'un dépôt par réaction électrochimique à partir d'une espèce en solution ; par exemple :



On forme ainsi une électrode de dioxyde de plomb (sur un support de platine, par exemple l'interface électrochimique est l'interface $\text{PbO}_2/\text{solution}$). Une telle électrode est inoxydable, mais réductible (selon la réaction inverse de celle écrite ci-dessus).

III.9. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons fait une étude sur l'électrochimie qui est une technique parmi d'autre de dépôts de couches minces.

IV.6. Caractérisation par RDX : Les graphes ci-dessous représentent les résultats obtenus par RDX pour chaque échantillon.

Silicium(100)

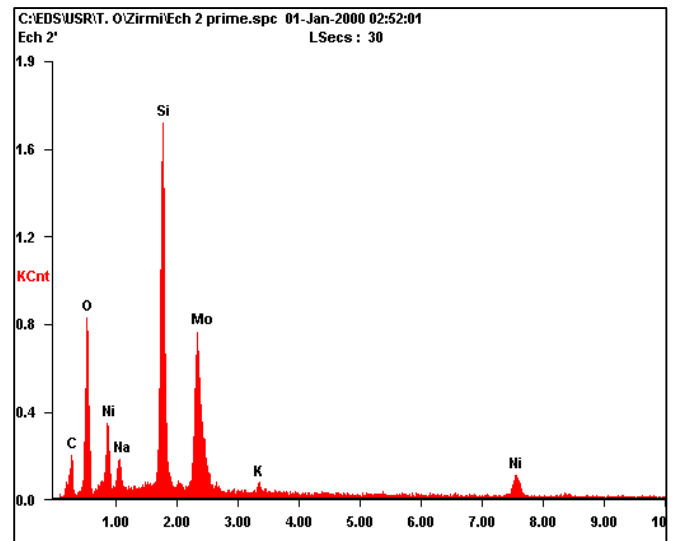
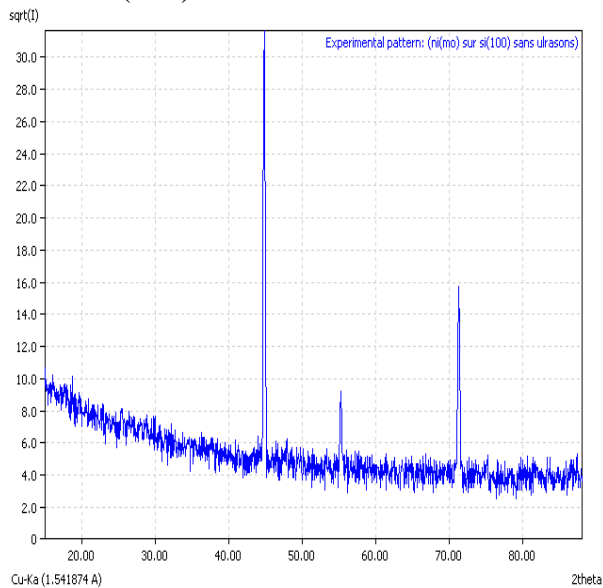


Figure IV.1 : graphe obtenu par RDX pour un dépôt de Ni(Mo) sur un substrat de Si(100) sans assistance des ultrasons.

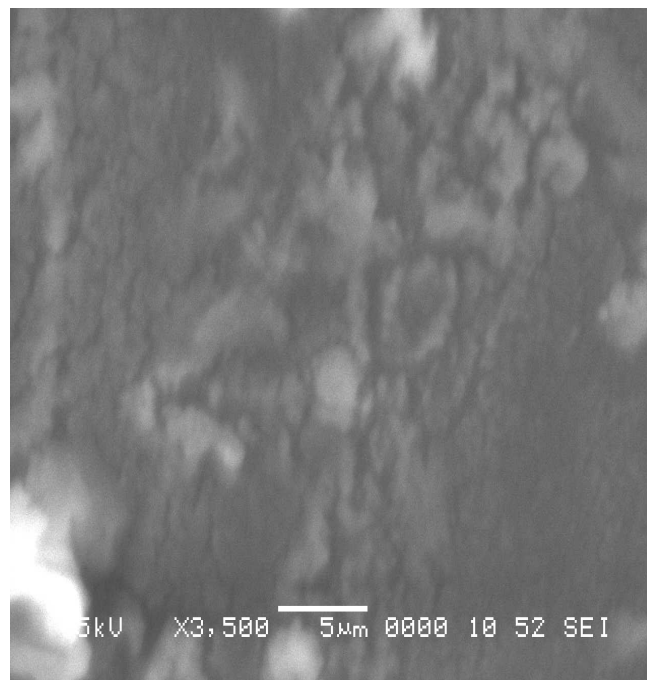


Figure IV.3 : image obtenu par MEB

Sans ultrasons

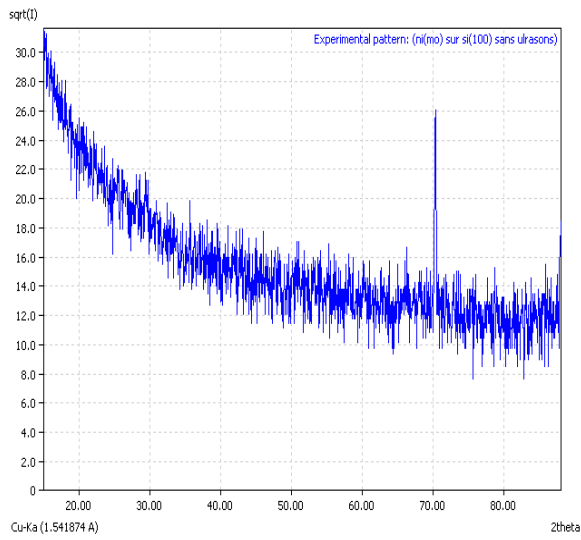


Figure IV.4 : graphe obtenu par RDX pour un dépôt de Ni(Mo) sur un substrat de Si(100) sans assistance des ultrasons.

Avec ultrasons

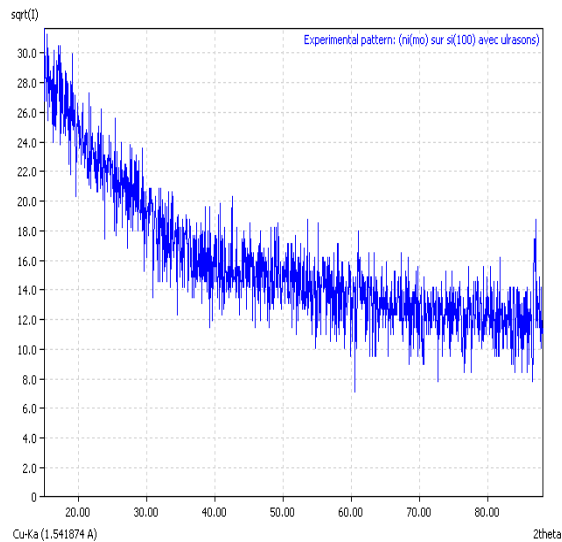


Figure IV.5 : graphe obtenu par RDX pour un dépôt de Ni(Mo) sur un substrat de Si(100) avec assistance des ultrasons.

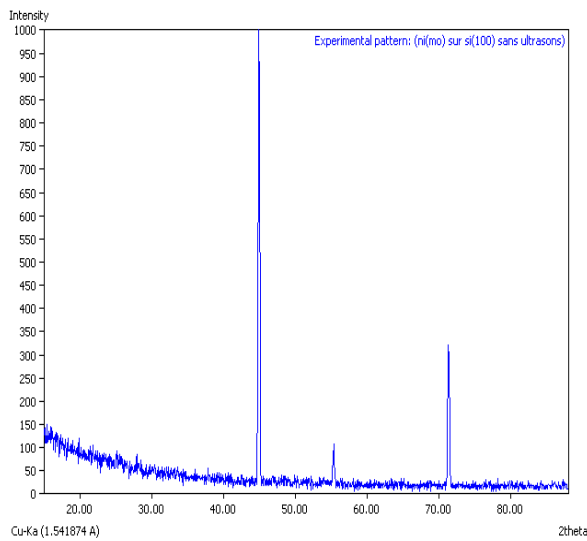


Figure IV.6 : graphe obtenu par RDX pour un dépôt de Ni(Mo) sur un substrat de Si(100) sans assistance des ultrasons.

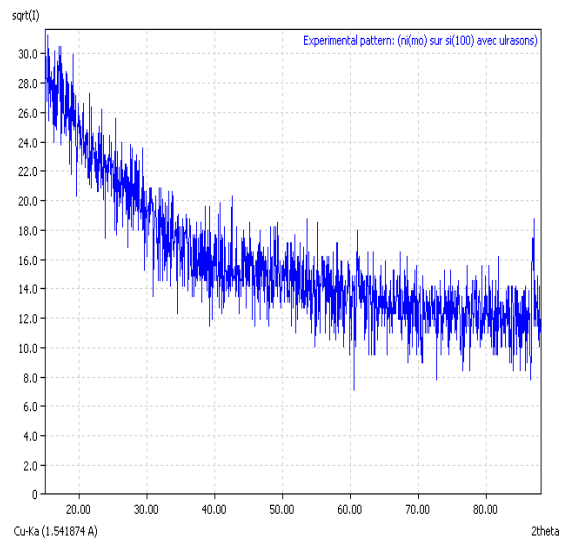


Figure IV.7 : graphe obtenu par RDX pour un dépôt de Ni(Mo) sur un substrat de Si(100) avec assistance des ultrasons.

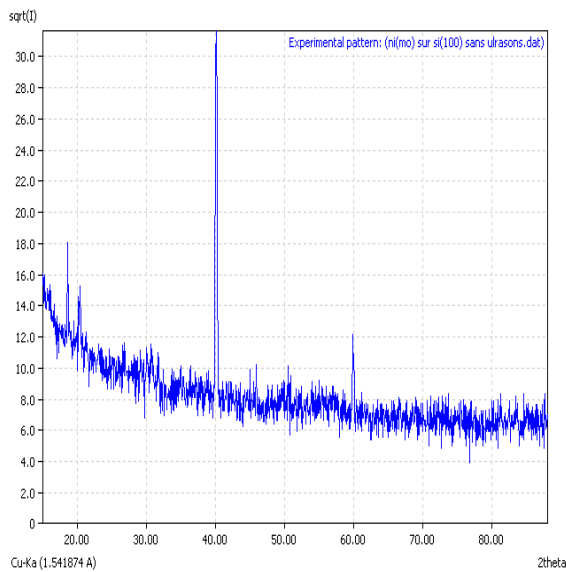


Figure IV.8 : graphe obtenu par RDX pour un dépôt de Ni(Mo) sur un substrat de Si(100) sans assistance des ultrasons.

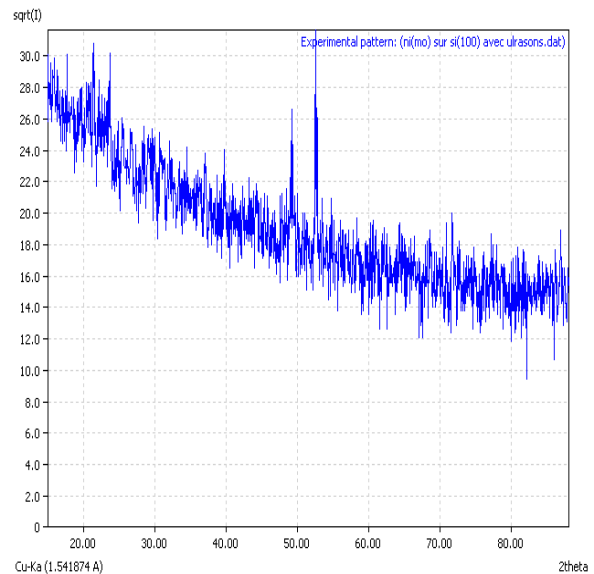


Figure IV.9 : graphe obtenu par RDX pour un dépôt de Ni(Mo) sur un substrat de Si(100) avec assistance des ultrasons.

Silicium(111) Sans ultras

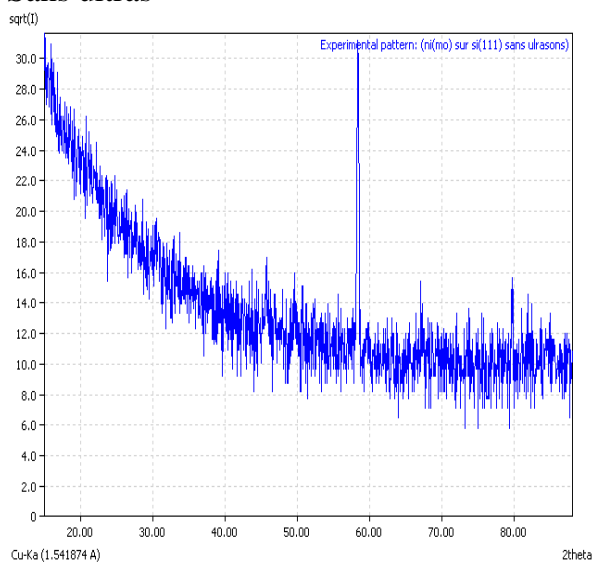


Figure IV.10 : graphe obtenu par RDX pour un dépôt de Ni(Mo) sur un substrat de Si(111) sans assistance des ultrasons.

Avec ultrasons

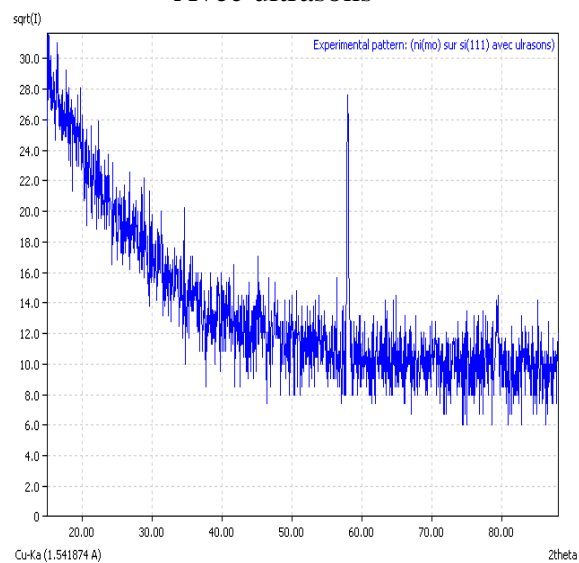


Figure IV.11 : graphe obtenu par RDX pour un dépôt de Ni(Mo) sur un substrat de Si(111) avec assistance des ultrasons.

IV.7. Résultats et interprétation :

Pour interpréter les résultats nous avons fait appel au logiciel « CRISTAL IMPACT MATCH 1.8 » qui nous permet d'identifier les pics contenus dans nos courbes et de les comparés à des résultats de sa base de données. C'est ainsi que nous avons identifié le Ni, Mo et d'autres éléments.

Pour Si (100) :

Sans ultrasons

Avec ultrasons

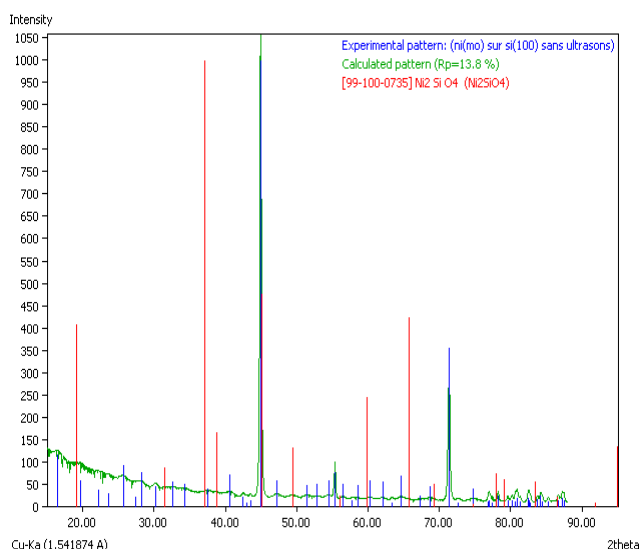


Figure IV.10 : simulation avec CRISTAL IMPACT MATCH du graphe obtenu par RDX pour un dépôt de Ni(Mo) sur un substrat de Si(100) sans assistance des ultrasons.

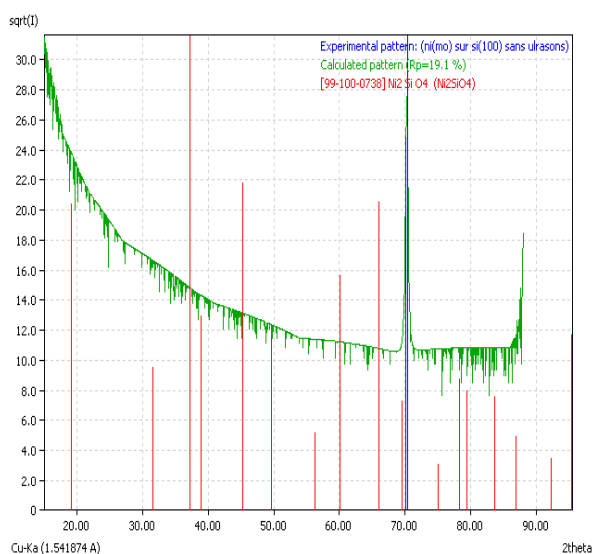


Figure IV.11 : simulation avec CRISTAL IMPACT MATCH du graphe obtenu par RDX pour un dépôt de Ni(Mo) sur un substrat de Si(100) sans assistance des ultrasons.

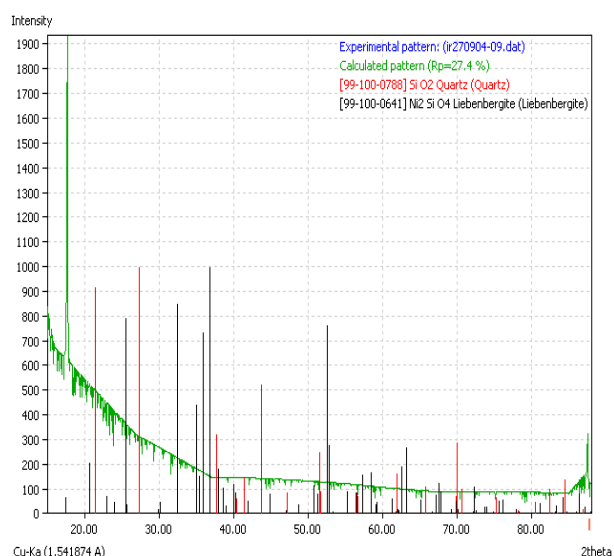


Figure IV.12 : simulation avec CRISTAL IMPACT MATCH du graphe obtenu par RDX pour un dépôt de Ni(Mo) sur un substrat de Si(100) avec assistance des ultrasons.

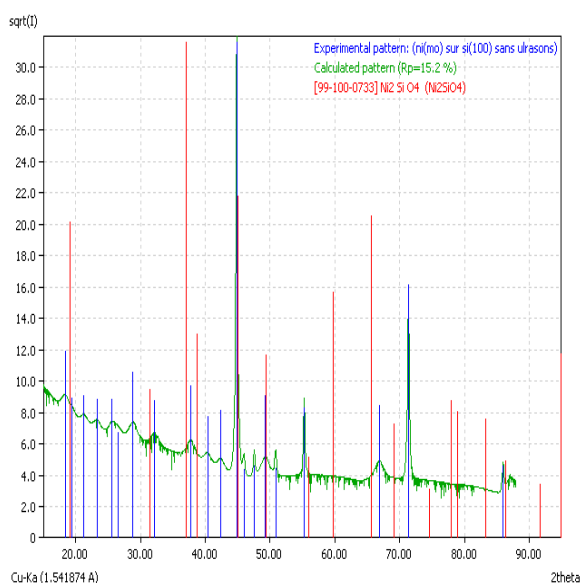


Figure IV.13 : simulation avec CRYSTAL IMPACT MATCH du graphe obtenu par RDX pour un dépôt de Ni(Mo) sur un substrat de Si(100) sans assistance des ultrasons.

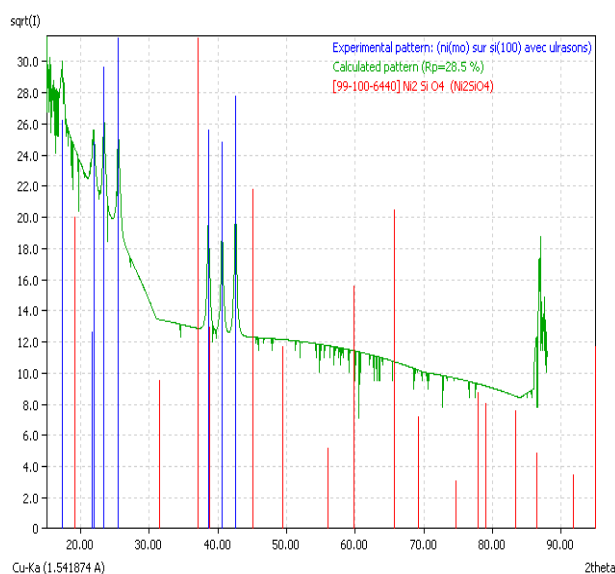


Figure IV.14 : simulation avec CRYSTAL IMPACT MATCH du graphe obtenu par RDX pour un dépôt de Ni(Mo) sur un substrat de Si(100) avec assistance des ultrasons.

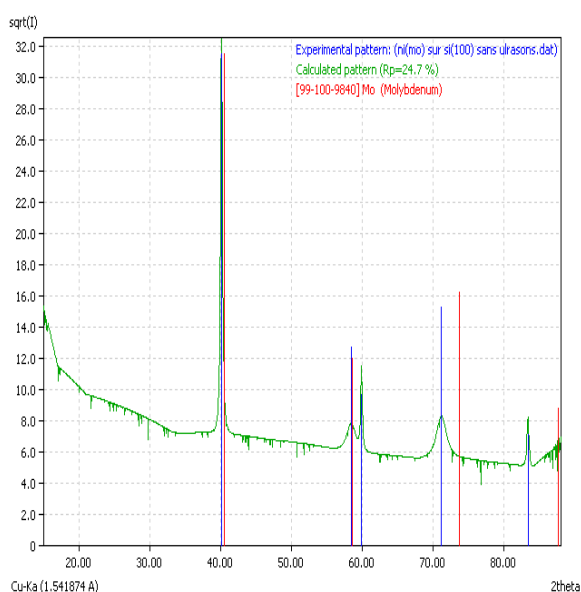


Figure IV.15 : simulation avec CRYSTAL IMPACT MATCH du graphe obtenu par RDX pour un dépôt de Ni(Mo) sur un substrat de Si(100) sans assistance des ultrasons.

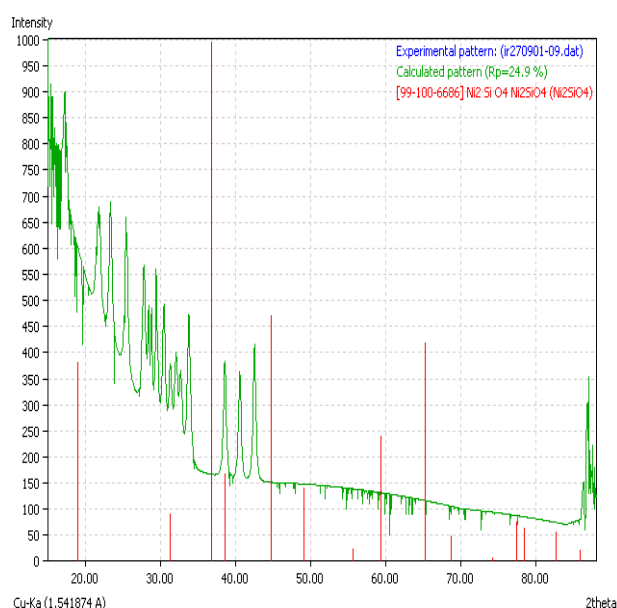


Figure IV.16 : simulation avec CRYSTAL IMPACT MATCH du graphe obtenu par RDX pour un dépôt de Ni(Mo) sur un substrat de Si(100) avec assistance des ultrasons.

Pour Si(111) :

Sans ultrasons

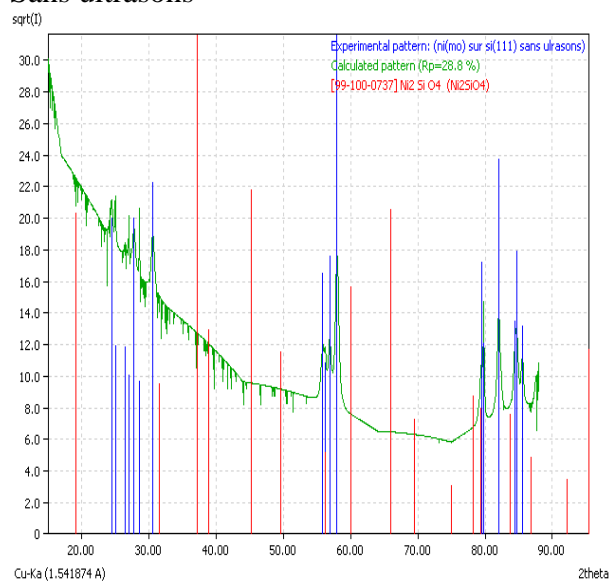


Figure IV.17 : simulation avec CRYSTAL IMPACT MATCH du graphe obtenu par RDX pour un dépôt de Ni(Mo) sur un substrat de Si(111) sans assistance des ultrasons.

Avec ultrasons

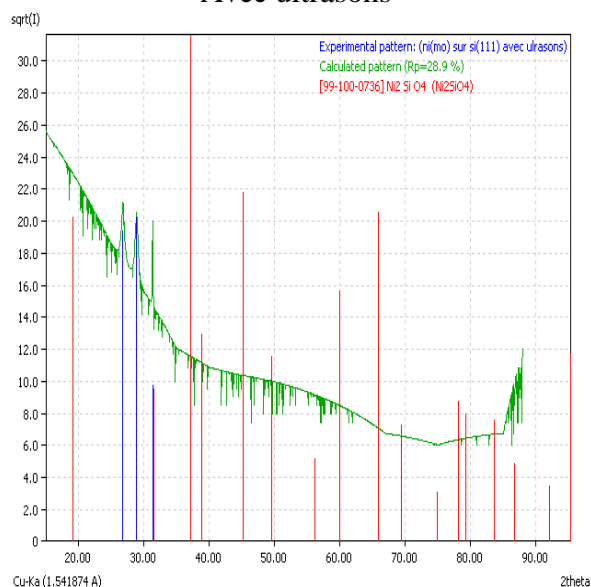


Figure IV.18 : simulation avec CRYSTAL IMPACT MATCH du graphe obtenu par RDX pour un dépôt de Ni(Mo) sur un substrat de Si(111) avec assistance des ultrasons.

Pour 2θ compris entre 30 et 80° la caractérisation du dépôt sur substrat Si (111), aucun pic apparent, pouvant représenter une phase, n'est à signaler.

Dans les graphes obtenus sans assistance d'ultrasons nous pouvons remarquer la présence de pics très intense pour $2\theta = 45^\circ$ et 70° ainsi que des pics à $2\theta = 55^\circ$ et 65° .

Alors que pour les résultats obtenus par assistance d'ultrasons ces pics ont disparus sauf à $2\theta = 45^\circ$ qui représente le pic du molybdène.

Nous pouvons ainsi dire que la fréquence des ultrasons utilisée (30 KHZ) autorise le dépôt du molybdène mais pas celui du nickel.

Cette conclusion est appuyée par les résultats de plusieurs expériences.

IV.8.Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons pu réaliser une cellule électrochimique assistée par ultrasons, qui nous permettent de déposer du nickel et du molybdène sur un substrat de silicium et nous avons, après caractérisation de nos échantillons, également pu constater que les ultrasons pouvaient agir sur les dépôts et donc sélectionner le matériau à déposer en variant les fréquences.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans notre travail nous avons pu déposer du nickel et du molybdène sur un substrat de silicium par la méthode électrochimique assistée par ultrasons.

La réalisation pratique de la méthode électrochimique assistée par ultrason, qui est une méthode facile à mettre en œuvre et moins coûteuse, nous a permis de nous familiariser avec le matériel disponible dans le laboratoire LATAGE de notre faculté.

Les expériences réalisées pour plusieurs échantillons de silicium d'orientation différentes, et la caractérisation de ceux-ci par la RDX et le MEB ainsi que l'EDS nous ont permis de constater que le dépôt de nickel et de molybdène se fait plus favorablement dans le Si(100) pour les paramètres que nous avons choisi, de plus dans les dépôts réalisés, nous pouvons affirmer que les ultrasons contribuent au dépôt et à la sélection des éléments à déposer.

En effet nous avons pu démontrer que les ultrasons de fréquence 30 KHz empêchent le nickel de se déposer. C'est ainsi qu'on ne retrouve pas de phase contenant du Nickel. Et nous pouvons confirmer donc l'hypothèse de la sélection des éléments à déposer, et chaque élément peut contenir une fréquence de coupure nécessaire pour empêcher son dépôt.

BIBLIOGRAPHIE

- [1]:H.MATHIEU, « *physique des semi-conducteur et des composants électronique* »Dunod 5eme édition.
- [2] :F.KERMICHE « *Elaboration et étude physico-chimique de siliciure de fer* ».Thèse de magister à l'université de Batna, 2007.
- [3] :F.CACHO « *Etude et simulation de la siliciuration de nickel ; application dans la technologie MOS* ».thèse de doctorat à l'école des mines de PARIS ,2005.
- [4] :H.TAHI, « *Etude et réalisation d'un bâti de recuit pour les couches minces semi-conductrices transparentes (TCO)* ».Thèse de Magister à l'UMMTO, 2005.
- [5] :S.ANANE et K.LADJALI, « *Etude et contribution à la réalisation d'une structure siliciure/silicium : NiSi/Si avec la méthode électrochimique assisté par ultrason* ». Thèse d'ingénieur à l'UMMTO 2007.
- [6] :A.BELAHCENEB et L.IFREK, « *Etude et réalisation d'une structure NiSi/Si à partir d'un dépôt de nickel par voie électrochimique assisté par ultrason* ».Thèse d'ingénieur à l'UMMTO 2008.
- [7] :K.HOUMMDA, « *Etude de la redistribution des dopants et des éléments d'alliage lors de la formation des siliciures de nickel* ».Thèse de doctorat à l'université Paul Cezanne Aix-MARSEILLE III.
- [8] :N.BENAHMED BENABDELLAH, « *propriétés physique 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] : ERWINE PARGON , « *Analyse des mécanismes mis en jeu lors de l'élaboration par gravure plasma de structures de dimensions déca-nanométriques : Application au transistor CMOS ultime* ».Thèse de doctorat à l'université Joseph Fourier de Grenoble.
- [10] : VINCENT AUGER, « *Microélectrodes pour mesures SECM et ECSTM* ».Thèse de doctorat à l'université Neuchâtel, suisse.
- [11] : JEAN PAUL BAILON et JAN PAUL DORLOT. « *Des Matériaux* » 3ème édition.
- [12] : Microsoft ENCARTA 2008.
- [13] :M.S.BELKAID, « *physique et technologie des dispositifs semi-conducteur TEC 594* ».Cours 4^{ème} année électronique option instrumentation, UMMTO 2008.
- [14] : «*www. technique de l'ingénieur.fr* ».

[15]: HUGH O. PIERSON « *HANDBOOK OF CHEMICAL VAPOR DEPOSITION (CVD) Principles, Technology, and Applications* ». Second Edition.

[16]: www.wikipédia.com

[17]: www.springerlink.com: «*The Mo-Ni-Si (Molybdenum, Nickel, Silicon) system*».

«*The Mo-Si system* ». **BIBLIOGRAPHIE**

[1]: H. MATHIEU, « *physique des semi-conducteur et des composants électronique* » Dunod 5eme édition.

[2] : F. KERMICHE « *Elaboration et étude physico-chimique de siliciure de fer* ». Thèse de magister à l'université de Batna, 2007.

[3] : F. CACHO « *Etude et simulation de la siliciuration de nickel ; application dans la technologie MOS* ». thèse de doctorat à l'école des mines de PARIS ,2005.

[4] : H. TAHI, « *Etude et réalisation d'un bâti de recuit pour les couches minces semi-conductrices transparentes (TCO)* ». Thèse de Magister à l'UMMTO, 2005.

[5] : S. ANANE et K. LADJALI, « *Etude et contribution à la réalisation d'une structure siliciure/silicium : NiSi/Si avec la méthode électrochimique assisté par ultrason* ». Thèse d'ingénieur à l'UMMTO 2007.

[6] : A. BELAHCENEB et L. IFREK, « *Etude et réalisation d'une structure NiSi/Si à partir d'un dépôt de nickel par voie électrochimique assisté par ultrason* ». Thèse d'ingénieur à l'UMMTO 2008.

[7] : K. HOUMMDA, « *Etude de la redistribution des dopants et des éléments d'alliage lors de la formation des siliciures de nickel* ». Thèse de doctorat à l'université Paul Cezanne Aix-MARSEILLE III.

[8] : N. BENAHMED BENABDELLAH, « *propriétés physique 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] : ERWINE PARGON , « *Analyse des mécanismes mis en jeu lors de l'élaboration par gravure plasma de structures de dimensions déca-nanométriques : Application au transistor CMOS ultime* ». Thèse de doctorat à l'université Joseph Fourier de Grenoble.

[10] : VINCENT AUGER, « *Microélectrodes pour mesures SECM et ECSTM* ». Thèse de doctorat à l'université Neuchâtel, suisse.

[11] : JEAN PAUL BAILON et JAN PAUL DORLOT. « *Des Matériaux* » 3ème édition.

[12] : Microsoft ENCARTA 2008.

[13] :M.S.BELKAID, « *physique et technologie des dispositifs semi-conducteur TEC 594* ».Cours 4^{ème} année électronique option instrumentation, UMMTO 2008.

[14] : «*www. technique de l'ingénieur.fr* ».

[15]: HUGH O. PIERSON « *HANDBOOK OF CHEMICAL VAPOR DEPOSITION (CVD) Principles, Technology, and Applications*». Second Edition.

[16]: www.wikipédia.com

[17]: www.springerlink.com: «*The Mo-Ni-Si (Molybdenum,Nickel,Silicon) system*».

«*The Mo-Si system*».

ANNEXE

I. Le transistor MOS :

I.1.Historique :

Le MOSFET a été conçu de façon théorique en 1920 par Julius Edgar Lilienfeld qui le breveta comme étant un composant servant à contrôler le courant. Par contre, la technologie nécessaire à sa construction ne fut pas disponible avant 1950. Effectivement, la complexité du MOSFET requiert des techniques plus précises que ce qui était disponible à l'époque. Ce ne fut qu'avec l'avènement des circuits intégrés que le MOSFET a pu devenir une réalité. Ainsi, Atalla et Khang des laboratoires Bell construisent le premier MOSFET en 1959 qui fera son apparition dans les circuits intégrés en 1963. Peu après, l'élaboration de la technologie CMOS assura le futur commercial et technologique du MOSFET en électronique intégrée.

I.2.Définition :

Un transistor MOS (aussi appelé transistor FET pour Field Effect Transistor) est constitué d'une capacité MOS dont l'armature métallique est appelée grille et deux zones de contact en semi-conducteur de type opposé appelées source et drain. Au repos, la source est isolée du drain par deux diodes tête-bêche. Si la grille est portée à un potentiel tel que le type du semi-conducteur est inversé, alors le drain se trouve relié à la source par un pont résistif du même type de matériaux semi-conducteur. Le potentiel de grille commande donc le passage du courant entre le drain et la source du transistor.

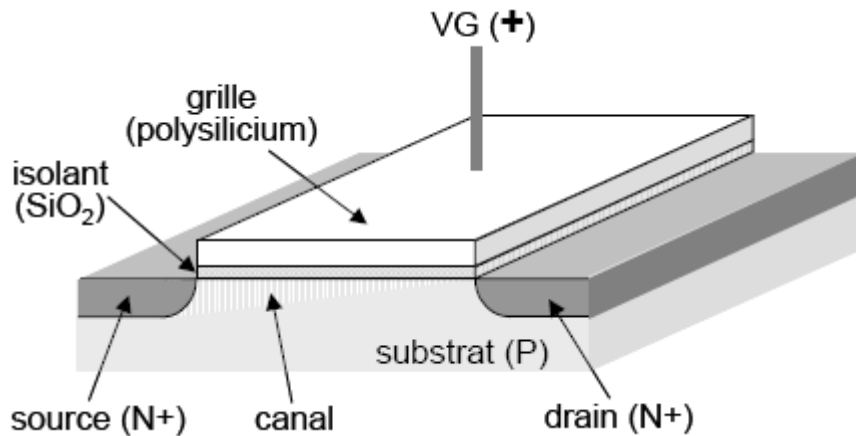


Figure 1: transistor MOS de type N

Ce transistor sera schématisé par le symbole suivant :

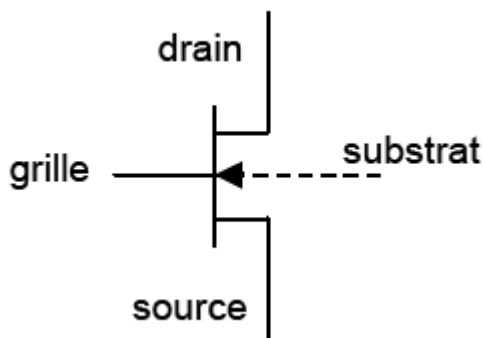


Figure 2 : transistor N

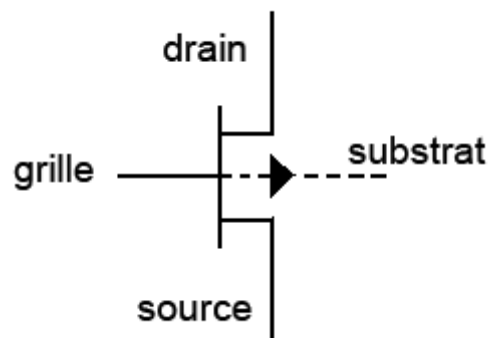


Figure 3 : transistor P

II. Principe de fonctionnement :

Un transistor MOSFET fait appel à un seul type de porteur de charge (c'est donc un composant unipolaire). Le principe de base repose sur l'effet de champ appliqué à une superposition d'une couche de métal (grille), d'une couche d'oxyde et d'une couche semi-conducteur (substrat). Lorsque la différence de potentiel entre la grille et le substrat est nulle, il ne se passe rien. Au fur et à mesure de l'augmentation de cette différence les charges libres dans le semi-conducteur sont repoussées de la jonction semi-conducteur/oxyde, créant d'abord une zone dite de déplétion, puis lorsque la différence de potentiel est suffisamment grande il apparaît une zone d'inversion. Cette zone d'inversion est donc une zone où le type de porteur de charge est opposé à celui du reste de substrat créant ainsi un canal de conduction.

Le transistor MOS fonctionne avec les porteurs majoritaires, le nombre de ses porteurs est commandé par une tension appliquée sur l'électrode de grille (V_G).

Si les porteurs concernés sont des électrons on va appeler le transistor MOSFET à canal N ou **NMOS**, si les porteurs concernés sont des trous on parlera de MOSFET à canal P ou **PMOS**.

Dans le cas du NMOS le courant se déplace du drain vers la source c'est à dire $V_{DS} > 0$ ($V_D > 0$) et dans le cas du canal P le courant va de la source vers le drain $V_{DS} < 0$ ($V_D < 0$).

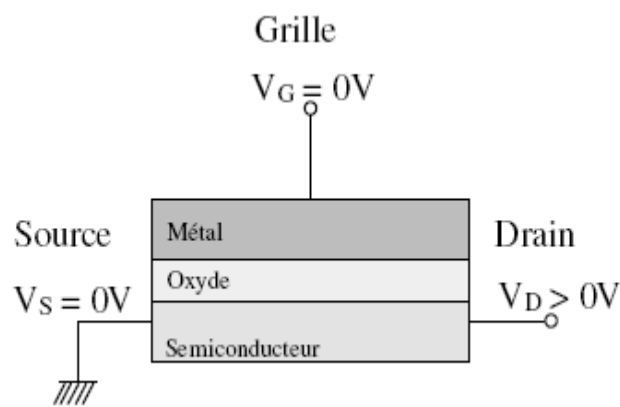


Figure 4 : Etat bloqué du transistor

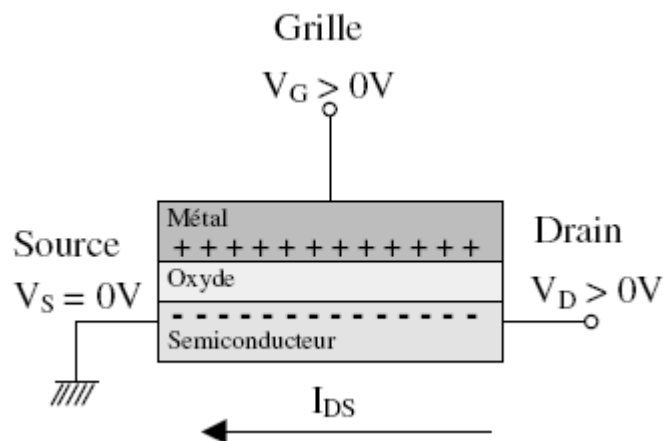


Figure 5 : Etat passant du transistor

III. Fonctionnement du MOSFET :

Les deux types fondamentaux de fonctionnement du MOSFET sont les MOSFET à appauvrissement, et les MOSFET à enrichissement.

III.1.MOSFET à appauvrissement :

Ce sont des transistors qui conduisent en l'absence de signal de commande sur la grille, on dit qu'ils sont normalement conducteur ou « Normally on ». Il existe sous la grille un canal obtenu par un léger dopage effectué avant l'oxydation de la surface du silicium, lorsque le signal de commande augmente, un nombre croissant de porteur quittent ce canal entraînant une diminution du courant du drain I_D .

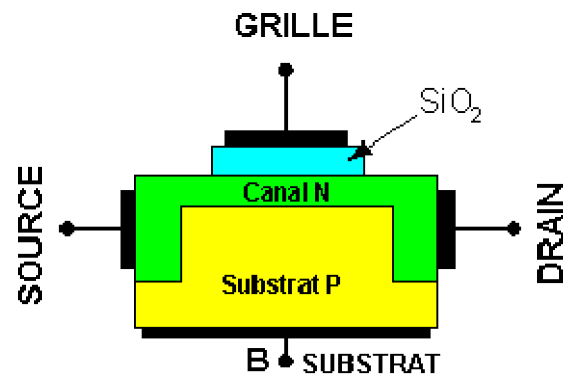
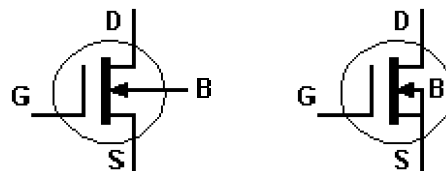


Figure 6 : Structure du MOS à appauvrissement canal N

Représentation :



III.2.MOSFET à enrichissement :

Dans ce type de MOSFET le courant ne circule pas en l'absence de signal de commande, ils sont normalement bloqué ou « Normally OFF ». A la tension $V_{GS}=0$ v, le canal contient très peu de porteur libre de son type N ou P, lorsque cette tension augmente avec la polarité convenable les porteurs sont attirés dans le canal et le transistor devient conducteur.

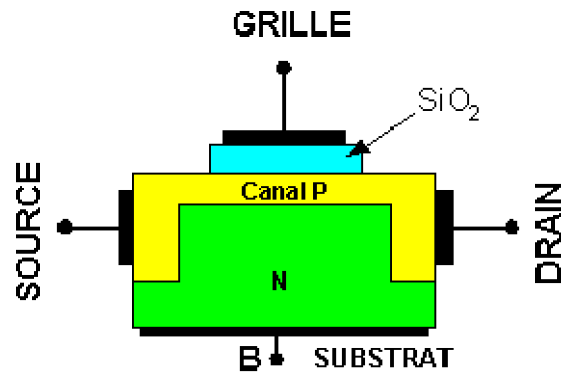
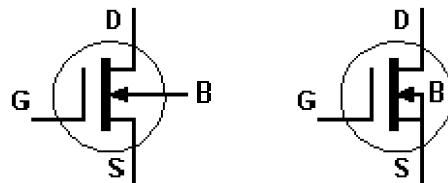


Figure 7 : Structure du MOS à appauvrissement canal P

Représentation :



IV. Les avantages et inconvénients des transistors MOS :

Plus lent que la technologie bipolaire, on peut dire que la technologie Mos est favorisé par un faible encombrement sur substrat favorisant une intégration dense, une très faible consommation d'énergie.