

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE JIJEL
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

SOUTENANCE DE MAGISTER
En
PHYSIQUE DES MATERIAUX

THEME

***Elaboration, Caractérisation et Etude de l'Effet de Vieillessement
Des Couches Minces Cu/Sb***

Option : Semiconducteurs

Présenté par

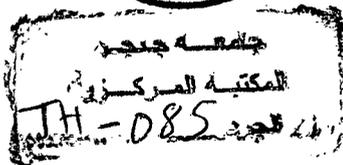
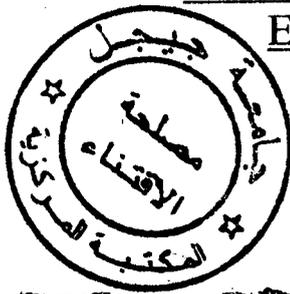
LABRÈCHE FAYCEL

Soutenu Publiquement le 04/07/2005
Devant le jury

Président	: N. Boutaoui	Mc.	Univ. JIJEL
Rapporteur	: R. Halimi	Prof.	Univ. Constantine
Examineurs	: A. Bouabellou	Prof.	Univ. Constantine
	N. Ben Ouattas	Mc.	Univ. Sétif
	N. Brihi	MC.	Univ. Jijel

Travail réalisé au laboratoire d'étude des Matériaux (LEM) et au laboratoire
des Couches Minces et Interfaces.

RÉPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



537.6/1

UNIVERSITÉ DE JIJEL
FACULTE DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

SOUTENANCE DE MAGISTER
En
PHYSIQUE DES MATÉRIAUX

THEME

**Elaboration, Caractérisation et Etude de l'Effet de Vieillessement
Des Couches Minces Cu/Sb**

Option : Semiconducteurs

Présenté par

Labrèche Faycel

Soutenue Publiquement le 04/07/2005
Devant le jury

Président	: N. Boutaoui	Mc.	Univ. JIJEL
Rapporteur	: R. Halimi	Prof.	Univ. Constantine
Examineurs	: A. Bouabellou	Prof.	Univ. Constantine
	N. Ben Ouattas	Mc.	Univ. Sétif
	N. Brihi	MC.	Univ. Jijel

Travail réalisé au laboratoire d'étude des Matériaux (LEM) et au laboratoire
des Couches Minces et Interfaces.

Remerciements

☆☆☆ Remerciements ☆☆☆

Ce travail a été effectué à la faculté des Sciences de l'Université de Jijel au sein de laboratoire d'étude des matériaux (LEM) de l'institut de physique et au laboratoire des couches minces et interfaces (LCMI) de l'université Mentouri Constantine.

Mes remerciements vont tout d'abord à Dieu tout puissant pour la volonté, la santé, et la patience qu'il m'a donné pour terminer ce mémoire.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur R. Halimi directeur du laboratoire des couches minces et interfaces (LCMI), d'avoir voulu proposer et assurer la direction de cette thèse, sa disponibilité, son soutien, ses encouragements et ses précieux conseils tout au long de ce travail.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur N. Boutaoui, Maître de Conférence, vice-recteur et directeur de la poste graduation à l'université de Jijel, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse et pour son aide précieuse durant ces quatre années.

J'adresse, également, mes remerciements chaleureux à Mr. A. Bouabellou, professeur à l'institut de physique de l'université de Constantine, pour m'avoir fait l'honneur de participer au jury de ces travaux, et pour l'aide qu'ils m'ont apporté au cours de mon magistère.

Je tiens à associer à ces remerciements, Monsieur Mr. N. BenOuttas, Maître de Conférence à l'université de Sétif, Monsieur N. Brihi, Maître de Conférence à l'université de Jijel, ont bien voulu prendre la responsabilité d'évaluer ce travail, qu'ils soient vivement remerciés.

Je ne saurais oublier l'ensemble des collègues de l'équipe LEM qui ont su installer une joyeuse ambiance (de travail), avec une pensée particulière pour Mesdames K. Ramdane, N. Mejdemem, T. Boucherka, et Mrs, A. Berbadi et A. Bouaine.

Dédicace

Dédicace

A mes très chers parents

A mes frères :

Sofiane

Et

Haroun

A mes sœurs :

Sarra

Leila

Assia

Abla

Et

Meriama

A tous ceux qui me sont chers

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Généralités Sur Le Système Cu/Sb	
I- Introduction	4
II- propriétés physiques	5
II-1. Cuivre	5
II-2. Antimoine.....	5
II-3. Alliages de cuivre	5
II-4. Diagrammes de phases	5
III. interdiffusion dans les couches Cu- Sb	8
III-1. Introduction	8
III-2 Diffusion en volume	8
III-3. Diffusion par les joints de grains	9
IV. Nucléation des couches minces	12
IV-1. Introduction	12
IV-2. Nucléation tridimensionnelle	13
IV-2-1. Introduction	13
IV-2-2. Nucléation homogène	13
IV-2-3. Nucléation classique sur un support étranger	14
IV-2-3. Epitaxie par nucléation tridimensionnelle	15
IV-3. Nucléation bidimensionnelle	15
IV-3-1. Généralités	15
IV-3-2 Epitaxie par nucléation bidimensionnelle	16
IV-4. Mécanisme de Stranski –Krastanov	17
IV-5. Nucléation non classique	17
IV-5-1. Cinétique	17
IV-5- 2. Epitaxie par mouvement des germes sur le support	18
IV-6. Cinétique de la nucléation	18
V. Formation de l'interface	19
V-1. Interfaces mécaniques	19
V-2. Interfaces monocouche par monocouche	20
V-5-3. Interfaces composées	20
V- 4. Interfaces de diffusion	20
V-5. Interfaces de pseudo- diffusion	20

VI. Effet des impuretés	20
VII. Effet de vieillissement	21
VII-1. Vieillissement chimique ou physique	21
VII-2. Corrosion	22
VII-3. Oxydation	23
Chapitre 2 : Méthodes d'élaboration des Couches Minces	
I. introduction	27
II. Choix et nettoyage des substrats	27
III. Dépôt des films minces de Cu, Sb et Sn sur les substrats SiO ₂	29
III-1. Dépôt de vapeur par voie physique PVD	29
III-1-1. Evaporation sous vide	29
III-1.2. Epitaxie par jet moléculaire (MBE)	29
III-1-3. Pulvérisation cathodique (sputtering)	30
III-1-4. Implantation ionique	30
III-2. Chemical Vapor déposition CVD	30
III-2-1. CVD statique	31
III-2-2. CVD dynamique	31
III-2-3. CVD à pression atmosphérique	31
III-2-4. CVD assisté plasma PACVD	32
III-2-5. CVD assistée laser LACVD	32
III-2-6. OMCVD organometallic chemical vapor déposition	32
III-2-7. CVD basse pression LPCVD low pressure chemical vapor déposition	32
III-3. Projection Plasma	32
III-4. Rappel théorique sur l'évaporation thermique sous vide	33
III-4-1. Historique	33
III-4-2. Vitesse d'évaporation	33
III-4-3. Loi d'émission	34
III-4-4. Appareillage	35
III-4-5. Conditions expérimentales	36
III-5. Mesure des épaisseurs des couches minces	37
III-5-1. Méthode par pesée	38
III-5-2. Méthode de palpeur mécanique	40
III-5-3. Microbalance à quartz	40

III-5-4. Technique RBS	41
III-5-5. Méthode du temps	42
III-6. Traitement thermique	42
Chapitre 3 : Techniques de caractérisations expérimentales	
I Diffraction des rayons X	45
I-1. Introduction	45
I-2. Principe	45
I-3. Simulation	48
I-4. Conditions de travail	49
II. Microscopie électronique à balayage	49
II-1. Introduction	49
II-2. Principe de base	50
II-3. Mode de fonctionnement	51
II-4. Système de détection	53
II-5. Formation du contraste	55
II-6. Canalisation électronique	56
II-7. Pilotage du MEB par ordinateur	56
II-8. Microanalyse par faisceaux d'électrons	57
II-9. Conditions de travail	58
III. Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford de particules chargées (RBS)	58
III-1. Introduction	58
III-2. Concept physique	58
III-3. Section efficace de diffusion	59
III-4. Perte d'énergie	60
III-5. Composition d'une couche mince monoatomique	61
III-6. La canalisation couplée à la RBS	62
III-7. Simulation RBS	63
III-8. Conditions de travail	63
IV. Spectroscopie des électrons AUGER	64
IV-1. Introduction	64
IV-2. Aspect fondamental	65
IV-3. Méthodes de détection	68
IV-4. Divers modes de fonctionnement	68

V-5. Instrumentation	68
II. Microscopie électronique en transmission	71
V-1. Introduction	71
V-2. Principe	71
V-3. Instrumentation	71
V-4. Mode de fonctionnement	72
V-5. Conditions expérimentales	73
Chapitre 4 : Résultats et Discussions	
I. Introduction	75
II. Diffraction des Rayons X	76
III. Rutherford back scattering	85
IV. Etude par microscopie électronique à balayage	97
V. Spectroscopie Auger	101
VI. Analyse par MET	103
Conclusion générale	108
Bibliographie	109

Introduction générale

Introduction

Les matériaux ont de tout temps définis le niveau de développement de notre civilisation, ils jouent un rôle déterminant et critique dans toutes les mutations technologiques. Aussi, ils évoluent de nos jours beaucoup plus vite qu'à tout autre moment de leur histoire. Les pays industrialisés considèrent le développement des matériaux nouveaux ou meilleurs comme une technologie stratégique et porteuse ; le développement des matériaux nouveaux suppose de modifier localement quelques propriétés, la miniaturisation revient à multiplier le nombre de surfaces.

Lorsque le français Alphonse Bertillon (1853-1914) découvre que les empreintes digitales permettent d'identifier chaque être humain, il ouvre un chapitre fondamental de l'analyse topographique des surfaces. Avec le développement des moyens d'analyse et l'apport de l'informatique, les techniques se sont constamment améliorées, et plus nous regardons de près, plus la surface nous semble grossière. Les études de caractérisation/élaboration et de fiabilité sont liées à la réduction constante des dimensions des dispositifs, et les exigences accrues de l'industrie électrique demandent une réduction d'échelle continue de la taille des composants de base. Il y a de nombreuses années que les praticiens de la microélectronique tendent à réduire drastiquement l'épaisseur des couches constructrices des composants, afin d'atteindre des niveaux d'intégration plus en plus poussés, tout en augmentant les performances de ces produits. Dans le cadre de recherche de composants électroniques toujours plus rapides, l'industrie s'intéresse à la substitution de l'aluminium par le cuivre pour la métallisation des circuits (Ultra Large Scale Integrated Chips), en raison de sa meilleure conductivité électrique et sa plus faible sensibilité à l'électromigration [1].

Depuis un passé récent, on assiste à un fort regain d'intérêt pour le développement de procédés d'élaboration de films minces permettant des avancées technologiques spectaculaires. Les applications des couches minces avec des interfaces lisses sont multiples : microélectronique, dispositifs optoélectroniques, magnétiques, biotechnologiques, ... Les couches minces servent aussi à la réalisation de dispositifs techniques très employés telles les têtes de lecture des disques durs (couches magnétiques) de nos ordinateurs, mais aussi les têtes d'impression de nos imprimantes et bien entendu les cellules solaires.

Dans nombreuses applications industrielles, la morphologie de la surface joue un rôle important sur les propriétés fonctionnelles, et il est nécessaire de connaître les concepts

physiques ou physico-chimiques qui permettent de la décrire, le caractériser et le comprendre. Pendant longtemps, des années 1970 à 1990, les traitements de surfaces par dépôt physique ont été en grande partie limités aux technologies avancées : espace, aéronautique, nucléaire et électronique. Ceci est due au fait qu'ils sont contrôlés par de très nombreux paramètres, jusqu'à une soixante, ce qui n'était pas incompatible avec culture des technologies avancées mais plus délicat dans les industries chimiques, mécaniques, minières, Cependant, grâce aux progrès scientifiques en technologie et modélisation, ces procédés ont été de mieux en mieux connus et sont passés d'un art à une science.

Il est parfaitement clair que, durant les trente dernières années, les volumes des matériels électroniques ont été réduits à fonction constante, dans des rapports très importants, grâce à l'introduction des semiconducteurs à grande intégration. L'évolution extrêmement rapide des techniques d'intégration des puces électroniques a reporté à l'intérieur des puces toute la complexité des circuits. La majorité des interconnexions sont réalisées par plusieurs couches métalliques. Les longueurs de ces liaisons deviennent ainsi beaucoup plus faibles, autorisant des vitesses de fonctionnement plus élevées. Les techniques d'assemblages et de fabrication continuent à écouler, et le montage des composants en surface (CMS), à se répandre.

Les couches métalliques jouent un rôle très important dans tous les domaines de la technologie moderne, et plus particulièrement en microélectronique. Dès le début du développement des composants semi-conducteurs intégrés, les technologies couches minces se sont révélées d'un intérêt fondamental pour assurer les interconnexions entre éléments distants d'une même puce, pour communiquer avec l'extérieur et pour recevoir l'énergie nécessaire à leur fonctionnement, donc les interconnexions jouent un rôle essentiel dans la détermination de la performance du système. Pour cela trois matériaux ont été principalement utilisés. En premier lieu, l'aluminium qui est facile à déposer par évaporation thermique, bon conducteur de l'électricité, facile à interconnecter par soudure à ultra- sons et d'un coût modique. Malgré les avantages offerts par sa faible résistivité, l'aluminium présente cependant quelques inconvénients ; médiocre stabilité chimique et bas point de fusion. L'interdiffusion de l'aluminium avec le silicium conduit à la détérioration des dispositifs et limite l'utilisation de ce dernier dans le procédé de fabrication et d'intégration à grande échelle VLSI [2]. L'or qui présente l'avantage d'une meilleure conductibilité et aucun risque d'oxydation va être employé, mais plus fréquemment pour assurer les interconnexions entre éléments discrets en technologie hybride. Depuis quelque temps , on a commencé à exploiter

les couches de cuivre comme matériau d'interconnexion ,car il présente l'avantage d'avoir la plus faible résistivité , ce qui révèle important dans les dispositifs ultra miniaturisés fonctionnant à des fréquences très élevées tels les microprocesseurs au delà de 1GHz [3] .

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'interaction à l'état solide entre les films minces de cuivre et d'antimoine, l'interdiffusion, la cinétique de formation,et aussi à l'effet de vieillissement de ce système binaire (Cu/Sb).

Le choix de ces matériaux est justifié par leur large utilisation en microélectronique. En effet, le cuivre ayant une conductivité électrique arrive deuxième derrière celle de l'argent est utilisé comme conducteur, l'antimoine est utilisé pour le dopage des semi-conducteurs et la fabrication des composés semi-conducteurs du type $\text{AIII}B\text{V}$ [4]. En conséquence, dans les dispositifs on rencontre plusieurs points de contact de ces éléments.

Actuellement, l'industrie des cosmétiques s'intéresse toujours à la rugosité de la peau , non pour les empreintes mais enfin de démontrer l'efficacité de produits tels que les crèmes antirides (anti-vieillessement), par analogie , les performances électroniques des contacts décroissent très vite dès que leurs zones actives sont corrodées, puisque la plupart des produits de corrosion sont isolants, et que leur volume est plus important que le volume des parties métalliques qui les ont créés,et par conséquent l'étude et la compréhension des mécanismes de l'effet de vieillissement conduit à une meilleure résolution à ce problème.

La thèse est composée de quatre chapitres : le premier est consacré aux notions générales sur la nucléation , l'interdiffusion ,les propriétés physico-chimiques du système étudié, aussi à l'effet de vieillissement , qui sont des éléments théoriques de base indispensables à la compréhension du sujet .

Le deuxième chapitre est réservé aux différentes méthodes expérimentales d'élaboration des couches minces et de caractérisation utilisées dans notre travail avec les principes physiques et les conditions expérimentales dans lesquelles l'étude a été menée.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les différentes techniques expérimentales que nous avons utilisées au cours de ce travail.

Le dernier chapitre représente les résultats obtenus sur les réactions dans les systèmes précédent avec leurs interprétations.

Chapitre I

1- Introduction

Depuis une quarantaine d'années, l'électronique a connu un essor important dans de nombreux domaines, tels que l'informatique, le secteur médical, la domotique ou encore l'automobile. Par exemple, les développements électroniques dans ce dernier domaine ont permis d'augmenter la fiabilité et le confort des véhicules (systèmes de freinage par A.B.S. ou airbags, navigation par satellites, fonctions d'aide à la conduite, ...). Cependant, la principale raison de cet essor est l'explosion des télécommunications (communication par satellites, téléphonie mobile, ...) dans le monde, tant dans le domaine militaire que civil. Face à une demande très forte dans ce dernier secteur, de plus en plus de services sont accessibles à un grand nombre de personnes. Cela a pour conséquence une adaptation perpétuelle des systèmes électroniques à une intégration très forte des composants, et à une montée en fréquence causée, notamment, par l'encombrement croissant des bandes allouées et l'augmentation importante du débit nécessaire. Ces évolutions devant intervenir à moindre coût, des critères de plus en plus sévères est donc imposés à toutes les fonctions classiques de l'électronique telles que les fonctions de filtrage par exemple. Ainsi, de nouvelles solutions sont à envisager, et parmi elles, la recherche de nouveaux matériaux est une des plus prometteuses. A la base de toutes les fonctions électroniques, les métaux offrent un large domaine d'investigations et font naître de nouvelles technologies. Plus particulièrement, les matériaux céramiques permettent de nombreuses applications grâce à leurs propriétés intrinsèques mécaniques et électriques.

2- Propriétés physico-chimiques :

2.1- Antimoine (Sb) :

Découvert en 1450. Il est généralement trouvé sous l'une des deux formes l'antimoine est un élément relativement stables. C'est un conducteur électrique et thermique médiocre. L'antimoine de haute pureté est utilisé dans l'industrie semi-conducteurs et en alliage pour durcir d'autres métaux.

2.2- Cuivre :

Connu des civilisations anciennes. C'est un métal de couleur rougeâtre malléable et ductile. Il s'altère dans l'air en donnant la couleur caractéristique vert patine. Le cuivre est aussi à la base de nombreux alliages importants et a toujours été utilisé pour frapper la monnaie, tout comme l'argent et l'or, mais le cuivre étant plus commun, il est moins précieux. C'est l'un des premiers métaux que l'homme n'ait jamais travaillé.

2.3- Alliages de cuivre :

Les inclusions présentes dans le cuivre exercent une forte influence sur ses propriétés. D'après leurs interactions avec le cuivre, ces inclusions peuvent être rangées dans l'ordre suivant :

1- Celles qui forment des solutions solides : Ni, Zn, Sb, Sn, Al, Fe, ... etc.

Ces inclusions améliorent la résistance, mais altèrent brusquement les conductibilités électrique et thermique. C'est pourquoi les conducteurs de courant se font en cuivre. De plus, l'antimoine rend difficile la déformation à chaud.

2- Les inclusions de plomb, de bismuth, etc., sont pratiquement insolubles dans le cuivre et forment avec lui des eutectiques facilement fusibles, qui précipite aux joints de grains, rendent plus difficile le corroyage.

3- Les inclusions d'oxygène et de soufre forment avec le cuivre des combinaisons fragiles Cu_2O et Cu_2S . Le soufre améliore l'usinabilité, l'oxygène forme avec le cuivre un protoxyde et provoque la fragilisation par l'hydrogène.

On distingue deux groupes essentiels des alliages de cuivre :

1- Laitons composés de cuivre et de zinc.

2- Bronzes composées de cuivre et d'autres éléments, parmi lesquels peut être également le zinc, mais combiné à d'autres éléments.

2.4- Diagramme de phases Cu- Sb :

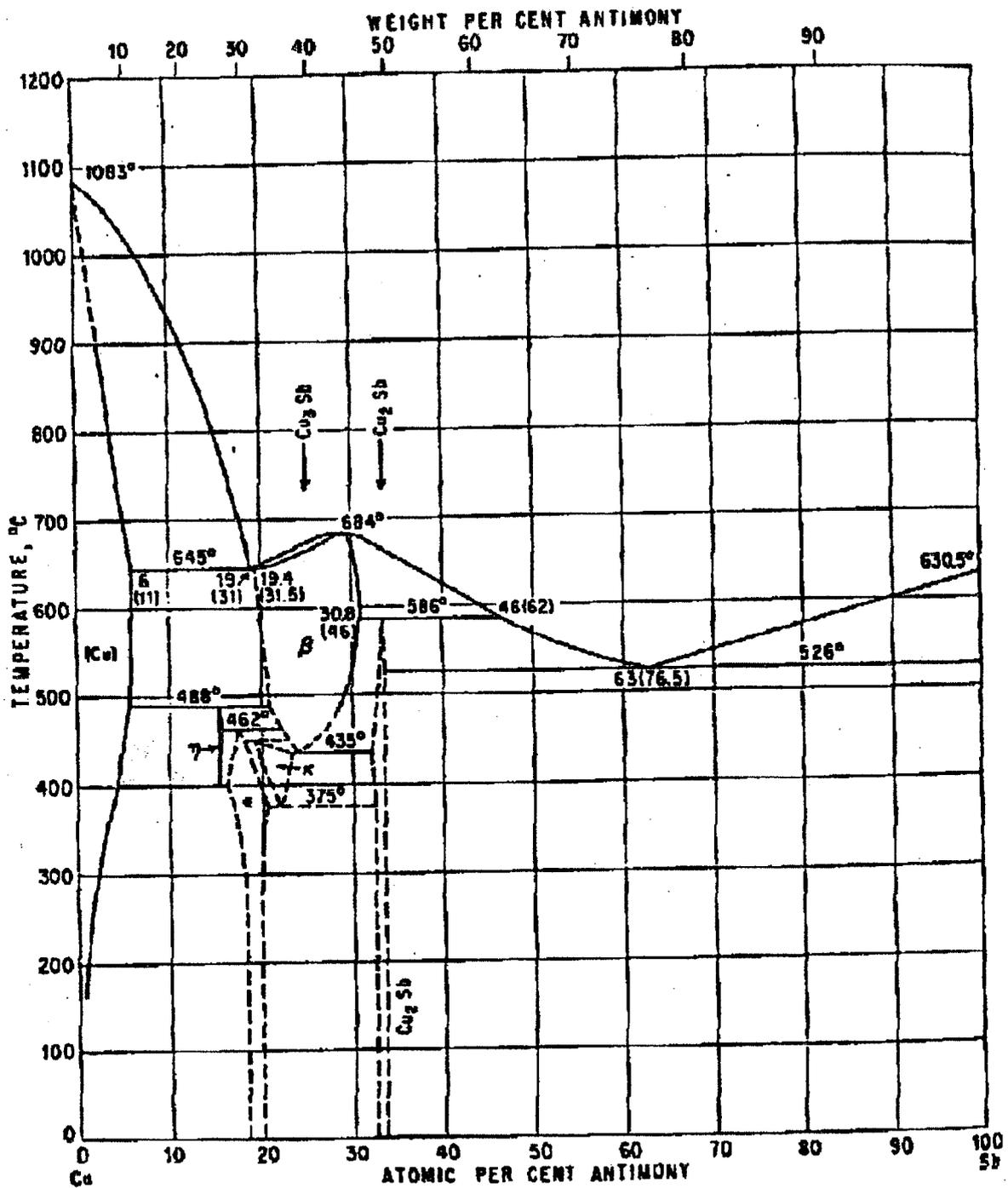


Fig1.1 Diagramme de phase Cu - Sb

Les matériaux purs ont souvent des propriétés très limitées. Ainsi, la plupart des matériaux utilisés en technologie sont des mélanges de nature différente, par conséquent, il est très important d'identifier les diagrammes d'équilibre de phases qui nous ont permis de déterminer, en fonction de la température, le nombre, la composition et le volume relatif des

phases dans les conditions d'équilibre. Le diagramme d'équilibre du système Cu – Sb (Fig.1.1) montre l'existence des phases suivantes ; Cu_2Sb , Cu_3Sb , Cu_9Sb_2 , $\text{Cu}_{11}\text{Sb}_3$, $\text{Cu}_{3,3}\text{Sb}$ et $\text{Cu}_{70}\text{Sb}_{20}$ [5]. Les différentes propriétés physicochimiques du système Cu – Sb sont représentées dans le tableau 1.1.

	Antimoine (Sb)		Cuivre (Cu)	
Numéro atomique	51		29	
Rayon atomique Goldschmidt (Å)	1.61		1.28	
Structure de cristal	Rhombohédrale		FCC	
Structure électronique	[Kr] 4d ¹⁰ 5S ² 5P ³		[Ar] 3d ¹⁰ 4S ¹	
Potentiel d'ionisation	No	eV	No	eV
	1	8.64	1	7.73
	2	16.53	2	20.29
	3	25.3	3	36.8
	4	44.2	4	55.2
	5	56.0	5	79.9
	6	108	6	103
Densité à 20°C (g.cm ⁻³)	6.68		8.96	
Point de fusion(°C)	630.7		1083	
Résistivité à 20 °C(μOhm.cm)	40.1		1.69	
Chaleur latente d'évaporation(Jg ⁻¹)	1370		4796	
Chaleur latente de fusion (Jg ⁻¹)	163		205	
Chaleur spécifique à 25 °C (JK ⁻¹ kg ⁻¹)	205		385	
Conductivité thermique à 0-100 °C (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	24.4		401	
Point d'ébullition(°C)	1750		2567	
Coefficient de Poisson	0.25-0.33		/	

Tableau 1.1 : caractéristiques physicochimiques du système Cu – Sb.

3- Interdiffusion dans les couches Cu- Sb :

3.1- introduction :

L'interdiffusion est la réaction à l'état solide dans les films minces présentant également un certain nombre de particularités par rapport aux corps massifs. Elle joue un rôle fondamental dans plusieurs processus déterminants la structure et les propriétés des matériaux : la cristallisation, les transformations des phases, le vieillissement, ... etc.

L'interdiffusion dans les couches minces se produisent généralement à des températures relativement basses [6].

En applique le plus souvent, à l'étude de l'interdiffusion dans les couches minces, la théorie de Whipple, qui permet la séparation entre la diffusion en volume et la diffusion par les joints de grains [7].

3.2- Diffusion en volume (c- a- d : dans le sens perpendiculaire à la surface libre des échantillons)

En présence d'un gradient de concentration ($\bar{\nabla}C$), il s'établit un flux de particules dans le sens descendant de gradient décrit par la première loi de Fick :

$$\vec{J} = -D\bar{\nabla}C \quad (1.1)$$

Où D est appelé coefficient de diffusion (diffusivité).

Cette équation est utilisée seulement en régime permanent, et lorsque le flux en chaque point varie avec le temps, la première loi doit être complété par une équation de bilan pour des espèces conservatives, c'est l'équation de continuité :

$$\vec{J} = -\frac{dC}{dt} \quad (1.2)$$

La solution de ce système, donnée par Whipple se simplifie dans le cas limite où $D_j \gg D_v$:

$$C(z,t) = \frac{1}{2}C_0 \left[\operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2}\sqrt{D_v t}\right) + \frac{\operatorname{erfc}\left(x - \left(\frac{\delta}{2}\right)\sqrt{D_v t}\right)}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{z}{2}\sqrt{D_v t}\right) \right] = \frac{1}{2}C_0(C_I + C_{II}) \quad (1.3)$$

C_I la concentration due à la diffusion en volume à partir de la surface et C_{II} la concentration due à la diffusion en volume à partir des joints de grains. La concentration initiale C_0 est divisée par 2 ($\frac{C_0}{2}$) car la profondeur z est comptée à partir de l'interface.

L'expression (1.3) montre que la diffusion en volume à partir de l'interface domine dans la région près de celle-ci (faibles pénétrations $z \rightarrow 0$), cependant la diffusion par les joints de grains devient plus importante : la dérivée de $\left(\frac{C_I}{C_{II}}\right)$ par rapport à z :

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{C_I}{C_{II}}\right)}{\partial z}\right) = -\frac{1}{2}\sqrt{\pi D_v t} \exp\left(-\frac{z^2}{4D_v t}\right) \quad (1.4)$$

Est une gaussienne. La pente P à l'interface est directement lié au coefficient de diffusion D_v par :

$$P = \left(\frac{\partial\left(\frac{C_I}{C_{II}}\right)}{\partial z}\right)_{z=z_0} = -\frac{1}{2}\sqrt{\pi D_v t} \quad (1.5)$$

En utilisant deux pentes P_0 et P , correspondant respectivement à deux temps de recuit de diffusion différents $t=0$ et $t \neq 0$, on peut déterminer le coefficient de diffusion D_v :

$$4\pi D_v t = P^2 - P_0^2 \quad (1.6)$$

Les pentes P sont déterminée à partir des graphes représentatifs de $\ln C = f(z)$ pour divers temps et température de recuit de diffusion, la pente P_0 est déterminée à partir de la courbe en $\ln C = f(z, t = 0)$ et sans traitement thermique.

La comparaison des constantes de diffusion obtenues sur les couches minces Cu- Sb avec celles obtenus sur les échantillons massifs , montre que les valeurs des coefficients de diffusion dans le premier cas sont 10^3 - 10^4 plus élevées que celles dans les deuxième cas et l'énergie d'activation dans les couches minces est ~ 3 fois plus faible que dans les couches massifs [8], et les écarts importants observées dans le paramètre de diffusion sont dus aux particularités structurales des couches minces ; plusieurs facteurs peuvent contribuer à l'accélération des processus de diffusion (joints de grains, surfaces libres, défauts de densité assez élevée...).

3.3- Diffusion par les joints de grains :

Le traitement classique est fondée sur le modèle de Fisher [9]. Il assimile le joint à une tranche d'épaisseur δ parallèle au plan (y, z) , avec un coefficient de diffusion $D_j \gg D_v$ (Figure.1.2).

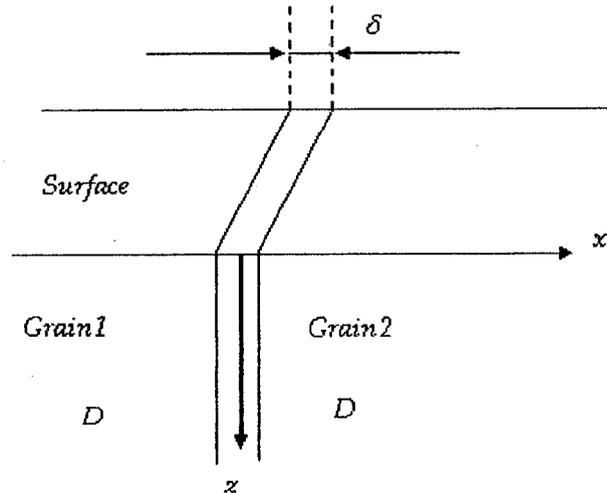


Fig.1.2 Schéma du joint de grains modèle de Fisher

Le problème est bidimensionnel et l'équation de diffusion s'écrit alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial G_v}{\partial t} = D_v \nabla^2 C_0 \quad |x| > \frac{\delta}{2} \\ \frac{\partial C_j}{\partial t} = (D_j \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2}) + \left[\frac{D_v}{\frac{\delta}{2}} \left(\frac{\partial C_v}{\partial x} \right) \right]_{\pm \frac{\delta}{2}} \quad |x| < \frac{\delta}{2} \end{array} \right. \quad (1.7)$$

Puisque la longueur de diffusion est très petite devant le diamètre (taille) moyen des grains, ce qui permet de ne considérer qu'une seule tranche entre les deux milieux semi-infinis perpendiculaire à la surface.

Une solution approchée de ce système d'équations avait été calculé par Fisher [10] :

$$C_F = C_0 \exp \left\{ \frac{\left(\frac{-4D_v}{\delta} \right)^{\frac{1}{4}}}{\delta D_j} \right\} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_v t}} \right) \quad (1.8)$$

Pour le traitement des données expérimentales, le calcul de δD_j se fait à partir de la formule :

$$\frac{D_v}{\delta D_j} = \pi \sqrt{D_v t} \left(\frac{t g^2 \alpha_c}{2(\ln C)^2} \right) \quad (1.9)$$

En traçant graphiquement les variations de $(\ln C)$ avec la profondeur z , on obtient alors une droite, dont la pente (tangente) figure dans l'expression précédente.

Des solutions exactes ont été ensuite trouvées par Whipple [11] pour la condition de concentration superficielle constante, par Suzwoka [12] pour le dépôt mince, ainsi que par d'autres chercheurs pour diverses formes de joints de grains.

La solution de Whipple [13] est donnée par l'expression suivante :

$$C_w = C_0 \left[\operatorname{erfc}\left(\frac{\eta}{2}\right) + \frac{\eta}{2\sqrt{\pi}} \int_1^{\Delta'} \exp\left(-\frac{\eta^2}{4\sigma_0}\right) \operatorname{erfc}\left[\sqrt{\frac{\Delta'-1}{\Delta'-\sigma_0}} \left(\frac{\xi}{2} + \frac{\sigma_0-1}{2\beta}\right) \frac{d\sigma_0}{\sigma_0^{\frac{3}{2}}}\right] \right] \quad (1.10)$$

$$\text{Avec : } \eta = \frac{z}{\sqrt{D_v t}}, \quad \xi = \frac{x - \delta}{\sqrt{D_v t}}, \quad \Delta' = \frac{D_j}{D_v}, \quad \beta = \frac{\delta}{2} \left(\frac{\Delta'-1}{\sqrt{D_v t}} \right)$$

La solution de Suzwoka est pour le dépôt mince est :

$$C_s = \left(\frac{Q_0}{\sqrt{\pi D_v t}} \left[\exp\left(-\frac{\eta^2}{4}\right) \right] + \frac{1}{4} \int_1^{\Delta'} \left(\frac{\eta^2}{\sigma_0} - 2 \right) \exp\left(-\frac{\eta^2}{4\sigma_0}\right) \operatorname{erfc}\left[\sqrt{\frac{\Delta'-1}{\sigma-\sigma_0}} \left(\frac{\xi}{2} + \frac{\sigma_0-1}{2\beta} \right) \right] \frac{d\sigma_0}{\sigma_0^{\frac{3}{2}}} \right) \quad (1.11)$$

Les joints concernés par la diffusion sont supposés perpendiculaires à la surface.

En dérivant $\eta\beta^{\frac{1}{2}}$ par rapport à z on trouve :

$$\delta D_j = \sqrt{\frac{4D_v}{t}} \left[\frac{\partial \eta\beta^{\frac{1}{2}}}{\partial z} \right]^2 \quad (1.12)$$

On en déduit :

$$\delta D_j = \left\{ \left(-\frac{\partial \ln(\bar{C})}{\partial z^{\frac{5}{6}}} \right)^{\frac{5}{3}} \sqrt{4D_v t} \left(-\frac{\partial \ln(C)}{\partial (\eta\beta^{\frac{1}{2}})} \right)^{\frac{6}{5}} \right\}^{\frac{5}{3}} = 0,66 \sqrt{4D_v t} \left(-\frac{\partial \ln(\bar{C})}{\partial z^{\frac{5}{6}}} \right)^{\frac{5}{3}} \quad (1.13)$$

Les coefficients de diffusion par les joints de grains sont déterminées à l'aide de la relation précédente, d'après le Claire [14], pour appliquer cette équation il faut que $(\beta > 10)$

Déterminant le terme $\left(\frac{\partial \ln(\bar{C})}{\partial z^{\frac{6}{5}}}\right)^{-\frac{5}{3}}$ expérimentalement et la connaissance de D_v et t , on peut en déduire la valeur du coefficient de diffusion par les joints de grains D_j .

Pour déterminer le facteur $\left(\frac{\partial \ln(\bar{C})}{\partial z^{\frac{6}{5}}}\right)^{-\frac{5}{3}}$, on représente les variations de $\ln C$ en fonction de $z^{\frac{6}{5}}$ pour divers temps et températures de recuits. Pour les couches minces, les valeurs des coefficients de diffusion par les joints de grains dépassent de $10^3 - 10^9$ celles des coefficients de diffusion dans le volume [15], ce qui indique la rapidité et la prédominance de la diffusion par les joints de grains dans les lames minces.

$$\bar{C}(z, t) = C_0 \left(\operatorname{erfc} \frac{\eta}{2} + 2\eta(\sqrt{\pi} \lambda) \right) \quad (1.14)$$

Avec \bar{C} concentration moyenne dans une section dz d'aire unité à la profondeur z et avec les variables réduites :

$$\eta = \frac{z}{\sqrt{D_v t}}, \text{ et } \lambda = \left(\frac{\frac{L}{2}}{\sqrt{D_v t}} \right) \quad (1.15)$$

4- Nucléation des couches minces :

4.1- Introduction :

Le contrôle de la croissance cristalline est un enjeu technologique de plus en plus important depuis une vingtaine d'années. La conception de nouveaux matériaux pour la technologie, la biologie, le développement de la microélectronique sont autant de raisons de s'intéresser à ce phénomène. Si les techniques de dépôt des couches minces sont de mieux en mieux maîtrisées, il reste cependant à comprendre les mécanismes de diffusion des atomes en surfaces, paramètre clé de la croissance cristalline.

Lorsque le dépôt et le substrat sont de même nature, ces désaccords disparaissent d'eux-mêmes et la qualité des films obtenus dépend uniquement de la vitesse de déposition des

atomes incidents et la température du substrat. En effet, ce dernier est soumis à un flux des atomes incidents lesquels peuvent, une fois déposés sur la surface, se déplacer ; un atome incident arrive sur une surface métallique au site I lorsqu'un deuxième atome incident arrive au même endroit, il ne pourra occuper le site I que si le premier a eu le temps de migrer sur la surface, sinon il en résulte une croissance tridimensionnelle.

Un faible flux et une température du substrat élevée favorisent en général une croissance bien ordonnée et, dans le cas idéal, une croissance couche atomique par couche atomique ; au contraire, une température basse entraîne en principe, la construction d'une surface rugueuse [16].

4.2- Nucléation tridimensionnelle

4.2.1- Introduction :

Le transport de molécules d'une phase A dans une phase B à potentiel chimique inférieur est favorable thermodynamiquement parce que lié à un gain d'énergie libre $(-\Delta\mu)$ par molécule, où $(\Delta\mu)$ est la sursaturation généralisé. Quand la phase B n'existe pas, il faut la créer sous forme d'un germe. Formellement, on peut attribuer l'effet de taille sur le potentiel chimique d'une molécule du germe à la nécessité de former et de développer une surface germe - milieu, dont l'énergie libre apporte une contribution positive à la variation de l'enthalpie libre du système.

Pour un germe de i molécule, on a :

$$\Delta G(i) = \Phi(i) - \Delta\mu_i \quad (1.16)$$

Où Φ est l'énergie libre totale de surface, comprenant également les interfaces avec un support éventuel.

4.2.2- Nucléation homogène :

Pour une nucléation en milieu homogène, et si le germe croît d'une façon homothétique (en conservant sa forme), l'énergie libre totale de surface peut s'écrire :

$$\Phi(i) = \Omega_j i^{\frac{2}{3}} \gamma_j \quad (1.17)$$

Où le coefficient Ω_j contient (en accord avec le théorème de Wulff) un facteur de forme conjugué à la tension de surface de la j -ième face. On obtient alors :

$$\Delta G(i) = \Omega_j i^{\frac{2}{3}} \gamma_j - \Delta\mu_i \quad (1.18)$$

Cette fonction possède un maximum pour :

$$i^* = \left(\frac{2 \Omega_j \gamma_j}{3 \Delta\mu} \right)^3 \quad (1.19)$$

La variation de l'enthalpie libre (liée à la formation du germe) est positive jusqu'à une taille critique i^* . Une fois elle est dépassée, la condensation de nouvelles molécules sur le germe continue d'une façon spontanée.

Si on remplace (1.19) en (1.18), on obtient :

$$\Delta G(i) = \Delta G^* \left(3 \left(\frac{i}{i^*} \right)^{\frac{2}{3}} - 2 \left(\frac{i}{i^*} \right) \right) = \Delta G^* K(i) \quad (1.20)$$

La fonction $K(i)$ a sa valeur maximale ($K(i) = 1$) pour ($i = i^*$, taille à laquelle $\Delta G(i)$ est égale à :

$$\Delta G(i) = \Delta G^* = \frac{1}{3} \Omega_j (i^*)^{\frac{2}{3}} \gamma_j = \frac{1}{3} \Phi^* = \frac{4}{27} \left(\frac{(\Omega_j \gamma_j)^3}{(\Delta\mu)^2} \right) \quad (1.21)$$

Et par conséquent la hauteur de la barrière énergétique qu'il faut franchir, pour que le germe puisse, croître de manière spontanée et irréversible, représente le tiers de son énergie libre totale de surface.

La plus basse des barrières énergétiques ΔG^* , pour une taille donnée i^* du germe critique, est celle qui correspond à la forme d'équilibre.

4.2.3- Nucléation classique sur un support étranger :

La variation de l'énergie de surface Φ lors de la formation d'un germe sur un support étranger inclut la disparition d'une aire libre du support et l'apparition d'une interface germe-support de la même aire.

La forme d'équilibre du germe est donnée par [17] :

$$\frac{\Delta G_{\text{sup}}^*}{\Delta G^*} = \frac{V_{\text{sup}}^*}{V} \quad (1.22)$$

Où ΔG^* et ΔG_{sup}^* , d'une part et V^* et V_{sup}^* , d'autre part sont respectivement les énergies d'activation et les volumes des germes critiques, dans la phase homogène et sur le support à la même sursaturation $\Delta\mu$.

4.2.4- Epitaxie par nucléation tridimensionnelle :

Comme la tension de surface, la tension d'interface entre deux phases condensée est égale au travail qu'il faut dépenser pour créer une unité d'aire d'interface. Si l'on désigne par γ_A et γ_B les tensions de surface des deux phases A et B, la tension d'interface γ_{AB} est définie par l'équation de Dupré [18] comme étant égale à :

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \beta_{AB} \quad (1.23)$$

Cela signifie que, pour créer une unité d'interface AB, il faut d'abord créer une unité d'aire d'interface libre de chacune des phases A et B, avant de les joindre en gagnant le travail β_{AB} . Ce dernier appelé énergie d'adhésion.

L'énergie d'adhésion β entre deux phases tridimensionnelles étant fonction de la nature des forces, mais également de l'orientation naturelle du couple dépôt – substrat, il est clair qu'il doit exister une orientation particulière pour chaque couple, dans laquelle β est maximale.

La formation de germes se fera de préférence dans l'orientation à énergie d'activation minimale, c'est à –dire à adhésion maximale. On dit alors que le dépôt est en épitaxie avec le substrat.

4.3- Nucléation bidimensionnelle :

4.3.1- Généralités :

Lorsque la barrière énergétique de la nucléation tridimensionnelle s'annule, des couches bidimensionnelles successives deviennent stables à la sous- saturation, leur nombre croissant au fur et à mesure que l'on approche la saturation [19].

Les germes précédant la croissance d'une couche bidimensionnelle ont la même dimensionnalité et la barrière énergétique pour leur formation est due à la création d'une lisière libre, tout comme la formation du germe tridimensionnel est lié à la création d'une surface.

La variation de l'enthalpie libre du système s'écrit alors

$$\Delta G_{2D}(i) = \Omega_{2D} \eta \frac{1}{i^2} - (\Delta\mu - \Delta\mu^*)i \quad (1.24)$$

Avec η énergie libre de lisière par unité de longueur, Ω_{2D} facteur de forme (la phase 2 D ayant été supposée isotopique).

L'énergie libre de lisière est le travail qu'il faut dépenser pour créer une unité de lisière, est la force motrice de la formation du germe représente la sursaturation.

Les germes bidimensionnels se forment à la sursaturation $(\Delta\mu - \Delta\mu^*) > 0$ par rapport à l'état d'équilibre de la phase bidimensionnelle.

La valeur maximale de $\Delta G_{2D}(i)$ est égale à :

$$\Delta G_{2D}^* = \frac{1}{2} \Omega_{2D} (i^*)^{\frac{1}{2}} \quad \eta = \frac{1}{2} \Phi_{2D} = \frac{1}{4} \left(\frac{(\Omega_{2D} \eta)^2}{\Delta\mu - \Delta\mu^*} \right) \quad (1.25)$$

4.3.2- Epitaxie par nucléation bidimensionnelle :

Quand un seul plan réticulaire du réseau tridimensionnel de la substance du dépôt se trouve en bon accord structurel avec le support étranger, la nucléation de couches successives bidimensionnelles de cette orientation peut être prédominante, indépendamment des conditions (sursaturation, température), comme dans le cas d'épitaxie par nucléation tridimensionnelle.

Si d'autres plans réticulaires ont des énergies d'interactions avec le support peut différentes ou si plusieurs orientation d'un même plan réticulaire sur le même substrat sont énergétiquement voisines, des inversions des priorités de nucléation en fonction de la sursaturation sont possibles.

A une saturation $\Delta\mu$ donnée, les paramètres qui gouvernent la valeur ΔG_{2D}^* sont l'énergie de lisière et la sous saturation $(\Delta\mu^*)$ de la marche.

Les valeurs relatives du travail ΔG_{2D}^* pour deux couples distincts η et $(\Delta\mu^*)$, dépendent, évidemment de l'importance de la sous- saturation $\Delta\mu$. à faible $\Delta\mu$, à l'orientation pour laquelle $(\Delta\mu^*)$ est plus bas (celle qui adhère mieux aux support), l'énergie d'activation de nucléation ΔG_{2D} est plus faible. Par contre à des sous -saturation élevée, c'est l'énergie de lisière qui détermine la valeur ΔG_{2D}^* et par conséquent, l'orientation préférentielle des couches formées [20].

Il en ressort donc que le changement d'épitaixie avec la sursaturation est la signature d'une nucléation bidimensionnelle.

4.4- Mécanisme de Stranski -Krastanov :

La nucléation des couches monomoléculaires successives ne peut donner lieu à un dépôt d'épaisseur infinie que dans des cas relativement rares correspondant à un accord structurel quasi parfait du couple dépôt substrat. Dans ce cas, la nucléation est bidimensionnelle aussi longtemps que des couches de la même dimensionnalité sont stables à la sous saturation. La condensation se poursuit alors par une nucléation de phases tridimensionnelles sur le substrat préalablement recouvert de quelques couches bidimensionnelles.

Ce mécanisme, proposé par Stranski et Krastanov [21] pour les dépôts de substances ioniques, est rencontré souvent quand le dépôt a une structure tridimensionnelle différente de celle d'un support tout en ayant pris-avis de lui une affinité particulièrement bonne. Un cas assez répandu concerne les dépôts des métaux cubiques centrés sur faces (111) des métaux C.F.C ou même sur des substrats amorphes [22]. La formation des couches bidimensionnelles à symétrie hexagonale peut être alors avantagée par la structure du substrat de la même symétrie, par le fait que ces couches la sont les plus compactes et de loin les plus stables des structures bidimensionnelles possible d'un corps monoatomique. La formation de phases tridimensionnelles par-dessus les quelques couches bidimensionnelles, à la suite de la rupture structurale et énergétique entre ces deux types de dépôts, s'avère donc inévitable.

4.5- Nucléation non classique :

4.5.1-Cinétique :

Dans nombreux cas d'élaboration de couches minces par dépôt sous vide, la vapeur d'une substance peu volatile (par exemple un métal) issue d'une source très chaude (une nacelle de métal réfractaire chauffée par effet Joule ou une cellule de Knudsen) rencontre la surface du support maintenue à une température ambiante. Dans ces conditions, la sursaturation réalisée dans la couche d'adsorption précédant la nucléation peut être énorme. Si la vapeur échange très rapidement son énergie cinétique avec le support, ce qui est généralement le cas, la sursaturation qui règne dans la couche d'adsorption est égale à :

$$\Delta\mu = K_B T_s \ln\left(\frac{n}{n_0}\right) \quad (1.26)$$

Où n est la concentration de la couche d'adsorption sous le flux de vapeurs, n_0 est la concentration d'équilibre à la température T_s du support et à la pression de vapeur saturante à cette même température.

Si la taille du germe critique donnée par une équation du type (1.25), est largement inférieur à un atome, chaque rencontre efficace de deux atomes du métal sur la surface du support résulte un germe sur-critique qui croît d'une façon irréversible [23].

En traversant à sursaturation constante $\Delta\mu_c$ la zone de métastabilité, la couche ne reste plus homogène et l'augmentation de son degré de recouvrement se fait par la formation d'îlots de la phase condensée, c'est la nucléation bidimensionnelle.

La suppression de la barrière énergétique de nucléation, qui est caractéristiques de la condensation spinodale, existe dans tous les cas de nucléation.

4.5.2-Épitaxie par mouvement des germes sur le support :

Dans le mécanisme de nucléation non classique, le support ne joue pas d'autre rôle que celui de lieu de rencontre des atomes en provenance de la vapeur. Il ne faut pas donc s'attendre à une épitaxie quelconque au moment de la nucléation, par contre la faible liaison entre les germes et le support, qui est la cause de l'absence d'épitaxie fait que les particules formées, de dimensions allant jusqu'à quelques nanomètres roulent facilement sur la surface [24]. Lors cette migration, elles s'agrandissent par coalescence et peuvent se trouver dans une position énergétiquement favorable dans laquelle elles finissent par s'immobiliser [25]. L'épitaxie ainsi observée peut être fonction de la température du support.

4.6- Cinétique de la nucléation :

Comme tout processus qui nécessite le franchissement d'une barrière énergétique, la nucléation suit une loi cinétique du type :

$$J = B \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{K_B T}\right) \quad (1.27)$$

Où J est la fréquence de formation de germes par unité de volume ou surface.

Selon qu'il s'agit de nucléation homogène ou sur substrat. Le terme B contient les fréquences de collision entre un germe critique et les molécules de la phase ambiante, tandis que le terme exponentiel est proportionnel à la concentration des germes critiques.

En accord avec les équations (1.26 et 1.27), les fréquences de nucléation (3D et 2D) s'écrivent :

$$J_{3D} = B_{3D} \exp\left(-\frac{K_{3D}}{(\Delta\mu)^2}\right) \quad (1.28.a)$$

$$J_{2D} = B_{2D} \exp\left(-\frac{K_{2D}}{(\Delta\mu - \Delta\mu^*)}\right) \quad (1.28.b)$$

Les constantes K_{3D} et K_{2D} contiennent respectivement l'énergie libre de surface et l'énergie de lisère des germes tridimensionnels et bidimensionnels.

Dans les deux cas, la fréquence de germination est quasi zéro jusqu'à une sursaturation. Au delà de cette valeur de $\Delta\mu$, le terme pré-exponentiel l'emporte et J augmente brusquement. On dit que l'on a franchi le seuil de nucléation. Quand le terme exponentiel approche l'unité, J est proportionnel à B (fréquence de rencontre des germes critiques avec les molécules du milieu), on atteint le régime non classique.

5- Formation de l'interface :

Quand les atomes frappent la surface, ils cèdent de l'énergie à la surface et finalement se condense pour former une couche stable. Les noyaux vont croître pour former un film continu. Leur densité et leur mode de croissance déterminent la surface de contact interfacial. De plus, le mode de croissance va déterminer la morphologie des défauts dans la région interfaciale et le degré de diffusion et de réaction entre le dépôt et le substrat. L'interface entre le dépôt et le substrat détermine l'adhésion d'un dépôt atomistique. Pour améliorer l'adhésion, il est utile de former une couche intermédiaire susceptible de la réaction à la fois avec le substrat et le dépôt.

Au fur et à mesure que les atomes se développent, ils se rejoignent et la région interfaciale développe. De façon générale, les région interfaciales peuvent être classées comme suit [26] :

5.1- Interfaces mécaniques :

Blocage mécanique du matériau déposé sur la surface rugueuse du substrat. Les surfaces peuvent être délibérément rendues rugueuse ou poreuses. Donne généralement un film poreux en raison des effets de masquage géométrique au cours du dépôt.

5.2- Interfaces monocouche par monocouche (abruptes) :

Passage abrupt du substrat au film sur une épaisseur de l'ordre d'une séparation interatomique (2-5 Å). Pas de diffusion et pas de réaction chimique entre les adatoms et le substrat. (Constituants insolubles l'un dans l'autre). Dans ce type d'interface, les défauts et les contraintes sont généralement confinés dans des zones étroites.

5.3- Interfaces composées :

Elle a lieu lorsqu'il y a la formation d'un composé chimique entre le dépôt et le substrat. Couche intermédiaire de composition constante, d'une épaisseur de plusieurs fois le paramètre cristallin, créée par interaction chimique entre le film et le substrat (composé intermétalliques, oxydes, etc...). Souvent cassantes, contraintes générées par des disparités de paramètres cristallins. Parfois poreuse dans la région interfaciale.

5.4- Interfaces de diffusion :

Changement graduel de composition chimique des et des paramètres cristallins quand on traverse l'interface. Les changements graduels des propriétés physiques réduisent les contraintes thermiques et mécaniques. Ce mécanisme a lieu lorsque les matériaux de dépôt et le substrat sont solubles l'un dans l'autre avec une température t_d suffisamment grand pour permettre la diffusion. Grande importance des phénomènes de diffusion dans la formation du film et s'il y a des régions où le dépôt n'a pas nucléé, la diffusion permet de compenser (remplissage). Ce type d'interface se caractérise habituellement par une très bonne adhérence.

5.5- Interfaces de pseudo-diffusion :

Formées dans des situations énergétiques (bombardement ionique, co-déposition, implantation ionique, fusion et trempe) par des matériaux normalement insolubles l'un dans l'autre. Il y a généralement création de fortes concentrations de défauts ponctuels et contraintes qui exaltent la diffusion.

6- Effet des impuretés :

Les impuretés peuvent être soit une couche interfaciale entre les couches, des contaminations introduites lors du dépôt des films, ou bien d'autres types de contaminations provenant de sources extérieures tel que l'environnement du recuit [27]. Ces impuretés affectent surtout la cinétique de croissance et la nucléation des composées intermétalliques. Les propriétés électriques, la stabilité chimique des couches minces et la séquence de formation de phases sont directement liées à la présence des impuretés. Bien que toutes les impuretés ont une influence sur ces caractéristiques, la contamination par l'oxygène a le plus grand effet, aussi bien comme contaminant dans les films ou comme couche d'oxyde à l'interface et aux joints de grains. Dans les procédés sous vide l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, le carbone sont fréquents dans les gaz résiduels ou proviennent des micro-fuites ou du dégazage. Les impuretés solubles peuvent réagir avec le matériau hôte pour former des composés ou rester en solution (solide) en sites d'insertion ou de substitution. Mais elles peuvent aussi se séparer et se concentrer sur les surfaces et interfaces. Une concentration d'impuretés aux joints de grains peut avoir un effet catastrophique sur les propriétés mécaniques (mode de fracture) du matériau.

La meilleure méthode d'enlèvement de la couche d'oxyde native à la surface est le décapage in situ par bombardement ionique à l'aide d'un gaz inerte et chauffage simultané du substrat [28]. Cette couche d'oxyde peut changer l'espèce dominante dans la diffusion [29].

7- Effet de vieillissement :

7.1- Vieillessement chimique ou physique :

Les matériaux sont rarement dans un état d'équilibre thermodynamique, et leurs propriétés sont susceptibles d'évolution en fonction des contraintes imposées par l'environnement. L'emploi de ces matériaux dépend considérablement de l'évolution de leurs propriétés physiques et mécaniques en fonction du temps et de l'environnement dans lequel ils sont placés ; les innovations technologiques ne sont envisageables qu'en proposant des solutions à une fonctionnalité couplée à des sollicitations environnementales, il faut donc accorder une grande importance aux effets de l'environnement.

Le vieillissement est une évolution dans le temps des propriétés des matériaux à des températures proches de la température ambiante. Cette évolution peut avoir une double origine physique ou chimique. La relation entre la composition chimique, la teneur en

interstitiels en particulier, et un indice de vieillissement ne sont pas simples ; la mesure du vieillissement ne se fait pas directement, car il ne s'agit pas d'une propriété en soi, mais de l'évolution de propriétés, et la mesure va donc dépendre de la propriété mesurée, même si l'on peut espérer que les variations dans le temps (cinétique) soient communes à toutes les propriétés physiques.

Aussi le stockage à l'ambiante de très longue durée avant l'utilisation des puces électroniques peut entraîner une variation considérable des propriétés physiques et mécaniques.

Les interstitiels actifs sont aussi un facteur important du vieillissement. Elle dépend d'abord de la présence de ces éléments, puis de leur fixation éventuelle sous forme stable en fonction de la présence d'autres éléments et des recuits (cycles) thermiques.

7.2- Corrosion :

La corrosion est une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement, qui implique une consommation du matériau ou une dissolution dans le matériau d'une composante de l'environnement. Elle résulte dans la plupart des cas, d'une réaction de la forme :



Elle touche toutes les réalisations technologiques, des plus grandes aux plus petites : production d'énergie, génie civil, machines, matériaux médicaux, composants microélectroniques, etc. La lutte et la prévention contre la corrosion et à l'usure sont à l'heure actuelle le plus gros marché des RTS.

Les composants électroniques contiennent également de nombreux éléments métalliques qui assurent les connexions. Or, la durabilité des objets métalliques dépend considérablement de leur résistance à la corrosion et à l'usure.

Normalement, les métaux possèdent une structure poly-cristalline. En plus des dislocations et des défauts ponctuels, les surfaces sont alors intersectées par des joints de grains délimitant les cristaux de différentes orientations. La faible stabilité de ces sites, caractérisés par une énergie plus élevée, favorise une attaque chimique locale.

Souvent, la corrosion prend une forme beaucoup plus localisée (Fig.1.3) ; elle est limitée à un endroit bien déterminé de la surface : par exemple à un défaut de revêtement protecteur ou à un défaut de surface (joints de grains), ou encore à l'intérieur d'une fissure superficielle d'un matériau. Ces corrosions localisées sont les plus dangereuses, car elles progressent à très grande vitesse et finissent par affecter une section importante du matériau. La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matière premières et d'énergie, elle peut en plus provoquer des accidents aux conséquences graves.

La corrosion est susceptible de se produire à l'intersection de deux matériaux de composition différente. Ce type de corrosion qui se produit principalement dans les métaux est presque toujours une forme de la corrosion électrochimique.

L'oxydation qui se produit à température ambiante est essentiellement une réaction de nature électrochimique, entre les constituants du matériau et l'oxygène de l'air. Cette réaction est catalysée par l'humidité.

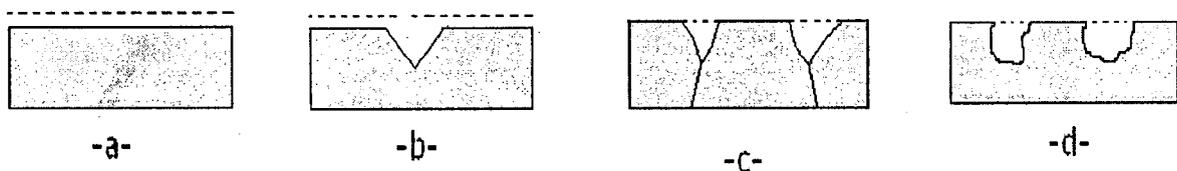


Fig. 1.3 Exemples de corrosion : (a) corrosion superficielle ; (b) corrosion dans une fissure ; (c) corrosion à un joint de grains ; (d) corrosion dans une particule (précipité).

7.3- Oxydation :

Hormis les métaux nobles ou précieux, tous les métaux industriels obtenus par la métallurgie à partir des minerais manifestent une tendance générale à retourner à leur état originale d'oxyde, de sulfure, de nitrure ou d'halogénures par l'action chimique du milieu gazeux, dans lequel ils sont utilisés. Dans la plupart des cas, c'est l'oxygène qui est l'élément destructif principal, de sorte que les produits de la réaction sont des composés oxydés, il n'est donc pas étonnant que les réactions d'oxydation sèche aient intéressé la majorité des recherches.

L'oxydation des métaux et alliages est un phénomène néfaste pour leur utilisation industrielle ; elle induit en effet une détérioration des propriétés physiques (électrique,

mécaniques, optiques...) des matériaux, et des coûts de production élevés lorsque l'oxydation se produit lors l'élaboration des matériaux. Il est donc particulièrement important de comprendre les mécanismes d'oxydation, souvent complexes, mis en jeu afin d'optimiser les procédés de fabrication et de prévoir le comportement des matériaux à long terme.

La vitesse de croissance dicte la cinétique de réaction, cette dernière peut être décrite par le changement dans le temps de la masse d'oxygène fixée par le composé au cours de la réaction de durée variable t .

En pratique, plusieurs types de comportement sont observés pour la croissance des films, que l'on peut exprimer par la courbe $\Delta m = f(t)$. Les plus usuels sont les suivants [30] :

- *Oxydation linéaire :*

$$\Delta m = K_l t \quad (1.29)$$

Où K_l est une constante cinétique. Naturellement, K_l est en principe positive, et pour quelques matériaux cependant l'oxyde s'évapore au fur et à mesure de sa formation ; le matériau perd alors de la masse, et dans ce cas K_l est négative.

- *Oxydation parabolique :*

$$(\Delta m)^2 = K_p t \quad (1.30)$$

Où K_p est une autre constante, cette fois toujours positive.

- *Oxydation logarithmique :*

➤ *Directe :*

$$\Delta m = K_d \log_{10} t \quad (1.31.a)$$

➤ *Inverse :*

$$\Delta m = K_i \log_{10} (at + t_0) \quad (1.31.b)$$

- *Oxydation cubique :*

$$(\Delta m)^3 = K_c t \quad (1.32)$$

Avec K_d et K_i constantes cinétiques.

La loi linéaire est généralement attribuée à la formation d'un film d'oxyde non protecteur, discontinu ou volatil [31]. Elle est suivie par tous les métaux légers alcalins et alcalino-terreux.

La loi parabolique est caractéristique des films épais formés à haute température sur Cu, Fe, Ni dont la croissance est régie par des mécanismes de diffusion du métal ou de l'oxygène à travers l'oxyde.

Les lois logarithmiques directes et inverses sont généralement observées pour l'oxydation, au voisinage de la température ambiante, de métaux tels que le cuivre, le fer, l'argent ou l'aluminium.

Enfin, la loi cubique a été trouvée au cours de l'oxydation de différents métaux : cuivre, nickel, zirconium à des températures modérées (500°C pour cuivre, 900°C pour le nickel).

Les lois observées ne sont pas d'ailleurs forcément unique, et l'on peut avoir un processus linéaire succédant à un processus parabolique (processus d'interface précéder l'apparition d'un film continu) ou l'inverse. La température de transition d'une loi à une autre varie avec le métal, sa pureté et les conditions expérimentales.

Les vitesses d'oxydation suivent des lois d'Arrhenius [32], c'est-à-dire que les constantes cinétiques ou augmentent exponentiellement avec la température :

$$K_{\alpha} = A_{\alpha} e^{\left(\frac{-Q_{\alpha}}{RT}\right)} \quad (1.33)$$

Avec :

Q_{α} : Énergie d'activation, $\alpha = l, p, i, d, c$

A_{α} : Constantes (facteurs de fréquences)

R : Constante des gaz parfait

T : Température thermodynamique

Dans la réaction d'oxydation, on distingue suivant l'épaisseur de la pellicule :

- *Adsorption* :

Fixation réversible ou irréversible, quasi instantanée, d'oxygène sur une surface nue ;

- *Oxydation continue (germination) :*

Stade de croissance localisée d'une surface oxydée dans des conditions ménagées ;

- *Films minces :*

Leur épaisseur s'échelonne entre 3 et 100 nm. On considère d'une part les films ultraminces ou sub-interférentiels (épaisseur de 3 à 10 nm).

- *Couches épaisses :*

Dont l'épaisseur est supérieure à $1 \mu\text{m}$; ce sont les plus fréquentes. Elles se produisent dans tous les cas de réaction vive aux températures élevées [33].

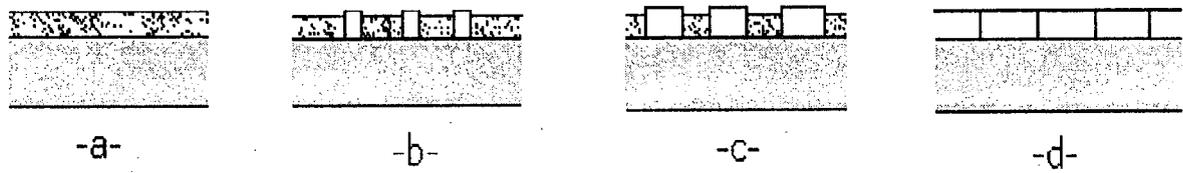


Fig. 1.4 Mécanismes de croissances d'un film d'oxyde en surface d'un métal :

- (a) formation d'un film d'oxyde en surface d'un métal ;(b) apparition des germes ;(c) extension latérale des germes ;(d) croissance de la couche d'oxyde compacte.

Chapitre II

1. Introduction :

Dans ce chapitre, on va décrire les méthodes d'élaboration des couches minces, les traitements thermiques effectués, et on va présenter aussi quelques méthodes usuelles de mesure des épaisseurs de ces couches minces.

L'analyse des couches minces et des surfaces peut se faire par l'application de différents mécanismes d'interaction de particules primaires (électrons, photons, particules neutres) avec la matière condensée. La surface représente une carte de visite du matériau à étudier, elle est la seule zone véritablement facile d'accès, et on peut modifier certaines propriétés du matériau, et en particulier, le protéger, le coupler à un autre matériau, le progresser. Un instrument d'analyse capable de limiter son domaine d'investigation aux premières couches atomiques permet d'étudier sélectivement les zones les plus perturbées de la surface, mais aussi, pour autant que l'on soit capable de les éliminer les zones inertes, représentatives de la masse du matériau [34].

Les échantillons étudiés dans ce travail, sous forme de films minces sont obtenus par évaporation thermique des métaux ; antimoine (Sb) et cuivre (Cu). Ces couches sont posées sur des substrats de quartz amorphe.

2- Choix et nettoyage des substrats :

On sait que la structure et les propriétés physiques des couches minces dépendent considérablement de la nature du matériau et de la propreté de la surface du substrat [35].

Une surface propre est une surface qui ne contient pas de quantités significatives d'un matériau indésirable.

Les contaminants de surface peuvent être classés en :

Couches de réaction (oxydes, carbures dont la formation est due à l'environnement ou à la masse du matériau lui-même.

Couches adsorbées (essentiellement dues à l'environnement).

Contaminants de composition variable (résultant de la diffusion d'un composant minoritaire de la masse du matériau qui peut se concentrer ou former une seconde phase aux interfaces).

Contaminants particuliers : poussières etc...., dus à l'environnement ; faiblement liés.

Le nettoyage des substrats est nécessaire pour rendre les surfaces aptes à recevoir une couche ou un dépôt.

On distingue deux procédés de nettoyage :

- spécifique : (spécifique d'un type de contaminant déterminé et bien identifié)
 - ✓ solvants ou émulsifiants qui n'attaquent pas la surface.
 - ✓ techniques de volatilisation ou le contaminant est éliminé par chauffage ou par réduction avec un gaz pour former un composé volatil (ex : élimination du carbone sous forme de CO_2).
- Généraux : (enlèvement d'une partie de la surface en même temps que les contaminants).
 - ✓ Procédés de décapage : bombardement ionique, électropolissage, décapage chimique.
 - ✓ Abrasion mécanique.

L'obtention de couches minces de haute qualité nécessite un traitement minutieux des substrats. Ce traitement consiste dans le nettoyage des substrats des saletés absorbées qui empêchent le dépôt direct, et par conséquent, la formation d'un film métallique continu et rigide.

Avant l'évaporation de dépôt, les substrats ont subi un traitement de nettoyage comme suit :

- Un dégraissage qui consiste à débarrasser les surfaces recouvertes des corps étrangers d'origine organique (corps gras, huiles, graisses, pâtes de polissage, poussières, etc.). Les substrats sont alors immergés dans une cuve munie d'un générateur de vibrations ultrasoniques, contenant trois bains successifs :

- Un bain de trichloréthylène.
- Un bain d'acétone.
- Un bain d'éthanol.

Le dégraissage dans chaque bain est suivi par un rinçage dans l'eau désionisée (destillée).

Après dégraissage, les substrats sont introduits dans une enceinte et chauffés sous vide, dans le but d'éliminer les résidus des solutions et des milieux dégraissants contenant des ions agressifs. Après refroidissement, les substrats ainsi nettoyés sont immédiatement utilisés pour la préparation des échantillons.

3- Dépôt des films minces de Cu, Sb sur les substrats SiO₂ :

Dans la plus part des techniques de préparation, on utilise les méthodes de déposition suivantes :

3.1- Dépôt de vapeur par voie physique PVD :

Une décharge électrique est produite entre deux électrodes qui sont soit portées à une différence de potentiel continue, soit alimentée en haute fréquence (HF).

Cette décharge est produite sous un gaz (plasma) d'argon à basse pression, sous l'effet de la décharge, l'argon s'ionise, et ses ions viennent de frapper cathode constituée du matériau à déposer. Sous l'action des ions (gaz ionisé), les atomes du matériau passe en phase vapeur et se condensent sur le substrat convenablement refroidi.

Les principales techniques sont [36] :

1- *Evaporation sous vide :*

Procédé pour le dépôt de couches métalliques ; une source de vapeur et le substrat sont placés dans une enceinte sous vide .La chambre de dépôt est vidée à une pression comprise entre 10^{-5} et 10^{-10} Torr , ensuite on introduit éventuellement des gaz sous une pression de 10^{-3} à 10^{-4} Torr .

2- *Épitaxie par jet moléculaire (MBE) :*

Procède dans lequel un ou des jets thermiques d'atomes ou de molécules réagissent sur la surface d'un substrat monocristallin, maintenu à haute température et sous ultravide, pour former un film épitaxie.

A l'origine, le procédé développé pour fabriquer des semi-conducteurs de la famille III- V, puis s'est étendu à d'autres semi-conducteurs, à des métaux et à des isolants.

3- Pulvérisation cathodique (sputtering) :

Transfert de quantité de mouvement entre une particule incidente énergétique (généralement des ions Ar^+) et un atome d'une cible (généralement cathodique); de nombreux atomes de la surface sont déplacés de leurs sites cristallins normaux créant une structure désordonnée qui contient aussi quelques particules incidentes qui se trouvent implantées.

Pour le dépôt, le sputtering fournit une source totalement différente de l'évaporation. L'évaporation demande une augmentation de la température de la source pour que le métal à évaporer ait une tension de vapeur suffisante. Pour cela, l'énergie incidente (faisceau d'électrons par exemple) doit être concentrée de sorte que le flux d'évaporant émane d'une petite surface. Le substrat est placé près de la cathode pour que les atomes éjectés viennent le recouvrir.

Cette technique permet en général de travailler à des températures de substrat plus basses que les autres techniques de dépôt. En revanche, le dépôt de films (couches) de composés intermédiaires est difficile.

4- Implantation ionique :

Initialement introduction d'espèces électroniquement actives dans des semiconducteurs.

C'est un procédé de haute énergie. Des espèces atomiques choisies sont ionisées puis accélérées dans un champ électrique.

3.2- Chemical Vapor déposition CVD :

Le film est obtenu par réaction chimique sur le substrat, entre espèces en phase vapeur, le substrat est généralement chauffé pour fournir l'énergie d'activation nécessaire au déclenchement de la réaction chimique et pour permettre une mobilité suffisante des adatoms

pour former la structure désirée. Les vapeurs des précurseurs sont généralement véhiculées par un gaz vecteur.

Les diverses variantes sont :

1-CVD statique (rare) :

Dans ce type , la pièce à recouvrir est mise dans une enceinte clore , en contact avec un ciment généralement constitué par un mélange de l'élément donneur et d'un agent chimique convenablement choisi , d'où la dénomination pour ce procédé de cémentation en caisse . L'agent chimique, à la température de traitement, réagit avec l'élément donneur pour former in situ le composé gazeux du ou des corps à déposer.

Le processus du dépôt peut être décrit de la manière suivante : les pièces à recouvrir sont placées au sein du ciment, dans une enceinte semi- étanche qui est introduite dans un four maintenu à la température de traitement .

2- CVD dynamique :

Dans ce type de procédé , l'environnement de la pièce à recouvrir est continuellement renouvelé par la circulation du mélange gazeux du ou des corps à déposer , préalablement formé à l'extérieur de l'enceinte réactionnelle et amenée par convection forcée sur la surface solide à revêtir (généralement à la pression atmosphérique).

(Le mélange ainsi obtenu est envoyé dans la chambre réactionnelle).

3- CVD à pression atmosphérique :

Cette technique à été utilisé à l'origine pour le dépôt CVD de semiconducteurs, surtout à des températures très élevées (~1000 °C), employée pour la croissance épitaxiale des couches de silicium.

L'APCVD à été largement remplacée par les dépôts à basse pression, car, les espèces réactives diffusent plus rapidement, l'uniformité des dépôts s'en trouve améliorée [37].

À des très hautes températures, on profite d'ailleurs aussi d'une meilleure diffusion des espèces réactives dans le gaz à des pressions plus basse, ce qui accélère la croissance des couches.

4- CVD assisté plasma PACVD :

L'idée de base est de remplacer l'activation par chauffage de la réaction chimique par une activation sous plasma. L'énergie est apportée aux gaz réactif soit en les excitant par une décharge électrique, soit en excitant le gaz vecteur (Ar) dont les ions accélérés transfèrent leur énergie aux espèces réactives (plasma). Le PACVD permet d'obtenir des dépôts à des températures de substrat, nettement inférieures à celles des procédés CVD conventionnel.

La mise en œuvre de cette technique nécessite un appareillage qui s'apparente à la fois au CVD et à la pulvérisation cathodique diode HF [38].

CVD assistée laser LACVD :

L'énergie de la radiation laser est utilisée soit pour activer (ou casser) les espèces gazeuses , soit pour chauffer le substrat afin de promouvoir la réaction de surface , dans ce dernier cas , l'irradiation laser de substrat ne chauffe que la surface du substrat évitant d'éventuels dommages de la masse .

5- OMCVD organometallic chemical vapor deposition :

Variante de la CVD dans laquelle l'un au moins des précurseurs est un organométallique .La chimie organométallique étant très variée , une approche consiste à utiliser des composés organométalliques volatils (Al,Ga,In) comme agent de transport .

6- CVD basse pression LPCVD low pressure chemical vapor deposition :

Cette technique consiste à réaliser un dépôt à basse pression. Le CVD basse pression est particulièrement mis à profit dans la technologie des semiconducteurs à température moyenne. (600 à 100 C°).

3.3- Projection Plasma :

Les dépôts par projection plasma, font l'objet d'enjeux scientifique, technologiques, industriels, et économiques importants. Ils constituent une famille de procédés propres qui conduisent à des quantités de déchets infimes par rapport à leurs homologues de la voie humide [39].

La mise en œuvre se fait à l'air ou en atmosphère contrôlée à la pression normale ou éventuellement, sous pression réduite, à quelques dizaines de m bars avec des vitesses de dépôts importantes.

Ce processus industriel utilise un pistolet plasma ; l'utilisation de plasma à forte densité et de haute température permet de projeter à l'état liquide des matériaux ou oxydes réfractaires à l'aide d'un jet de gaz à grande vitesse sur le substrat [40]. Le plasma est expulsé avec une très grande vitesse sous la forme d'une flamme, le produit à déposer est injecté sous forme de poudre dans cette flamme : les particules sont accélérées, fondent et sont projetées sur le substrat, la surface de base ne subit ainsi aucune fusion.

Les dépôts formés par projection plasma sont obtenus par empilements successifs de gouttelettes de matériau fondu ou à l'état plateau.

Cette technique est utilisée pour déposer des boucliers thermiques sur le nez de fusées ou missiles, moteurs d'avions et turbines.

3.4- Rappel théorique sur l'évaporation thermique sous vide :

1- Historique

Les premiers films évaporés avaient été réalisés par une explosion d'un métal sous vide par Faraday en 1857 [41]. Le dépôt de couches minces métallique par effet Joule avait été découvert en 1887 par Nahrwold tandis que Kundt l'a appliqué pour déterminer les indices de réfraction. Les applications industrielles des techniques d'évaporation ont été exploitées après la seconde guerre mondiale. Les ouvrages de Holland [42] et de Maisser et Glang [43] résument l'état de la technologie dans les années 1960 et 1970, tandis que le récent ouvrage de Mattox [44] décrit son état actuel. Les applications industrielles de dépôt sont discutées dans plusieurs ouvrages [45].

2- Vitesse d'évaporation :

L'application des principes de la cinétique des gaz à l'interprétation des phénomènes d'évaporation permet d'établir une théorie de l'évaporation. Cette théorie s'appuie à la fois sur la cinétique des réactions chimiques, la thermodynamique et la théorie de l'état solide.

Le nombre de molécules dN_e de masse m s'évaporent à partir d'une surface A_e pendant un temps dt est :

$$\frac{1}{A_e} \frac{dN_e}{dt} = (2\pi mKT)^{-\frac{1}{2}} (p^* - p) \quad (2.1)$$

Expression où p^* est la pression d'équilibre et p le flux de retour correspondant à la pression hydrostatique du matériau évaporé en phase gazeuse. K Est la constante de Boltzmann.

Une certaine fraction $(1 - \alpha_v)$ des molécules vaporisées contribue à la pression de l'évaporant, mais pas au flux de molécules net condensé. La forme la plus générale de l'équation de vitesse d'évaporation est donc :

$$\frac{1}{A_e} \frac{dN_e}{dt} = \alpha_v (2\pi mKT)^{-\frac{1}{2}} (p^* - p) \quad (2.2)$$

Que l'on nomme équation de Hertz - Knudsen.

Le coefficient d'évaporation α_v a été introduit dans cette équation pour prendre en compte le fait que les vitesses d'évaporation mesurées sont plus faibles que celles permises par la pression d'équilibre. Par ailleurs la pression de vapeur p^* dépend de la température de source.

Les métaux polycristallins à vapeurs monoatomique (*Ag, Cu, Fe,...*) présentent des coefficients d'évaporation proches de 1. Toutefois ce résultat suppose l'existence de surfaces cristallines propres, et des coefficients inférieurs à 1 ont été observés dans nombre cas où cette condition n'est pas satisfaite.

3- Loi d'émission :

Le matériau à évaporer est chauffé dans un creuset par effet Joule. C'est un des modes les plus courants de dépôts métalliques [46]. Il assure pour la plus part des métaux usuels un bon taux d'évaporation [47].

Une source est chauffée et les atomes s'évaporent de sa surface. Les vapeurs diffusent dans le vide dans un hémisphère au-dessus de la source. La fraction de masse totale évaporée d'une

source (dM_r / M_e) déposée sur une surface élémentaire dA_r de cet hémisphère, dépend de son rayon et des angles φ et θ qui repèrent cette surface (Fig.2.1).

Selon la loi des cosinus :

$$\frac{dM_r(\theta, \varphi)}{M_e} = \frac{\cos \varphi \cos \theta}{\pi^2} dA_r \quad (2.3)$$

il est évident qu'un dépôt condensé sur une surface plate n'as pas une épaisseur homogène , l'émission favorise des directions approximativement perpendiculaires à la surface d'évaporation où $\cos \varphi$ a ses valeurs maximum. Pour rendre cette surface homogène, il faudrait utiliser plusieurs sources ou appliquer un mouvement oscillatoire au substrat.

La quantité de matériau qui se condense sur une surface opposée dépend également de la position de la surface réceptrice par rapport à la source d'émission comme on le voit dans la Fig., le matériau contenu dans un faisceau d'angle solide $d\Omega$ couvre une surface qui augmente avec la distance ainsi qu'avec l'angle d'indice θ .

La vitesse d'évaporation augmente avec la différence entre la pression de vapeur de la source et la pression ambiante. C'est pourquoi le dépôt a lieu dans une enceinte sous vide. Pour obtenir un vide pur, on applique des pompes turbomoléculaires ou des pièges cryogéniques entre l'enceinte et l'entrée de la pompe à diffusion.

4- Appareillage

La chambre de dépôt

La chambre de dépôt est une simple boîte en verre ou en acier inox avec les accès nécessaires au chargement du substrat et de l'évaporant.. La chambre doit pouvoir être chauffée à 50 °C quand elle est ouverte à l'atmosphère pour éviter la condensation de vapeur d'eau. Pour la production industrielle rapide la chambre de dépôt est reliée à des chambres de chargement et de déchargement par des tuyauteries munies d'une vanne d'isolation.

Le système de pompage:

Le principal problème est le dégazage des parois de la chambre qui est accentué par la chaleur radiante des sources d'évaporation et du substrat. Généralement pompe mécanique primaire

suivie d'une pompe secondaire à diffusion d'huile munie d'un piège à azote liquide pour éviter la contamination de la chambre par des vapeurs d'huile. Pour les dépôts de très haute pureté il faut un ultravide (10^{-9} torr): pompe ionique, cryo- pompage ou pompe turbo- moléculaire.

Les supports de substrat:

L'évaporation est un procédé "line- of- sight", par conséquent le recouvrement de formes compliquées nécessite des mouvements complexes pour assurer l'uniformité. L'adhésion et la structure sont parfois améliorées par chauffage du substrat (lampes à quartz, chauffage électrique, balayage par faisceau d'électrons).

Les sources d'évaporation

Soit un creuset chauffé par une résistance externe, soit on utilise un creuset formant lui-même résistance. Celui-ci est généralement en métal réfractaire (Mo, Ta, W). S'il y a risque de réaction de l'évaporant avec le creuset, on utilise des creusets en céramiques réfractaires: alumine, nitrure de bore etc. ...

5- Conditions expérimentales :

L'évaporation thermique sous vide est une technique de dépôt des couches minces qui procède par condensation de la vapeur du matériau à déposer sur le substrat à recouvrir. Sa mise en œuvre comporte trois phases :

- Mise sous vide de l'enceinte de dépôt.
- Évaporation du matériau à l'aide d'un creuset chauffée à haute température (100 à 200 °C).
- Condensation de la vapeur sur le substrat.

Les molécules évaporées, n'ayant en moyenne subi aucun choc avec le gaz résiduel arrivant sur le substrat avec leur énergie initiale correspondant à la température du creuset.

Elles vont échanger cette énergie avec le substrat avant de se fixer, c'est la phase dite coalescence : les molécules se déplacent à la surface du substrat d'un mouvement aléatoire, jusqu'à ce que leur température soit proche de celle du substrat.

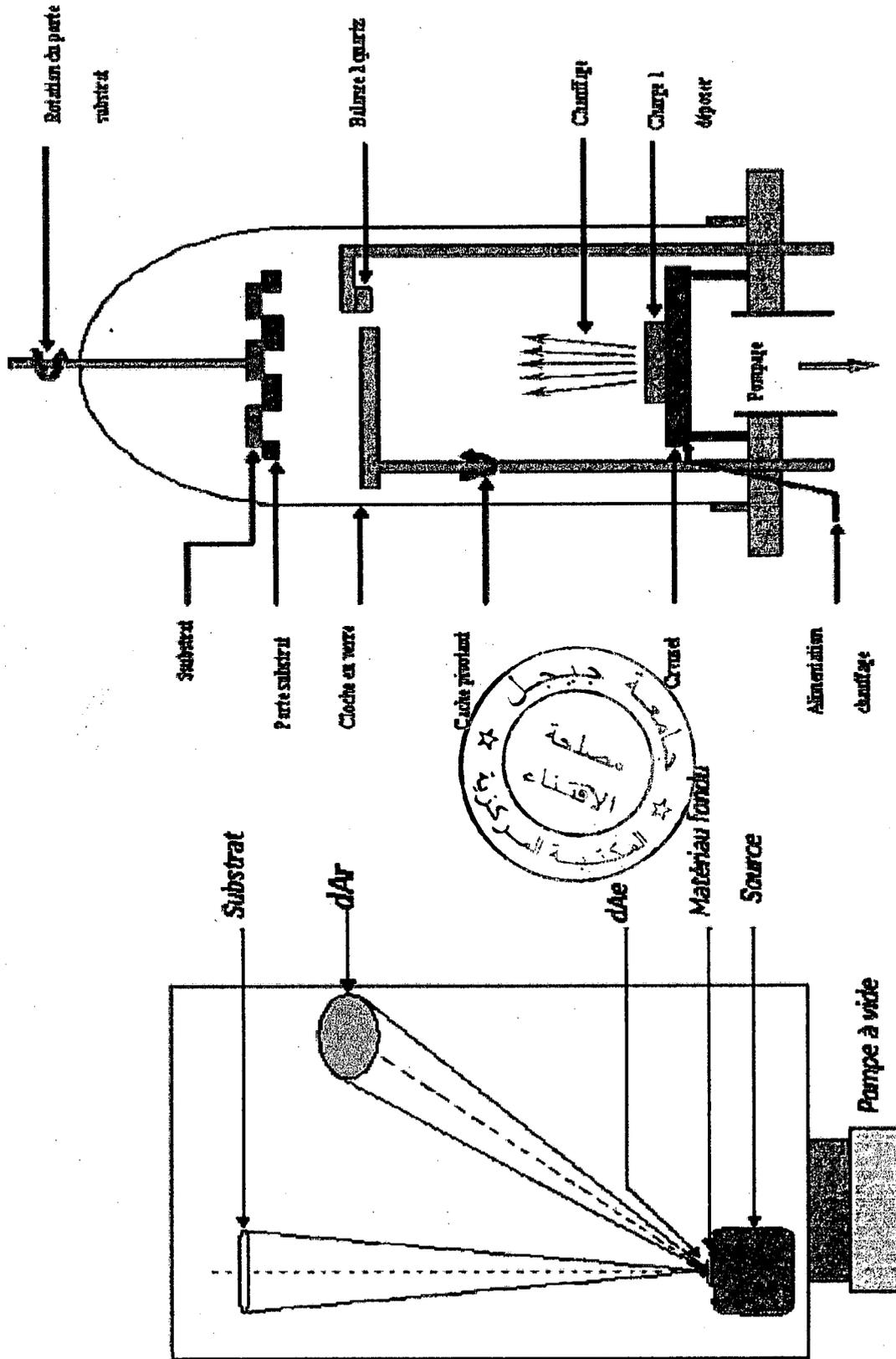


Fig. 2.1 Schéma du principe de l'évaporation thermique ; (a) installation d'évaporation ; (b) procédé d'évaporation sous vide.

Fig. 2.1 Schéma du principe de l'évaporation thermique ; (a) installation d'évaporation ; (b) procédé d'évaporation sous vide

Durant la phase de coalescence, les molécules rencontrent des sites de fixation particulière que l'on appelle des sites de nucléation ; ce sont des points de la surface (défauts, impuretés, ...etc.) qui présentent une plus grande force d'attraction. Ces points agissent comme des germes de croissance constituent autant de microcristaux qui vont croître préférentiellement pour former des filots de croissance ; ces derniers en grossissant vont se rejoindre et font apparaître des canaux non recouverts qui se combent progressivement en laissant encore de microtrous jusqu'à un stade avancée du dépôt [48].

Les couches minces sous formes de couches minces métalliques sont obtenues par évaporation et condensation sous vide (10^{-6} torr) dans un évaporateur EDWARDS E306. A cette pression, la longueur du libre parcours moyen des atomes évaporés est nettement supérieure aux dimensions de la cloche.

L'évaporation se fait dans des nacelles en tungstène et en molybdène. Ces nacelles sont portées, avant chargement du matériau à évaporer, à la lumière blanche pour dégazage. Les substrats sont placés à une distance de 16.8 cm au dessus de la source et forment avec cette dernière un petit angle solide, ce qui a permis d'obtenir des films minces identiques avec une épaisseur uniforme. Pour éviter la contamination de la surface à couvrir des substrats au début de l'évaporation, on interpose un cache amovible entre la source et les substrats qu'on ouvre une fois le régime stationnaire d'évaporation établi.

Deux séries d'échantillons sont préparées : épaisseurs et conditions de dépôts différentes. Les couches de cuivre sont déposées sur les substrats en verre à 300 °C puis refroidies lentement jusqu'à la température ambiante. Sans rompre le vide, on porte les films de cuivre à la température 60 °C puis on dépose dessus les films d'antimoine. Le couple (bicouches) ainsi obtenu est refroidi sous vide jusqu'à la température ambiante et constitue les échantillons à investiguer. Les couches de cuivre sont déposées avec une vitesse de condensation de 13 Å/s, tandis que celles d'antimoine sont déposées avec une vitesse de 12 Å/s. L'épaisseur des échantillons varie entre 1200 Å et 5000 Å .

4- Mesure des épaisseurs des couches minces :

En général, il est impossible de réaliser une mesure directe de l'épaisseur du film métallique dans l'enceinte de dépôt ; mais des méthodes d'étalonnage.

On distingue deux catégories de méthodes :

- a) Méthodes de mesure d'épaisseur hors l'enceinte telles que les méthodes optiques, électriques, gravimétriques, mécaniques, ...etc.
- b) Appareils de mesure d'épaisseurs in situ appelés « moniteurs d'épaisseurs » tels que les moniteurs optiques et les moniteurs à quartz piézoélectrique.

Dans ce travail, nous avons utilisé quatre méthodes.

1- Méthode par pesée :

L'épaisseur moyenne d de la couche est donnée par :

$$d = \frac{\Delta M}{S\rho} \quad (2.4)$$

Avec : ΔM : différence de poids avant et après dépôt .

S : surface de l'échantillon.

ρ : Masse volumique du matériau déposé.

D'une simplicité cette méthode impose de prendre certaines précautions :

- Le substrat doit être exempt de tout autre matériau que celui du substrat et le dépôt lui même, par exemple, il doit être desséché avant pesée, avant et après dépôt.
- Le substrat doit avoir une forme simple et un bon état de surface.
- La masse volumique du matériau déposé est mal connue car elle peut varier selon les conditions de dépôt (pression résiduelle, contamination,...etc.).

2- Méthode de palpeur mécanique :

Cette méthode nécessite de réaliser une marche dans le film déposé en masquant une partie du substrat ou en enlevant une partie de la couche après dépôt. En pratique, on utilise un témoin placé à côté du substrat de manière à ne pas détériorer le film. La marche est déplacée en translation, devant un palpeur qui amplifie sa dénivellation.

La différence de déplacement vertical est convertie en signal électrique par un transducteur, puis amplifiée. Cet appareil permet de mesurer des épaisseurs allant de 20 Å à 10 microns avec une précision de quelques pourcents.

3- Microbalance à quartz :

La microbalance à quartz est une sonde de masse extrêmement sensible, capable de mesurer des changements de masse de la gamme de nanogram. Elle permet de transformer une variation de masse en une variation de fréquence, facilement mesurable. Le plus grand intérêt de ce dispositif repose sur sa grande sensibilité pour étudier *in situ* et en temps réel l'épaisseur des couches déposées.

Le quartz est un cristal de dioxyde de silicium (SiO_2). Il possède la forme naturelle d'un prisme hexagonal aux extrémités pyramides. Une modification mécanique des dimensions d'un cristal, par application de contraintes, pourra faire apparaître des moments dipolaires (le cas en particulier des cristaux qui n'ont pas de centre de symétrie).

Quand une tension sinusoïdale est appliquée sur les électrodes d'un quartz, elle provoque une vibration mécanique par suite du couplage entre le champ électrique et la déformation. La vibration mécanique provoque à son tour une oscillation électrique par suite de couplage entre déformation et champ électrique [49], et grâce à un circuit d'excitation électrique, l'oscillation du quartz est entretenu.

Un cristal de quartz possède des propriétés élastiques qui déterminent sa fréquence de résonance. Lorsque la fréquence d'excitation du champ électrique appliquée sur les électrodes placées à la surface du quartz est voisine de celle du quartz, le quartz entre en résonance. Le circuit équivalent du quartz qui décrit le phénomène de résonance comprend une résistance R_1 en série avec une inductance L_1 et une capacité C_1 , cet ensemble, se trouve placé en parallèle avec la capacité des électrodes excitatrices C_0 .

Le circuit forme un résonateur parallèle. Dans ce cas, l'impédance du quartz est élevée et la fréquence de résonance est déterminée à la fois par le cristal et par les éléments extérieurs du circuit.

Une couche mince formée à la surface va influencer la fréquence du quartz et on a :

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{\Delta m}{m} \quad (2.5)$$

Où Δm est la masse de la couche, m la masse vibrante du cristal, f_0 est la fréquence de résonance du quartz et Δf la variation de fréquence.

4- Technique RBS :

L'épaisseur d'une couche mince peut être mesurée en la soumettant au rayonnement alpha d'un accélérateur de particules et en mesurant la quantité de particules alpha rétrodiffusées. La perte d'énergie des particules incidentes rétrodiffusées par la cible permet de déterminer l'épaisseur de la couche métallique.

La variation d'énergie entre le seuil d'énergie à la surface $KE_{x=0}$ et E_x qui correspond à une particule rétrodiffusée à une profondeur x est directement liée à cette profondeur par la relation suivante [50] :

$$\Delta E = KE_0 - E_x = [S] x. \quad (2.6)$$

Où $[S]$ est le facteur de perte d'énergie en rétrodiffusion.

Cette relation peut se mettre sous la forme suivante :

$$\Delta E = KE_0 - E_x = [\varepsilon] n x. \quad (2.7)$$

Avec : $[\varepsilon]$: section d'arrêt et N la densité atomique de la couche mince considéré.

La figure (2.2) représente le spectre énergétique de particules $^4\text{He}^+$ rétrodiffusées pour une couche de Ti déposée sur un substrat Si ; une simple mesure de ΔE à la mi-hauteur permet le calcul de l'épaisseur du film Sb [51].

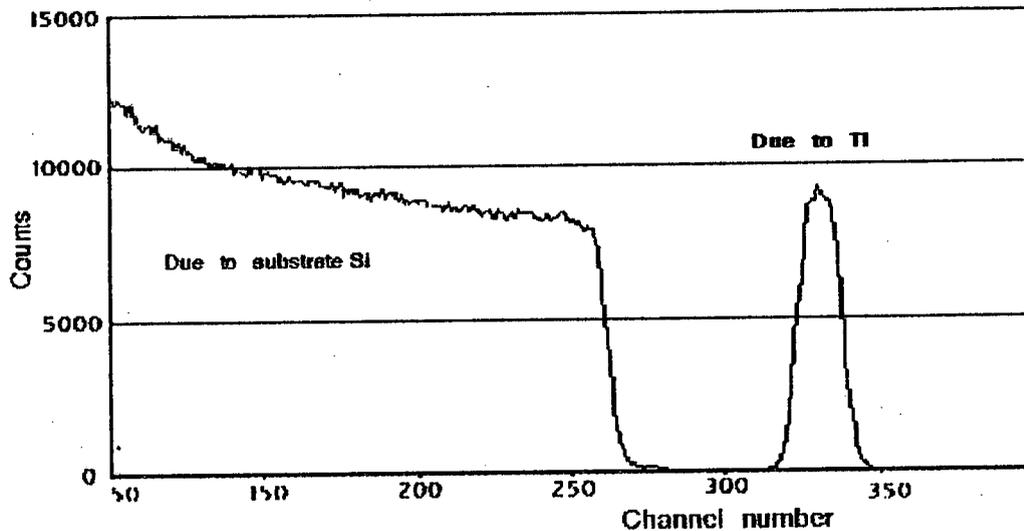


Fig.2.2 Spectre RBS pour une couche de Ti sur Si.

5- Méthode du temps :

Dans ce cas on doit connaître d'avance la vitesse de dépôt (épaisseur dans l'unité de temps) pour cela, on doit essayer lors de l'évaporation de fixer toutes les conditions (distance substrat- cible, masse évaporée, intensité du courant initial, etc....) et cela pour avoir la même vitesse d'évaporation.

On sait que l'épaisseur E est proportionnelle au temps d'évaporation :

$$e(A^0) = v \cdot t \quad (2.8)$$

Avec v : vitesse de dépôt.

t : temps d'évaporation.

5- Traitement thermique :

Les traitements thermiques ont pour objet de soumettre le matériau à l'action de cycles thermiques appropriés afin de lui conférer des propriétés particulières adaptées à sa mise en oeuvre où à son utilisation [52].

Les principaux objectifs poursuivis peuvent être décrits comme suit :

- Produire des modifications de la nature des constituants présents, sans changement de la composition chimique globale.
- Produire des modifications microstructurales de la dimension de la forme et de la répartition des constituants sans modifier leur nature.
- Provoquer la formation de microstructures favorables.
- Eliminer ou réduire les contraintes internes propres.
- Atténuer les hétérogénéités de composition chimique par le recuit d'homogénéisation (recuit de diffusion).

Les dépôts atomistiques nécessitent parfois une amélioration de leurs propriétés par un traitement après dépôt. Le traitement thermique sert à améliorer l'adhésion du dépôt au substrat ou ses propriétés. En plus, un dépôt contient toujours des pores et des défauts, d'autres part, la composition chimique peut être modifiée lors le dépôt, ce qui ajoute encore d'autres phases.

Le chauffage est appliqué surtout aux dépôt pour éliminer les phase métastables et pour améliorer l'adhésion et les propriétés électriques et mécaniques des dépôts métalliques.

Des réactions thermiques sont effectuées dans l'intervalle de la température ambiante à 300 °C pour des durées variant de (7 à 170 minutes). Ces traitements sont réalisés dans un tube à quartz relié à un système de pompage (primaire et secondaire), permettant d'atteindre un vide de $\approx 10^{-7}$ Torr. Le contrôle de la température du four est effectué à l'aide d'un thermocouple Chromel- Alumel avec une précision de $\pm 1^\circ\text{C}$. Fig.2.3.

Les sources en tungstène doivent être formées à des températures élevées et sous atmosphère non oxydante. Il faut noter que les phénomènes d'alliages pouvant limiter considérablement la durée de vie de ces sources. Par ailleurs, tous les métaux réfractaires chauffés sous vide d'une manière répétitive deviennent cassants et se fragilisent.

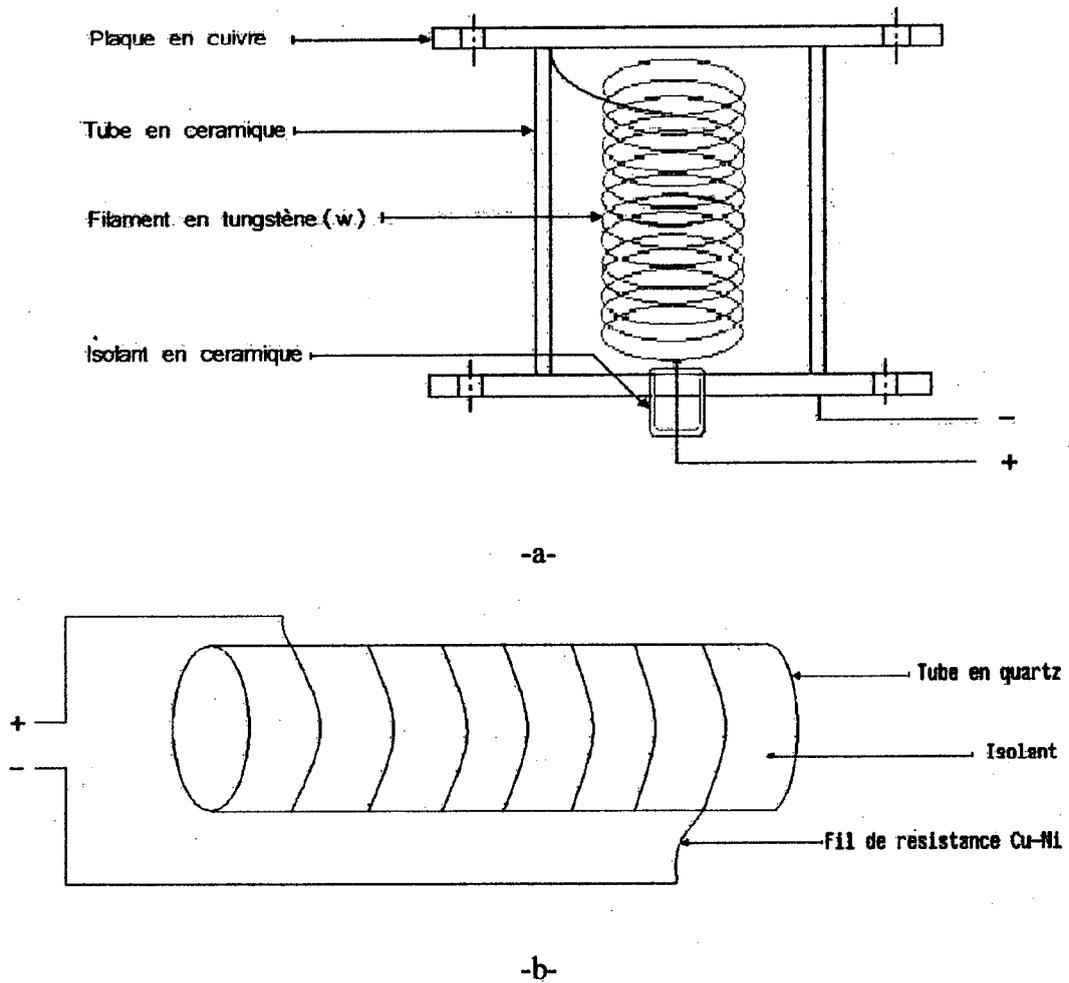


Fig2.3 Dispositifs pour recuits sous vide ; (a) pour les traitements longs ; (b) pour les traitements homogènes.

Chapitre III

1- Diffraction des rayons X :

1.1- Introduction :

A la suite de la découverte des rayons X par Roentgen en 1895, les premières applications ont été tournées vers l'étude des cristaux, car on espérait de mettre en évidence les atomes constitutifs des molécules et confirmer aussi la justesse du nombre d'Avogadro.

En 1912, le physicien Laue détermine grâce à un réseau cristallin la longueur d'onde de rayons X. Il devient donc possible de faire l'inverse. La plus part des scientifiques du début du siècle utilisèrent ainsi les rayons X pour étudier les corps cristallisés. La diffraction des rayons X devient une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés [53].

1.2- Principe :

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques qui ont une longueur d'onde proche de la distance interatomique, et qui interagissent avec la matière par le biais de ses électrons. La majorité des rayons X sont diffractés par les électrons fortement liés. Les rayons X permettant d'apporter des informations de façon non destructive aussi bien sur la composition que sur la structure des couches métallique déposées sur le substrat, identifier la nature et déterminer la structure cristallographique des phases qui se forment à l'interface.

L'intensité et la position des maxima d'intensité sont déterminées par la structure atomique de la substance considérée. La nature et la proportion des divers éléments inclus dans l'échantillon (composé cristallin) peuvent être déterminées par la mesure des angles (ou positions) des pics de diffraction ainsi que leur intensité.

Certains plans contiennent bien plus d'atomes que d'autres, ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (d). Chaque atome reçoit une onde de vecteur d'onde K_0 , et devient une source d'onde diffusée de vecteur d'onde K_d . L'équation fondamentale reliant le taux de diffraction (le facteur de structure F) à la densité d'électrons $\rho(r)$ (à la position r) intégrée sur le volume V est :

$$F(q) = \int_V \rho(r) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} dV \quad (3.1)$$

Où $\vec{q} = \vec{K}_d - \vec{K}_0$ et $q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$, θ étant l'angle entre le faisceau incident et le plan diffractant, et λ est la longueur d'onde des rayons X.

En faisant l'approximation que la densité d'électrons est concentrée sur les sites atomiques r_j , F peut être exprimé comme une somme :

$$F(q) = \sum_j f_j(q) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j} dV \quad (3.2)$$

Où $f_j(q)$ est le facteur de structure de l'atome.

Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires. Cette réflexion est d'autant plus intense que le plan est dense.

La théorie a été élaboré concitamment par W. L. Bragg et G. Wulff [54] : (on l'appelle la relation de Wulff – Bragg), un faisceau de rayons X incidents de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plan (h, k, l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle dit angle de Bragg tel que :

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} \quad (n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta) \quad (3.3)$$

d_{hkl} : La distance interréticulaires, θ l'angle de diffraction de Bragg et n un nombre entier de représentant l'ordre de diffraction. $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2}(h^2 + k^2 + l^2)$.

Selon la nature du cristal, trois ou quatre distances réticulaires bien choisies permettent une constitution du réseau cristallin.

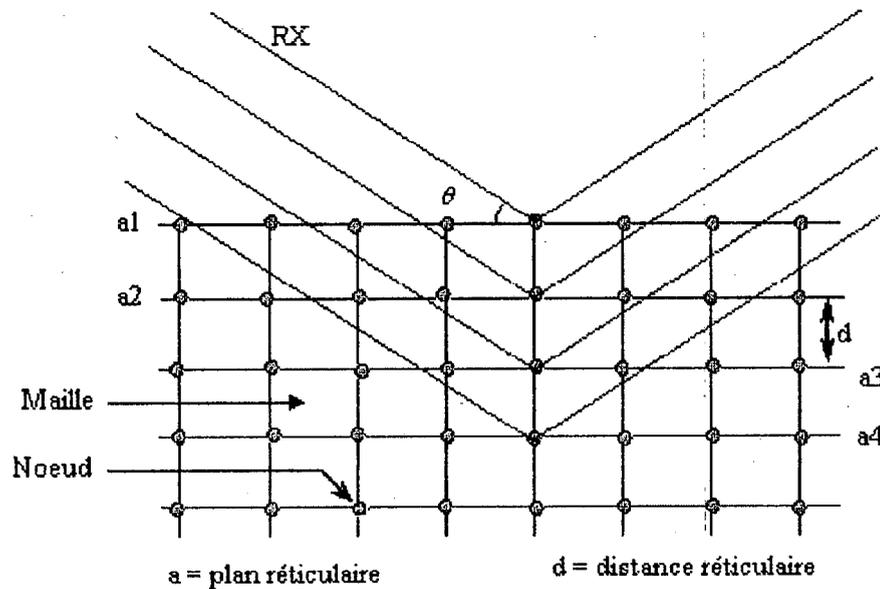


Fig.3.1 Principe de la loi de Wulff- Bragg.

Pour le domaine X, on notera que la convention est de compter les angles à partir de la surface, et non comme en visible, à partir de la normale, à cette surface.

Les phénomènes d'interférence entre les différents ordres de diffraction vont permettre une énergie suffisante des rayons X diffractés pour être détectés.

Pour déterminer les structures cristallines, il est nécessaire de mesurer l'intensité diffractée pour plusieurs réflexions sélectives de Bragg, voire même souvent pour le plus grand nombre possible de réflexions sélectives (figure 3.1).

Un diffractomètre (on dit aussi diffractographe) doit donc permettre d'explorer toutes les directions de l'espace. Pour mesurer l'intensité des pics de diffraction correspondant à chacun des nœuds du réciproque et éventuellement l'intensité diffusé dans une direction quelconque.

Les conditions pour obtenir dans une direction donnée, un maximum d'intensité est que les différences de marches optique des ondes diffusées par chaque centre soient égales à des multiples entiers de la longueur d'onde.

L'échantillon à analyser est placé au centre du goniomètre et irradié par un faisceau de rayons X monochromatique.

La nature et la proportion des divers éléments inclus dans l'échantillon peuvent être déterminées par la mesure des angles (ou positions) des pics de diffraction aussi que leur intensité.

A partir du relevé des angles de diffusion expérimentaux, il est possible d'établir la liste des distances inter réticulaires d_{hkl} d'après la loi de Bragg.

Le dépouillement des diagrammes de diffraction enregistrés se fait à l'aide de fichiers ASTM qui permettent de déduire la nature, l'orientation et les paramètres du réseau des différents éléments constituant les échantillons.

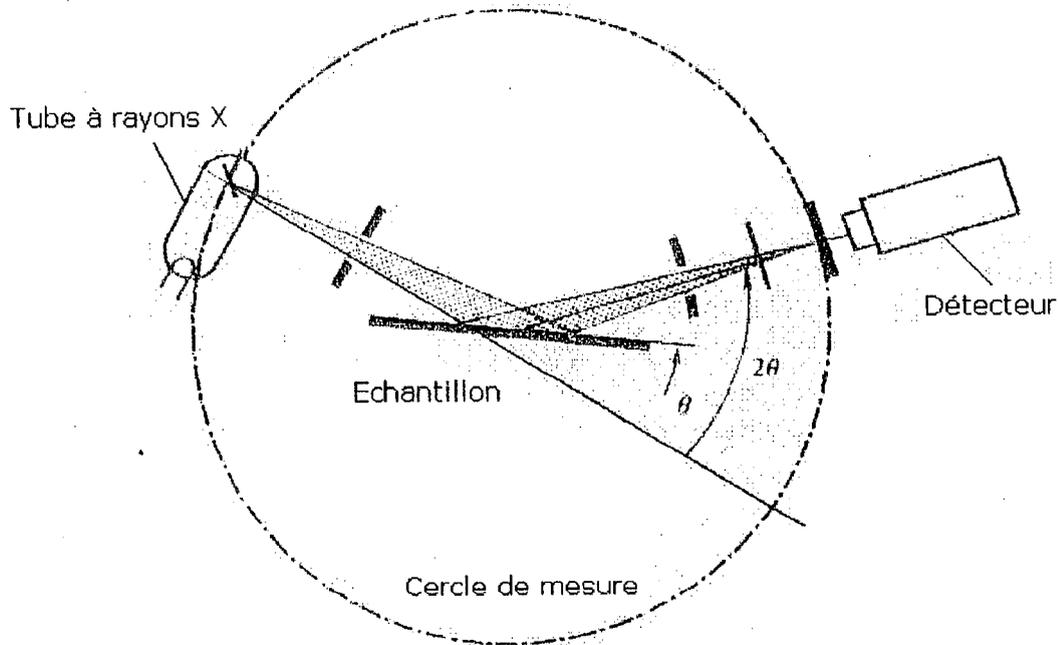


Fig. 3.2 Diffraction des rayons X.

1.3- Simulation :

La simulation des spectres obtenue, peut donner des informations sur la taille, les défauts.

L'intensité diffractée par une molécule ou un nanocrystal est décrite par la forme de debye :

$$I_N(b) = \sum_{n,m=1}^N f_n f_m \frac{\sin(2\pi b r_{mn})}{2\pi b r_{mn}} \quad (3.4)$$

La somme est calculée sur toute les paires de distance (r_{mn}) des atomes (n, m) avec comme fonction de diffusion atomique f_n, f_m .

Avec : $b = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ (2θ ; l'angle de diffusion et λ la longueur d'onde).

Pour calculer l'intensité réelle, il faut multiplier l'intensité par le facteur e^{-2M} avec :

$$M(b) = \frac{Bb^2}{4}, \text{ B étant le facteur de debye.}$$

En effectuant le calcul pour plusieurs nanocristaux de tailles légèrement différentes en additionnant les résultats pondérés par la fraction de particules d'une taille donnée, la formule utilisée pour fitter les spectres expérimentaux devient donc :

$$I(b) = \sum_k H_k [I_{N_k}(b) e^{-2M}] \quad (3.5)$$

k Représente un nano cristal de taille donnée et H_k la proportion de ce nano cristal.

Afin de diminuer le temps de calcul, vu que la même distance atomique se retrouve plusieurs fois, on peut regrouper les distances égales.

Le signal mesuré n'est pas entièrement produit par des nano particules, mais également par des espèces chimiques greffés a leur surface et au support, cet effet est corrigé dans le calcul, en soustrayant le spectre du substrat sans nanocristaux, mais il apporte une inconnue de plus au problème. On peut aussi utiliser la méthode de Rietveld : à partir de la structure cristallographique des phases (on connaît les "coefficients de réflexion" des atomes pour les rayons X ainsi que l'emplacement de chaque atome dans la maille), on simule le diffractogramme que l'on aurait pour des concentrations données. On ajuste les concentrations pour se rapprocher du diffractogramme mesuré. Cette méthode nécessite de faire une acquisition sur une grande plage angulaire (p.ex. de 5 à 80 °) alors que l'on peut se contenter d'un balayage autour des pics intéressants pour les autres méthodes. Par contre elle permet de simuler les superpositions de pics, et dans une moindre mesure les variations de hauteur relative (orientation préférentielle).

1.4- Conditions de travail :

Dans le présent travail, la diffraction x est utilisée pour caractériser la substance des films de cuivre et d'antimoine, pour suivre la cinétique de formation des composés intermétalliques qui s'y forment, et pour déterminer leur structure cristallographique. Nous avons utilisé un diffractomètre de poudre haute résolution Advance Bruker -AXS. L'échantillon à analyser est placée au centre du goniomètre et irradié par un faisceau de rayons X monochromatique avec une longueur d'onde de 1.54056 Å. Un signal proportionnel à l'intensité du faisceau diffracté est digitalisé pour pouvoir être stocké puis traité à l'aide de programmes adaptées (Winfit, Winpltr, Drxwin). Une plage angulaire allant de 20° à 100° peut être ainsi balayée avec un pas de 0.06°/s. Les valeurs de la tension d'accélération et du courant dans le filament du tube à rayons X, sont choisies égales à 40 KV et à 40 mA respectivement. La mesure de l'angle de Bragg va nous permettre de déterminer le paramètre de la maille a perpendiculaire à la surface de la couche considérée.

2- Microscopie électronique à balayage :

2.1- Introduction :

Le principe du MEB a été proposé par M. Knell dès 1935 à la même époque et par la même équipe de chercheurs que le principe du microscope électronique à transmission conventionnel, alors que ce dernier se développa rapidement et devient opérationnel vers 1935, le MEB ne fut réalisé que dans les années 1960. Son progrès a été lié à celui de l'électronique et des techniques vidéo, mais depuis lors, la technique c'est considérablement développée et le MEB est maintenant considéré comme un outil standard en sciences des matériaux [55].

La microscope électronique à balayage (MEB), au travers des signaux émis aux cours des interactions électron- solide, permet de décrire tous les aspects du solide : topographie, liaisons chimiques, distance entre atomes proche voisins, caractérisation de polarisation et de relaxation des diélectriques.

2.2- Principe de base :

On peut décrire le microscope suivant le schéma de la fig. (3.3)

Le système de production de la sonde comprend le canon à électrons, un système de condensateurs électromagnétiques qui forme une image très réduite du Crossover, cette image étant projetée par une lentille objectif sur l'objet.

Dès que les électrons sont arrachés au filament, une tension augmente leur vitesse.

Grâce à une série de lentilles électromagnétiques le faisceau d'électrons est focalisé sur l'échantillon.

Le faisceau très fin d'électrons, monocinétique, balaye point par point la surface de l'échantillon où se produisent des interactions détectées de façon synchrone avec le balayage.

Le contrôle du balayage de la surface de l'échantillon est assuré par des bobines de déflexion.

A la suite du bombardement de l'échantillon par le faisceau d'électrons, la matière *reémet* divers type de rayonnements : des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusées, des électrons Auger, des rayons X ..., etc.

Le signal électrique d'un détecteur sélectionné, après amplification, sert à moduler le faisceau d'un tube image (cathodique), dont le balayage est synchrone avec celui de l'objet ; l'intensité de ce faisceau est proportionnelle à l'intensité du signal du détecteur, donc à l'intensité du phénomène correspondant dans l'objet. Pour un type d'information choisi, capté par le détecteur respectif, il y a donc une correspondance ponctuelle entre un point d'objet et un

point de l'image sur l'écran à un moment donnée .L'image est retransmise point par point et ligne par ligne ; elle ne devient complète qu'après une période de balayage entière.

Le grandissement est déterminé par le rapport entre l'amplitude de balayage image qui est fixe et celle de balayage objet qui est réglable.

Un détecteur donné fournit un signal qui correspond à l'intensité du rayonnement considéré, en tout point de surface de l'objet, successivement. On amplifie ce signal dont on se sert pour moduler l'intensité du faisceau d'un tube cathodique.

Il est nécessaire que la surface du matériau que l'on observe soit conductrice, si elle ne l'est pas, un matériau conducteur est introduit. On prend la précaution d'établir un bon contact électrique entre l'échantillon et le porte objet (pour empêcher des charges électriques de s'accumuler sur la surface de l'échantillon, et par suite créer des champs parasites et perturber l'image.

Les portes échantillons courants permettent les divers mouvements de translation, d'inclinaison et de rotation. Le système de vide de type secondaire doit être à fort débit.

2.3- Mode de fonctionnement :

Dans le MEB, la plus grande importance est donnée au système de formation des images, grâce à un Faisceau d'électrons plus fin, un dispositif de balayage complet et des détecteurs variés. Lors l'impact des électrons incidents sur l'échantillon, divers rayonnements était émis ; électrons rétrodiffusées, électrons secondaires, RX,.....

Chacun de ces rayonnements (ces effets) peut donner lieu à la formation d'une image si on dispose d'un détecteur correspondant, capable de transformer l'effet objet en signal électrique.

2.3.a- Mode par électrons secondaires :

Les électrons secondaires ont des énergies faibles (quelques 10 eV). Bien qu'ils soient produits en tout point du cristal atteint par les électrons primaires, seuls ressortiront de l'échantillon ceux qui proviennent de zones très superficielles. Les autres seront absorbés et ne parviendront pas aux détecteurs.

Les électrons secondaires seront donc porteurs d'informations concernant les couches superficielles de l'échantillon et ils formeront facilement des images. Ces électrons subissent des pertes d'énergie aléatoire le long de leur trajet vers la surface. Les informations qu'ils transportent ne sont donc pas directement exploitables pour caractériser les atomes dont ils

sont issus. En compensation, leur section efficace globale d'émission est grande, ce qui donne un rapport signal/bruit très favorable à la formation d'images.

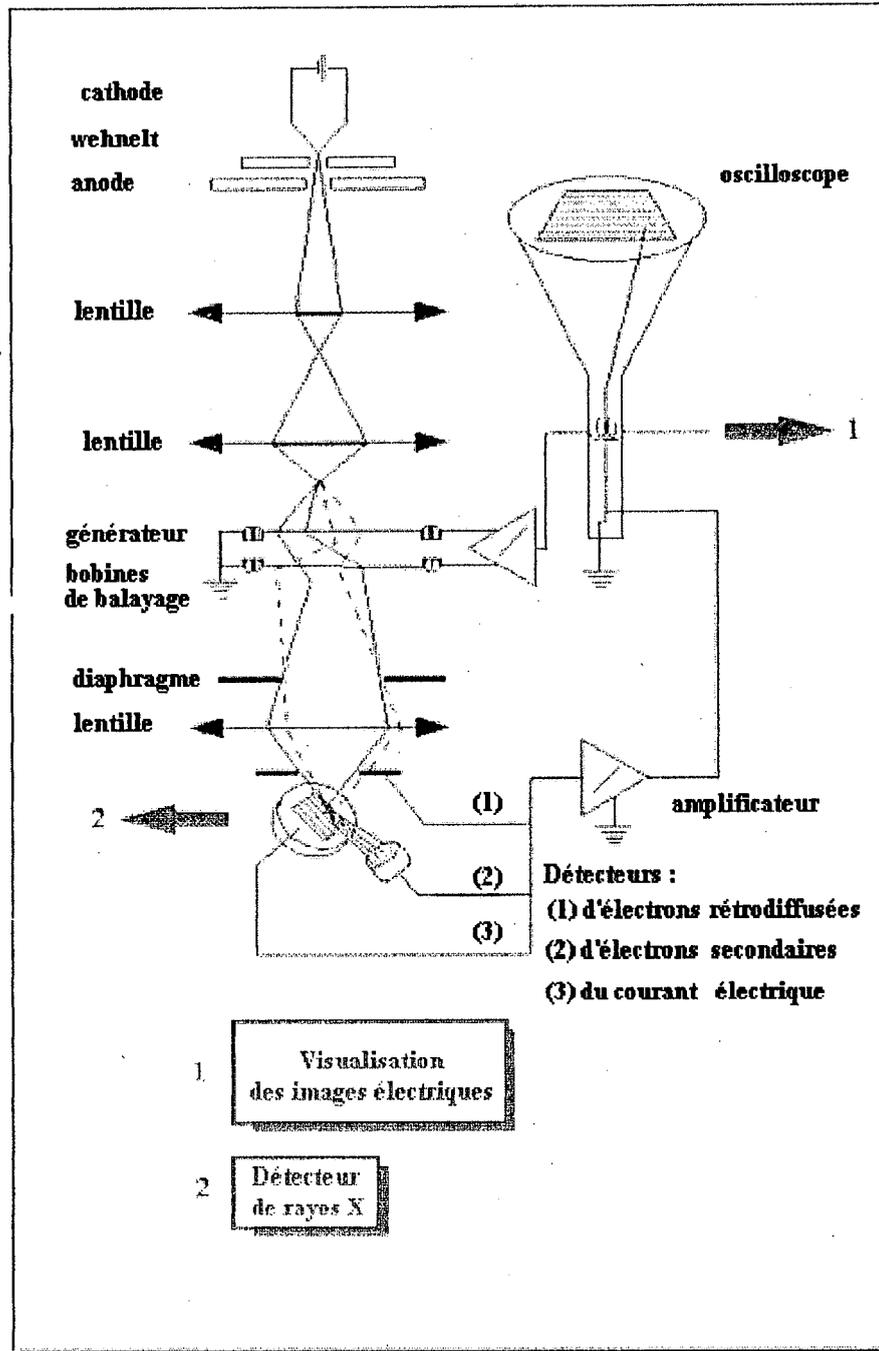


Fig. 3.3 Schéma principe du MEB

Pour ce mode $V_c \cong +200V; V_d \cong +10KV$, les secondaires sont déviés par le champ produit par le collecteur et attirés par ce dernier ; la plus grande partie d'entre eux traversent la grille du collecteur et se trouvent alors sous l'influence du champ élevé produit par le scintillateur qui les accélère à une énergie eV_d suffisante pour produire un signal dans le scintillateur.

Tous Les électrons secondaires émis dans un grand champ angulaire étant collectés, on obtient un signal intense à faible bruit de fond.

On détecte ainsi la somme (électrons secondaires + électrons rétrodiffusés). La proportion d'électrons secondaires étant très grande. On parle alors du mode de fonctionnement par électrons secondaires.

2.3.b- Mode par électrons rétrodiffusés :

Subissent des chocs élastiques sur les atomes de la cible. Ils donnent lieu à des réflexions de Bragg d'ordre élevé sur certains plans cristallins et ressortent donc par la face d'entrée. A cause de leur énergie élevée, ils proviennent de zones relativement profondes sur lesquelles ils peuvent fournir des informations. Les électrons rétrodiffusés ont une énergie élevée, $E_r \gg eV_c$; ils ne sont pas pratiquement déviés par le champ produit par le collecteur. Seuls les électrons rétrodiffusés dont la trajectoire rectiligne passe par le diaphragme du détecteur arrivent sur le scintillateur avec une énergie voisine de E_0 .

L'angle solide de détection étant petit, ces électrons donnent un signal relativement faible avec un bruit de fond élevé.

Pour ce mode, $V_c \cong +200V$, $V_d = 0$ les électrons secondaires sont captés par le collecteur; seuls les électrons rétrodiffusés arrivent donc au scintillateur avec leur énergie $E_r \cong E_0$. Le signal obtenue est assez faible avec un fort bruit de fond.

2.4- Système de détection :

2.4.1- Détecteur à scintillation :

Le détecteur à scintillation (Fig.3.4) est utilisé principalement pour collecter les électrons secondaires [fig.], il comporte un collecteur (grille) porté au potentiel $V \cong 200 - 400V$ par rapport à l'échantillon. Le champ électrique détourne vers le collecteur les électrons secondaires. On doit ensuite les accélérer, et pour cela, on porte l'entrée du scintillateur à un potentiel de $+10KV$ environ par rapport à l'échantillon; ils ont alors assez d'énergie pour que le scintillateur émet des photons qui seront multipliés par le photomultiplicateur.

Les électrons rétrodiffusés, d'énergie voisine de celle des électrons incidents, sont insensibles au champ du collecteur.

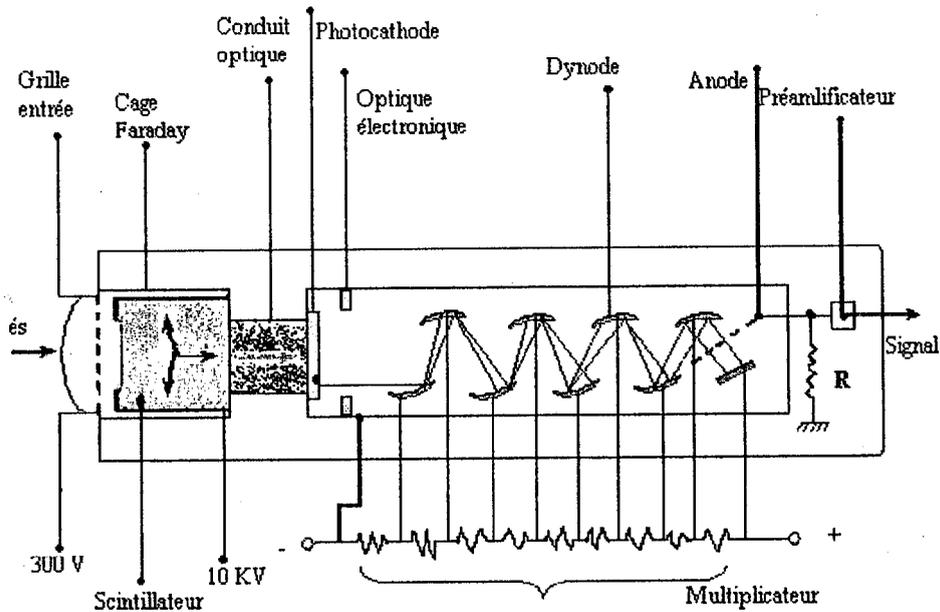
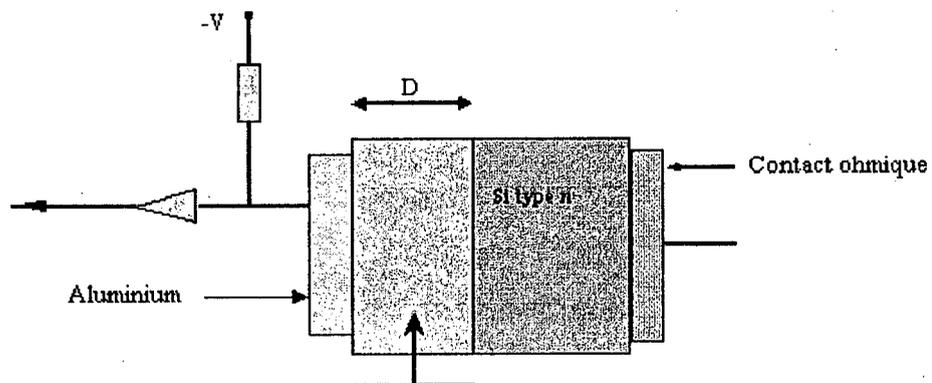


Fig. 3.4 Détecteur des électrons secondaires à scintillation.

2.4.2- Détecteur à semiconducteur :

Utilisé pour les électrons rétrodiffusés. Ce dernier a une énergie suffisante pour créer plusieurs paires électrons trous. Une tension imposée au semiconducteur empêche les électrons de se recombiner aux trous en les éloignant les uns des autres, ce qui produit un courant que l'on peut amplifier (fig.3.5). Pour un meilleur rapport signal/bruit de l'image en électrons rétrodiffusés, il est beaucoup préférable d'utiliser un détecteur à semiconducteur à jonction superficielle ayant la forme d'un disque placé au dessus de l'échantillon ; on obtient ainsi un angle solide de détection élevé. Le disque est percé d'un trou pour le passage du faisceau direct. Il est généralement divisé en deux secteurs ou en quatre secteurs, ce qui permet de différents types de contraste par combinaison des signaux respectifs.



Zone déserté, suffisamment profonde (D) pour que les électrons rétrodiffusés incidents perdent toute leur énergie en créant des paires .

Fig.3.5 Détecteur à semiconducteur des électrons rétrodiffusés.

2.5- Formation du contraste (divers types de contraste) :

Une image est observable lorsqu'elle présente un contraste, c'est-à-dire une variation relative du signal vidéo entre deux points voisins de l'image [56] (écart d'intensité entre les différents points de l'image).

Le contraste obtenu dans un MEB peut être lié à la topographie de la surface de l'échantillon, à sa nature chimique, ou à l'orientation cristallographique de la surface de l'échantillon, à sa nature chimique, ou à l'orientation cristallographique différente de zones du cristal du matériau observé.

2.5.1- *Contraste topographique :*

Le plus important, trouve son origine dans l'émission électronique secondaire. Ce contraste provient des irrégularités de surface de l'échantillon (lignes de glissement, trace de joints de grains ou joints de phase à la surface (attaque chimique, traitement thermique), reliefs, raies de polissages ...).

Les images topographiques peuvent être obtenues avec des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés. Le contraste est lié au fait que le taux d'émission d'électrons par la surface dépend de l'angle d'incidence du faisceau primaire : plus l'incidence est rasante, plus le taux d'émission est grand.

Les zones non vues par le détecteur apparaîtront plus sombres ; les électrons rétrodiffusés reçus par le détecteur proviennent d'un volume important de l'échantillon, et l'image correspondante présente une résolution médiocre.

2.5.2- *Contraste chimique (numéro atomique) :*

L'énergie des électrons secondaires est très faible, ils ne proviennent que d'une couche superficielle très mince ($\sim A^\circ$), qui est généralement une couche étrange (métallisation, adsorption, contamination ...). Les $e.s$ provenant de l'échantillon intrinsèque sont généralement absorbés par cette couche. Le contraste observé en mode $e.s$ n'est donc pas directement significatif de la composition de l'objet.

Le taux de démissions d'électrons rétrodiffusés est une fonction croissante de numéro atomique des atomes de l'échantillon (le taux d'émission des $e.s$ est constant).

Si les zones distinctes contiennent des atomes différents, celles-ci apparaîtront d'autant plus claires que les atomes sont lourds. Les électrons rétrodiffusés ayant une énergie relativement grande, ils peuvent traverser une couche superficielle mince (couche de métallisation, d'oxydation,...) et ils sont à l'origine d'un contraste ou de numéro atomique. L'utilisation de cet effet pour l'analyse quantitative a été tentée. La mise des niveaux de gris de l'image en é.r fournit en effet, après étalonnage, une estimation de la composition élémentaire moyenne de la surface de l'objet.

2.5.3- Contraste d'orientation (ou cristallographique) :

Ce contraste est lié à l'effet de canalisation électronique. Il se manifeste sur une image en électrons rétrodiffusés. Le taux d'émission de ceux-ci dépend de l'orientation des plans cristallins par rapport au faisceau incident ; les zones orientées sous une incidence de Bragg par rapport au faisceau incident apparaîtront claires, relativement aux autres. Ce contraste se verra d'autant plus facilement que le faisceau incident est faiblement convergent et que la surface de l'échantillon est plane [57].

2.6- Canalisation électronique :

Au faisceau d'électrons monocinétique est associé (loi de Broglie) une longueur d'onde, il s'ensuit que si l'échantillon est monocristallin, à l'échelle de la dimension du faisceau électronique) on peut obtenir un phénomène de diffraction chaque fois que l'angle du faisceau incident passe en position de Bragg. Dans ce cas, les électrons tendent à être canalisés à l'intérieur du cristal et le rendent des électrons rétro diffusés chute.

Le phénomène de canalisation électronique trouve son origine dans la loi de Bragg.

On fait osciller le faisceau incident autour d'un point fixe de la surface de l'échantillon. Pour chaque angle d'incidence, l'intensité d'électrons rétro diffusés reçue sur le détecteur est utilisée pour moduler l'intensité du spot du tube cathodique [58].

2.7- Pilotage du MEB par ordinateur :

Le pilotage se fait à trois niveaux : réglage de colonne, contrôle des accessoires et du porte échantillon, traitement des données.

Le pilotage de colonne est d'un intérêt majeur en particulier dans la caractérisation des isolants puisque l'expérience consiste à passer de tensions d'accélération élevées (30KV) à

des tensions très basses (100V) sans perturbation de l'alignement optique. Cette opération nécessite de mettre en mémoire toutes les conditions de réglage des différentes lentilles.

Le pilotage des accessoires est particulièrement important pour le contrôle du temps d'implantation, lequel peut varier, selon les besoins, de la microsonde à plusieurs secondes.

Le contrôle de température, étalonnage des détecteurs d'électrons secondaires et de rétrodiffusion, enregistrement du courant échantillon à grande vitesse d'échantillonnage sont aussi des fonctions nécessaires à la caractérisation des isolants.

En dehors des logiciels d'analyse X, le traitement des données se limitait jusqu'à maintenant à l'analyse d'image.

2.8- Microanalyse par faisceaux d'électrons :

En combinaison avec un MEB, on utilise généralement un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS). Le microscope est équipé en général d'un détecteur EDS, utilisé à des fins de microanalyse X ; l'analyse élémentaire de la cible à partir de ces émissions de rayons X caractéristiques constitue une des méthodes quantitatives les plus précises, associable au MEB.

L'image par émission de rayons X est formée à l'aide du rayonnement X caractéristique (K_{α} ou L_{α}) d'un élément choisi, contenu dans l'échantillon ; elle représente donc une carte de répartition de cet élément dans une couche superficielle d'environ $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

Pour une carte de répartition significative, il faut travailler avec un objet à surface polie. Avec un objet à surface brute, l'effet topographique fausse le résultat.

Le MEB peut également travailler en mode à sonde fixe ; en principe on peut donc faire la microanalyse quantitative.

De toute façon, il faut un échantillon parfaitement plan. Ce n'est que pour l'analyse qualitative qu'on peut utiliser un échantillon brut.

Des programmes simplifiés de correction de matrice ont été mis au point pour la microanalyse au MEB par spectrométrie à dispersion d'énergie.

On peut former une image à l'aide du rayonnement X caractéristique d'un des éléments de l'échantillon. On obtient ainsi la carte de répartition de l'élément considéré dans l'échantillon (le détecteur EDS est insensible aux photons X d'éléments légers dont on ne pourra pas obtenir la carte de répartition).

2.9- Conditions de travail :

L'étude morphologiques des surfaces de échantillons et des substrats est effectuée sur un microscope électronique à balayage de type XL30 équipé d'un spectromètre dispersif en énergie, la tension d'accélération varie entre 15 et 25 Kev , selon les échantillons .

3- Spectroscopie de Rétrodiffusion Rutherford de Particules Chargées (RBS)

3.1- Introduction :

La RBS peut être considérée comme technique non destructive qui est largement utilisé pour l'analyse de surfaces et interfaces, cette méthode peut être étendue à une analyse en profondeur permettant la détermination de profils de concentration.

Lors de l'interaction d'un faisceau mono énergétique de particules chargées (généralement des ions ${}^4\text{He}^+$ ou ${}^1\text{H}^+$) de quelques Mev avec un échantillon , une petite fraction subit des collisions avec un angle θ (de 15° à 180°) par rapport à la direction initiale du faisceau , et dans un angle solide $d\Omega$.

L'angle des particules rétrodiffusées élastiquement va permettre d'identifier les masses des atomes de la cible, leurs positions en énergie ainsi que leurs concentrations [59].

3.2- Concept physique :

Après collision élastique avec un noyau de la cible, l'ion va être expulsé hors du matériau (couche) avec une perte d'énergie. En appliquant le principe de conservation de l'énergie et la quantité de mouvement, l'énergie de cet ion rétrodiffusée peut être mesurée et comparée à l'énergie initiale E_0 de l'ion projectile :

$$\frac{E_1}{E_0} = K = \left[\frac{(m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} + m_2 \cos \theta}{m_1 + m_2} \right]^2 \quad (3.6)$$

Où : E_0 : énergie cinétique de la particule incidente.

E_1 : énergie cinétique de la particule rétrodiffusée.

K : facteur cinématique.

m_1 : masse de la particule incidente.

m_2 : masse de l'atome cible.

θ : angle de rétrodiffusion (souvent proche de 180°).

Donc, une simple mesure de l'énergie des particules rétrodiffusée permet la détermination de la nature des atomes cible.

3.3- Section efficace de diffusion :

C'est seulement une petite fraction des projectiles est rétrodiffusée, et pour que cette technique soit quantitative, il est nécessaire de connaître la quantité rétrodiffusée à chaque angle θ , en d'autres termes la probabilité d'interaction entre l'ion incident et l'atome cible. En première approximation, la section efficace différentielle est donnée par la formule de Rutherford dans le système du Laboratoire :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E \sin \theta}\right) \left[\frac{\cos \theta + \left(1 + \frac{m_1}{m_2} \sin \theta\right)}{1 - \left(\frac{m_1}{m_2} \sin \theta\right)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.7)$$

Où Z_1 : numéro atomique de la particule incidente.

Z_2 : numéro atomique de l'atome cible.

e : charge de l'électron.

La section efficace différentielle de diffusion définit la sensibilité de détection ; cette sensibilité augmente avec les atomes lourds et diminue avec l'énergie des particules incidentes. Si l'on désigne par :

I_0 : le nombre de particules incidentes par seconde.

n : le nombre d'atomes diffuseurs par cm^3 de la cible.

x : l'épaisseur de la cible, supposée très mince.

Le nombre I de projectiles diffusés, enregistrés par le détecteur est donné par la relation suivante :

$$I = I_0 n x \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) \quad (3.8)$$

Cette relation permet de calculer les concentrations atomiques n des divers constituants de l'échantillon.

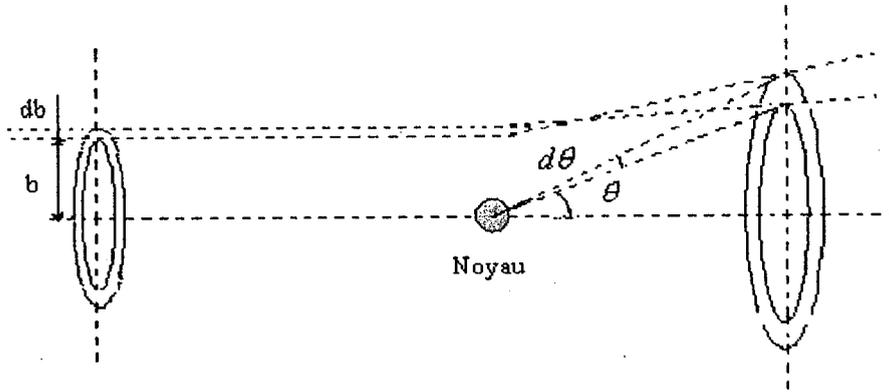


Fig.3.6 Diffusion d'un ion sur un atome.

3.4- Perte d'énergie :

Lorsque la particule incidente pénètre dans la cible, elle perd de l'énergie avant et après le choc élastique. La perte d'énergie est attribuée au pouvoir d'arrêt $\left(\frac{dE}{dx}\right)$ qui dépend de la nature de la cible et de l'énergie des ions projectiles.

Avant collision, l'énergie du projectile à la profondeur x est :

$$E_x = E_0 - \int_x^x \left(\frac{dE}{dx}\right) dx \quad (3.9)$$

Après diffusion l'énergie de la particule devient KE_x .

A la sortie de la cible, la particule émergente a perdu une nouvelle quantité d'énergie, et quand il atteint le détecteur, son énergie est :

$$E_d = K \left[E_0 - \int_0^x \left(\frac{dE}{dx}\right) dx \right] - \int_0^{\frac{x}{\cos \theta}} \left(\frac{dE}{dx}\right) dx \quad (3.10)$$

θ Représente l'angle de diffusion.

On désigne par ΔE la différence d'énergie entre la particule rétrodiffusée à la surface d'une profondeur Δx :

$$\begin{aligned} \Delta E = KE - E_0 &= \left[K \left(\frac{dE}{dx}\right)_{inc} + \frac{1}{\cos \theta} \left(\frac{dE}{dx}\right)_{em} \right] \Delta x \quad (3.11) \\ &= [S] \Delta x \end{aligned}$$

Où : $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{inc}$: est une valeur moyenne du pouvoir d'arrêt entre l'énergie incidente E_0 et

$$E_0 - \Delta E_{inc}$$

$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{em}$: Le pouvoir d'arrêt du matériaux.

$[S]$: est définie comme le facteur de perte d'énergie de rétrodiffusion ou pouvoir d'arrêt.

$$[S] = K \left(\frac{dE}{dx}\right)_{inc} + \frac{1}{|\cos \theta|} \left(\frac{dE}{dx}\right)_{em} \quad (3.12)$$

Fréquemment on utilise la section efficace d'arrêt donnée par :

$$\varepsilon = \frac{1}{N} \left(\frac{dE}{dx}\right) \quad (3.13)$$

3.5- Composition d'une couche mince monoatomique :

Un des avantages de la technique RBS est la facilité d'interprétation du spectre. Le spectre enregistré représente le nombre des particules α détectées en fonction de leur énergie.

Le nombre Q des particules rétrodiffusées et analysées par le détecteur

$$Q = N_0 \Omega \sigma(E) \frac{\Delta x}{\cos \alpha} \quad (3.14)$$

Q : Nombre de coups dans le détecteur

N_0 : Nombre des particules incidents

Ω : Angle solide du détecteur

$\sigma(E)$: Section efficace différentielle

Δx : Épaisseur de la couche (*atomes / cm²*)

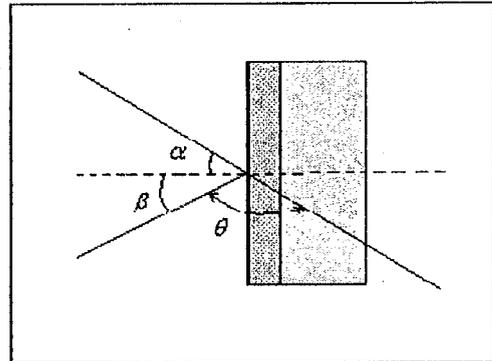


Fig.3.7 .angles de Rétrodiffusion RBS.

On peut déduire que le nombre de particules rétrodiffusées et analysées par le détecteur à l'énergie E (H=hauteur du spectre à l'énergie E) s'exprime par :

$$H(E) = N_0 \left(\frac{d\sigma}{d\theta}(E)\right) d\theta N_c \tau \quad (3.15)$$

Avec : N_c : Nombre d'atomes par *cm³* dans l'échantillon

τ : Épaisseur de matériau correspondant à la largeur en général d'un canal δE

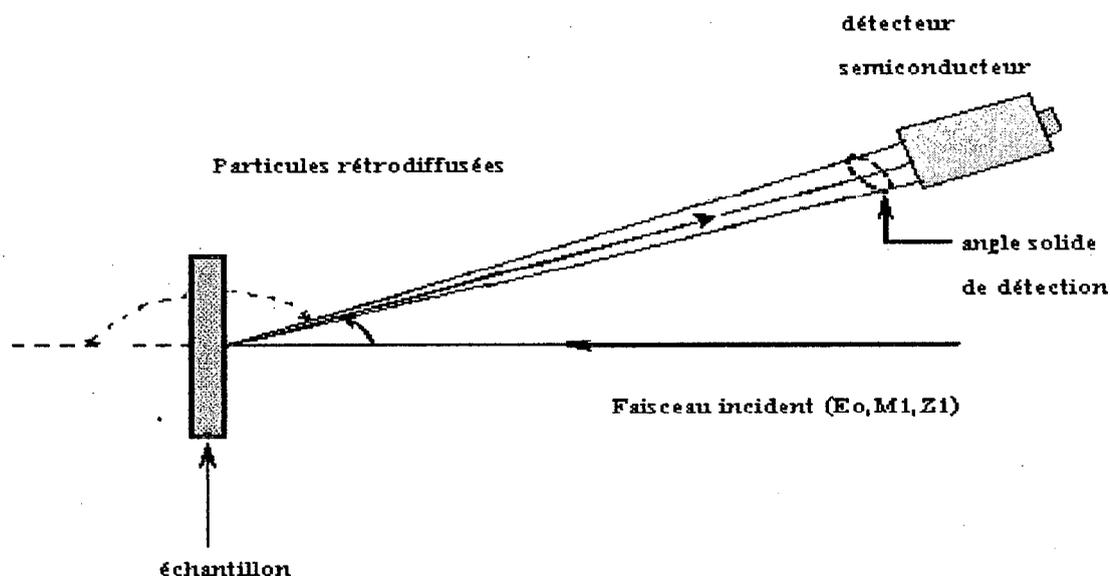


Fig. 3.8 Schéma d'une expérience de rétrodiffusion élastique.

3.6- La canalisation couplée à la RBS :

En 1912, Stark et Brandt [60] signalent que si l'on voit des ions positifs sur un monocristal, la pénétration de ceux-ci dépend relativement de l'orientation du faisceau et du cristal. Stark a fait une hypothèse simple « les ions pénètrent plus facilement dans le cristal le long des canaux creux bordés de rangées denses que dans toute autre direction.

Lorsque les ions incidents pénètrent dans la cible, ils peuvent être rétrodiffusés par la première couche atomique, mais aussi par quelques couches suivantes. Lorsque le faisceau incident aligné avec un axe ou un plan du cristal, il est guidé par les potentiels générés par les rangées atomiques, présentées sur la figure (Fig.3.9) ; c'est la canalisation axiale ou planaire.

Quand un ion pénètre dans un cristal avec une direction voisine de celle de l'axe cristallin considéré, il subit des forces focalisantes qui stabilisent sa trajectoire au centre du canal. On conçoit alors qu'une particule chargée puisse être ainsi renfermée et canalisée dans un tunnel.

Ce phénomène est observé expérimentalement lorsque l'angle entre la direction des particules incidentes et une direction privilégiée de la cible cristalline est faible.

En plus de l'analyse qualitative et quantitative, la RBS combinée avec la canalisation pour une structure cristalline peut nous fournir d'autres informations sur le degré de perfection du cristal, la localisation des impuretés et la nature des défauts dans la cible étudiée.

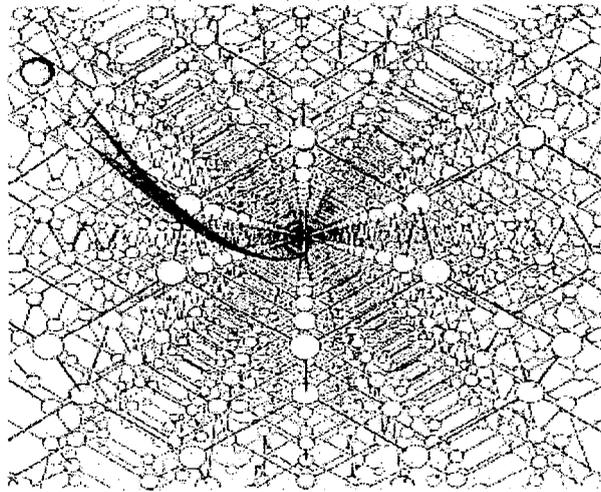


Fig.3.9 Canalisation d'un ion incident dans une direction privilégiée d'un monocristal à l'échelle microscopique.

3.7- Simulation RBS :

Dans le cas des spectres RBS compliquées, à partir d'un modèle mathématique et à l'aide de calculs numériques, on construit un spectre théorique. Pour schématiser ce spectre, il faut utiliser le programme RUMP.

Le code original RUMP a été développé à l'université Cornell par les étudiants gradués L.R.Doolittle et M.O.Thompson de groupe de recherche de Dr.J.W.Mayers avec l'aide de R.C.Cohran. Le développement des algorithmes efficaces de simulation et des algorithmes semi-automatique de recherche a formé une majeure partie de thèse de L.R. Doolittle [61]. Le programme RUMP est conçu spécifiquement pour l'analyse et la simulation des données de la spectrométrie RBS.

Le principe de la simulation repose sur l'effet qu'on peut décrire l'échantillon comme un ensemble de couches superposées de composition constante. Ces couches sont présentées par une fonction de perte d'énergie qui est calculée en appliquant la loi de Bragg d'additivité des sections efficaces de freinage pour un milieu composé. La superposition des différentes contributions de chaque élément dans chaque couche permet d'obtenir un spectre simulé dont la qualité dépend éventuellement de la perte d'énergie dans une couche et de l'interpolation finale du spectre.

Pour la simulation du pouvoir d'arrêt, la version originale de Dos (faite par J.F.Ziegler, J.P.Biecrsack et U.Littmark), a employé un polynôme d'ordre 6 adaptés au pouvoir d'arrêt pour l'hydrogène et l'hélium. Les fichiers des données ont été limités en service au dessous de 3.5 mev. Quand la version est convertie du Fortran en C, la gamme

d'énergie de chaque table est déterminée au temps d'exécution basé sur l'énergie de faisceau étant simulé. Des tables multiples pour différentes gammes d'énergie ont été ajoutées. La génération de ces tables a été basée sur un modèle analytique du pouvoir d'arrêts empiriques pour les ions de l'hydrogène et l'hélium dans les solides.

3.8- Conditions de travail :

Les conditions opératoires de la spectroscopie RBS sont présentées dans le tableau 1

Nature de l'accélérateur	Van de Graff
Nature de faisceau incident	He ++
Intensité du faisceau	30 à 40 (μ A) (2-2.5) x 10 ¹¹ coups/sec
Energie incident (MeV)	2
Diamètre du spote du faisceau (mm)	2
Charge (μ C)	60 – 80
Temps d'exposition (sec)	1500 à 2000
Angle solide (msr)	0.3
Angle de détection θ	170°
Nature de détecteur	Barrière de surface
Résolution du détecteur	\pm 40 KeV

Tab.3.1. Conditions RBS

4- Spectroscopie des électrons AUGER :

4.1- Introduction :

L'effet Auger a été découvert en 1925 par Pierre Auger [62], alors qu'il travaillait sur les rayons X. P. Auger [63] se proposait de visualiser les diverses étapes de photoexcitation atomique ; l'effet Auger venait d'être découvert.

Mise en œuvre en 1953 par Lander [64], la spectroscopie d'électrons Auger s'est inscrite dans le développement des sciences de surface. Le faible parcours moyen des électrons Auger dans la matière, fait que cette spectroscopie permet d'identifier les éléments chimiques présents dans les premières couches atomiques de la surface.

La forme finale de la spectroscopie Auger est due à Harris [65] qui proposa en 1968 de considérer la dérivée qui permet de s'affranchir du fond continu de la distribution et de visualiser plus précisément les pics d'électrons Auger. Cette méthode représente une part importante de l'intérêt de cette spectroscopie pour l'analyse des couches très minces [66].

4.2- Aspect fondamental :

un atome ionisé à un niveau donnée (par un rayonnement électromagnétique ou électronique) peut se désexciter suivant deux processus concurrentiels , l'énergie étant dégagée respectivement sous forme d'un photon X caractéristique ou sous forme d'un électron Auger (l'éjection du premier électron entraîne une perte d'énergie compensée par une transition Auger) .Fig. 3.8.

4.2.1- Ionisation atomique et émission Auger :

Le calcul de la section efficace d'ionisation σ d'un niveau donnée montre que σ est de la forme [66]:

$$\sigma = \frac{\pi e^4}{E_x^2} Z_x b \frac{\ln U}{U} \quad (3.16)$$

Avec E_x énergie de liaison du niveau x

U : énergie réduite définie par : $U = \frac{E_0}{E_x}$ (3.17)

b : constante arbitraire

e : Charge de l'électron

Z_x : Nombre d'électrons du niveau ionisé d'énergie E_x .

4.2.3- Émission Auger : classification :

La lacune créée sur le niveau K (L, M, \dots) avec la section efficace $\sigma_K(\sigma_L, \sigma_M, \dots)$ est remplie à partir d'un niveau externe (L_{II}, \dots) et la différence d'énergie $E_K - E_{L_{II}}$ est transférée à un électron d'un autre niveau. L'électron Auger émis est désignée par $KL_{II}M_{III}$ et toute émission de la série K est du type général KX_pY_q où X et Y se rapportent aux différentes couches, p et q aux sous-couches. En pratique, il est courant de ne désigner que les couches atomiques et l'électron émis s'appelle alors KLL, KLM ou plus généralement KXY . De la même manière, les émissions des séries L et M sont appelées $L_iX_pY_q$ ou $M_iX_pY_q$.

Lorsque les atomes sont réunis pour former un solide, on peut s'interroger sur les modifications dues à la proximité de ces voisins dans le réseau cristallin. En tenant compte de Φ , la fonction du travail (l'énergie nécessaire pour extraire un électron situé dans le niveau de Fermi et l'amener dans le vide à une énergie cinétique nulle), et du contact électrique de l'échantillon et le spectromètre (leur niveaux de Fermi sont alignés), l'énergie cinétique exacte de l'électron analysé est donnée par la relation :

$$\begin{aligned} E_{WXY}(Z) &= E_W(Z) - \frac{1}{2} [E_X(Z) + E_X(Z+1) + E_Y(Z) + E_Y(Z+1)] - \Phi - (\Phi_a - \Phi) \\ &= E_W(Z) - \frac{1}{2} [E_X(Z) + E_X(Z+1) + E_Y(Z) + E_Y(Z+1)] - \Phi_a \end{aligned} \quad (3.19)$$

Avec $(\Phi_a - \Phi)$ différence des fonctions de travail de l'analyseur et de l'échantillon.

Cette relation montre que l'effet de la fonction de travail de l'échantillon sur l'énergie cinétique de l'électron analysé n'est pas observable dans ces conditions. [67].

En pratique, les principales transitions Auger sont répertoriées en fonction de l'énergie [68]. On remarque les transitions les plus probables pour les éléments de numéro atomique allant de 3 à 14 sont les transitions KLL , pour $Z = 14$ à 40 ce sont les transitions LMM et pour $Z = 40$ à 79, les transitions MNN . Les transitions du type NOO concernant les éléments plus lourds.

4.2.5- Expression du signal Auger :

La spectroscopie Auger est très sensible à la composition chimique de surface des échantillons, ce qui est dû à la faible valeur du libre parcours moyen λ des électrons dans la matière, aux énergies considérées. Ce parcours est donné par la relation (d en nm) :

$$\lambda = d \left[538E^{-2} + 0.41\sqrt{dE} \right] \quad (3.20)$$

Considérons un échantillon homogène, de concentration atomique, le courant due aux électrons Auger émis à la distance z sous la surface dS [69] :

$$dI = I_p n \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \Omega_0 T \exp\left(\frac{-Z}{\lambda \sin \theta} \right) \frac{1}{\sin \theta} dz \quad (3.21)$$

où I_p est le courant d'électrons primaires ; $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)$ la section efficace Auger différentielle ; Ω_0 l'angle solide d'acceptance de l'analyseur ; λ libre parcours moyen des électrons , T le facteur de transmission de l'analyseur ; et θ la direction d'émission.

La contribution de l'échantillon :

$$I = \int_{z=0}^{z=\infty} dI = Kn \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \lambda \quad (3.22)$$

Où : $K = I_p \Omega_0 T$: facteur caractéristique de l'appareillage, en supposant que le facteur T dépend peu de l'énergie des électrons Auger .

4.2.6- Importance de la rétrodiffusion

L'émission Auger résulte des ionisations produites par impact du faisceau primaire et des atomes des couches superficielles produites par l'ensemble des électrons rétro diffusés . On définit le rendement total R^A

La production d'électrons Auger par les électrons rétrodiffusés est caractérisées par un facteur r^A définit par :

$$R^A = \frac{I_R^A + I_0^A}{I_0^A} = 1 + r^A \quad (3.23)$$

I_R^A , I_0^A désignent respectivement les intensités Auger produites par les électrons rétrodiffusés et par les électrons primaires , r^A est la production d'électrons Auger par les électrons rétrodiffusées .

Dans la pratique , il est intéressant de disposer de formules semi empirique permettant de déterminer , avec une bonne approximation , l'ordre de grandeur du facteur r^A ou R^A . Une approche consiste à utiliser la formule classique en spectrométrie des rayons X :

$$R^A = 1 + 2.8\eta \left(1 - \frac{0.9}{U} \right) \quad (3.24)$$

Avec η coefficient de rétrodiffusion.

4.3- Méthodes de détection :

La détection peut se faire en mode comptage, soit par détection synchrone. La technique de comptage permet de minimiser l'influence du bruit propre du détecteur, la détection synchrone qui permet la réduction du bruit dans la bande des basses énergies.

4.4- Divers modes de fonctionnement :

Deux modes de fonctionnement du spectromètre sont possibles. « CAE » Constant Analyser Energy et « CRR » Constant Retarding Ratio. Dans le premier mode (CAE), la résolution absolue ΔE_I reste constante au cours du balayage en énergie du spectre des électrons émis, tandis que dans le deuxième mode (CRR), c'est la résolution relative du spectromètre $r_R = \frac{E_E}{E_p}$ qui reste constante au cours du balayage. E_e énergie des électrons

Auger émis, E_p énergie de passage des électrons dans l'analyseur.

Dans la pratique courante ; lorsque on s'intéresse aux problèmes d'analyse quantitative, le mode d'analyse qui nous semble le mieux adapté est le mode CAE. Il permet si l'on tient compte de la variation de transmission du spectromètre avec l'énergie. L'utilisation de ce mode pour l'analyse des spectres d'émission secondaires, et plus généralement des spectres basses énergies, peut poser des problèmes lorsqu'on utilise une détection par comptage [72]. Pour la gamme intermédiaire des énergies des pics Auger ($200eV < E_A < 2000eV$), les possibilités de détection en mode CAE et CRR sont très voisines. Le mode CRR est particulièrement intéressant pour la détection des pics Auger de faible énergie ($E_A < 150eV$). L'influence du fond des électrons secondaires est minimisée et la détection des pics basses énergies est grandement facilitée.

4.5- Instrumentation :

La spectroscopie Auger doit être mise en œuvre dans une enceinte sous ultravide. La cible à analyser est bombardée sous incidence normale si le canon à électrons qui sert de sonde est coaxial avec l'analyseur, sinon une incidence plus ou moins rasante. Les analyseurs permettant l'analyse en énergie des électrons rétrodiffusés sont de plusieurs types :

- 1- à potentiel retardateur ou RFA (Retarding Field Analyzer)
- 2- à miroir cylindrique ou CMA (Cylindrical Mirror Analyzer)
- 3- hémisphérique

4- combiné RFA- CMA.

Le RFA, n'est plus guère utilisé que comme analyseur d'appoint dans les enceintes dédiées à la caractérisation structurale de surfaces où les informations sur la composition chimique des surfaces restent de première nécessité. La lentille de transfert permet d'éliminer des électrons produits par les parois de la chambre de l'objectif sous l'effet du bombardement par les électrons rétrodiffusés par l'échantillon. Le système retardateur à grilles permet une amélioration du pouvoir de résolution R.

Le CMA est un des analyseurs les plus couramment construits et les plus performants pour l'analyse Auger tandis que les autres types d'appareils sont souvent développés en combinaison avec d'autres méthodes analytiques [73]. Les analyseurs CMA sont utilisés à cause de leur efficacité élevée de transmission mène à améliorer les rapports signal/bruit.

Le filtrage et l'analyse des électrons secondaires sont assurés par un analyseur à miroirs cylindriques. On peut avoir sur la figure (fig.3.10) un schéma général du dispositif d'analyse.

L'analyseur se compose de deux cylindres coaxiaux de rayons R_1 et R_2 et d'un canon à électrons positionné à l'intérieur du premier cylindre et dont l'axe optique coïncide avec l'axe du deux cylindres. Le cylindre intérieur est mis à la masse. Il présente deux fentes F_1 et F_2 qui permettent de guider les électrons secondaires d'énergie bien définie vers le photomultiplicateur.

La trajectoire des électrons est alors fonction de la tension négative V appliquée au cylindre extérieur et de l'énergie des électrons. Un générateur de balayage agit sur la tension.

Un modulateur permet de superposer à la tension V une faible tension alternative et de réaliser ainsi, avec l'aide d'un détecteur synchrone la différenciation du signal $N(E)$. Le tiroir de contrôle Auger comprend également un électromètre affichant le courant traversant le substrat.

Les électrons secondaires sont ensuite collectés à leur sortie par la fente F_2 par un multiplicateur d'électrons qui amplifie le signal avant de l'envoyer sur la détection synchrone

qui réalise la différenciation et on obtient finalement le signal $\frac{dn}{dt}$ soit sur un oscilloscope, soit sur une table traçante.

4.6- Conditions de travail :

Les conditions de travail des éléments détectés : Sb (454 eV), Cu (920 eV), O (503 eV), C (272 eV), Si (1612 eV).

L'énergie des électrons primaires : 3Kev. Le courant : 0.9 μA

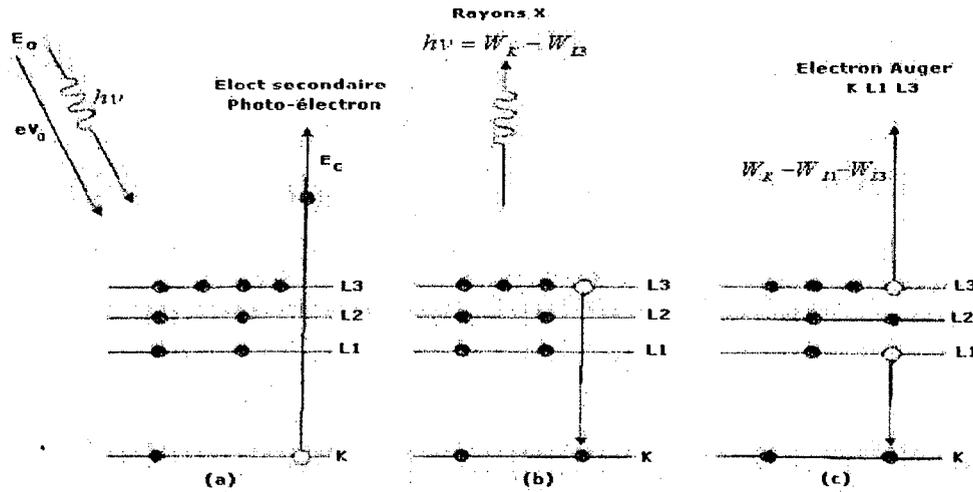


Fig. Spectrometre utilisant un analyseur cylindrique à miroir (CYLA).

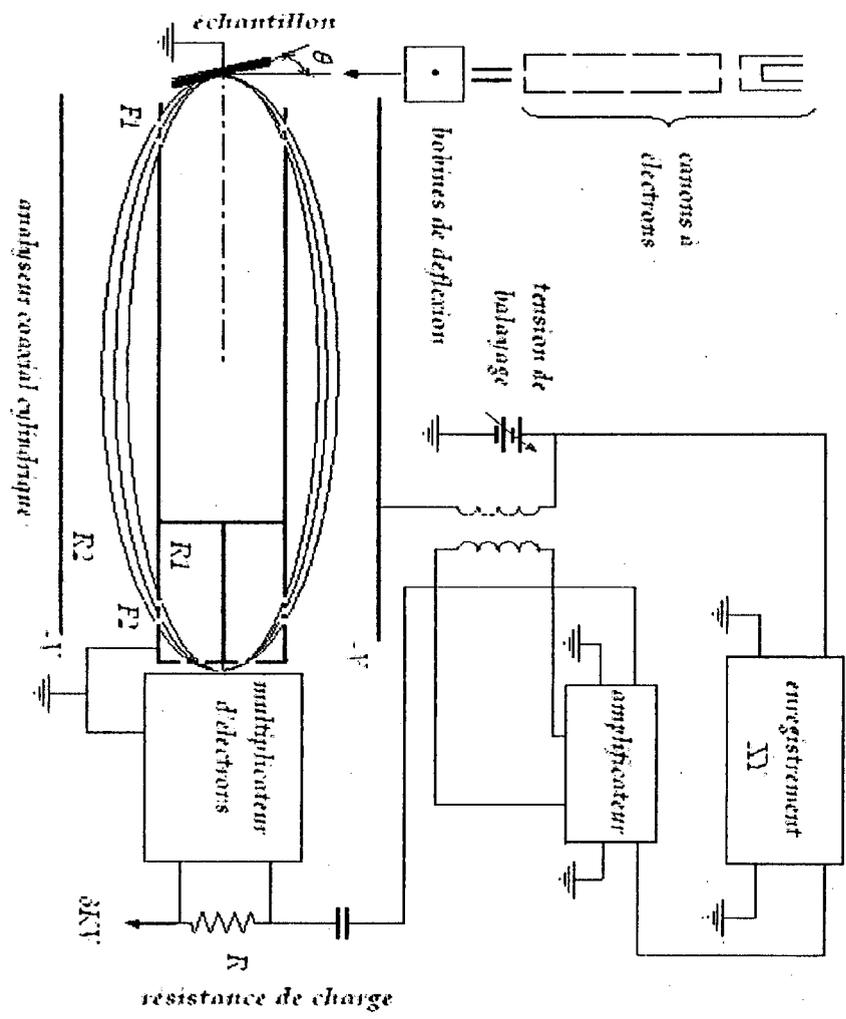


Fig.3.10. (a) Processus Auger ; (b) Spectroscopie Auger

5- Microscopie électronique en transmission :

5.1- Introduction :

Les limites de la résolution de la microscopie sont approximativement par la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Donc, si on veut utiliser des photons pour voir des atomes, il faut utiliser des rayons X. Or il n'existe pas de lentilles pour les rayons X qui ont une fâcheuse tendance à tout traverser en ligne droite, par conséquent il est impossible de concevoir un microscope utilisant ce rayonnement. À partir de la révélation de la dualité onde corpuscule et l'aide de l'optique électronique, on puisse voir les atomes. Le premier microscope électronique fut conçu en 1931 par Ernst Ruska (Prix Nobel en 1986).

5.2- Principe :

Les électrons du faisceau primaire passent à travers l'échantillon. L'image est fournie par les électrons, qui :

- ✓ N'ont pas subi d'interaction avec l'échantillon ;
- ✓ Ont subi des collisions élastiques avec l'échantillon.

Par conséquent, cette image, qui est obtenue sur un écran fluorescent du MET, résulte du:

- Contraste d'adsorption, qui permet de visualiser les zones sombres, correspondant aux atomes ayant un nombre atomique élevée ;
- Contraste de diffraction, qui résulte des défauts de structure (empilement, vis, etc.).

Les électrons sont accélérés par une tension de plusieurs centaines de Kev, afin de pouvoir traverser la lame.

5.3- Instrumentation :

Le microscope électronique est constitué schématiquement d'un système d'illumination de l'échantillon (canon et lentilles condenseurs), et d'un système de formation de l'image (Fig.3.11).

5.3.1- Canon à électrons :

A la source du système d'illumination se trouve évidemment le canon à électrons (en général un filament de tungstène, équipé d'un système Wehnelt pour réduire la divergence de l'axe optique).

5. 3.2- Système électro- optique:

Le faisceau d'électrons émis par la canon est repris par un système de lentilles, dites condenseurs (bobines magnétiques et diaphragme), destiné à transférer ce faisceau sur l'objet qui est constitué d'une lame suffisamment mince pour être transparente aux électrons incidents.

Les électrons transmis à travers l'échantillon sont repris par la lentille objective qui en donne une image intermédiaire. Cette image est à son tour reprise par les lentilles dites intermédiaire et de projection, dont le rôle est de former une image finale agrandie sur l'écran d'observation fluorescent qui se trouve au bas de la colonne.

5.4- Mode de fonctionnement :

5. 4.1- Image :

Une image de l'objet est obtenue sur l'écran fluorescent en focalisant les lentilles intermédiaires et de projection sur le plan image de la lentille objectif. Différents types de contraste peuvent être obtenus selon la façon de sélectionner les faisceaux d'électrons.

5.4.1.1- Contraste de diffraction (image à un faisceau) :

Dans ce cas, le cristal est orienté de façon à exciter de manière équivalente deux faisceaux (0,g) (position de Bragg sur la tache g) .

Un petit diaphragme objectif est utilisé (10 à 20 μm). S'il sélectionne le faisceau transmis, on obtient une image en fond clair, s'il sélectionne le faisceau diffracté, l'image est dite en fond noir. Dans ces deux cas, le contraste des images est du aux variations locales de conditions de diffraction (épaisseur, orientation, défauts, ...). L'étude de ces contrastes permet donc d'accéder à certaines informations sur le matériau.

5.4.1.2- Contraste de phase : (image à N faisceau) :

Dans ce cas, le diaphragme objectif est assez grand pour inclure les électrons diffusés à des angles plus important (primaire et un secondaire diffracté). L'image est obtenue en faisant interférer le faisceau transmis et tous les faisceaux diffusés).

5.4.2- diffraction :

Le diagramme de diffraction est constitué de taches ou d'anneaux plus ou moins intenses, sur l'écran au phosphore du MET. La figure de diffraction est homothétique de l'intersection du réseau réciproque avec la sphère d'Ewald.

dans le cas d'un cristal périodique , les taches sont réparties autour de la tache centrale (faisceau d'électrons non dévié) , leur distance R à la tache centrale permet de déduire les distances réticulaires du cristal suivant la loi de Bragg :

$$d = \lambda \frac{L}{R} \quad (3.25)$$

L : longueur de la chambre

λ : Longueur d'onde incidente des électrons.

Ces coupes de réseau réciproque permettent de caractériser les éléments de symétrie et le réseau de Bravais du cristal, après indexation.

Dans le cas de matériaux amorphes, on obtient des anneaux diffus sur la tache centrale.

5.5- Conditions expérimentales :

Parallèlement au MEB, et pour l'approfondissement de l'étude microstructurale et cristallographique, nous avons utilisé un microscope électronique en transmission type STEM-200, avec une tension d'accélération de 150 kV.

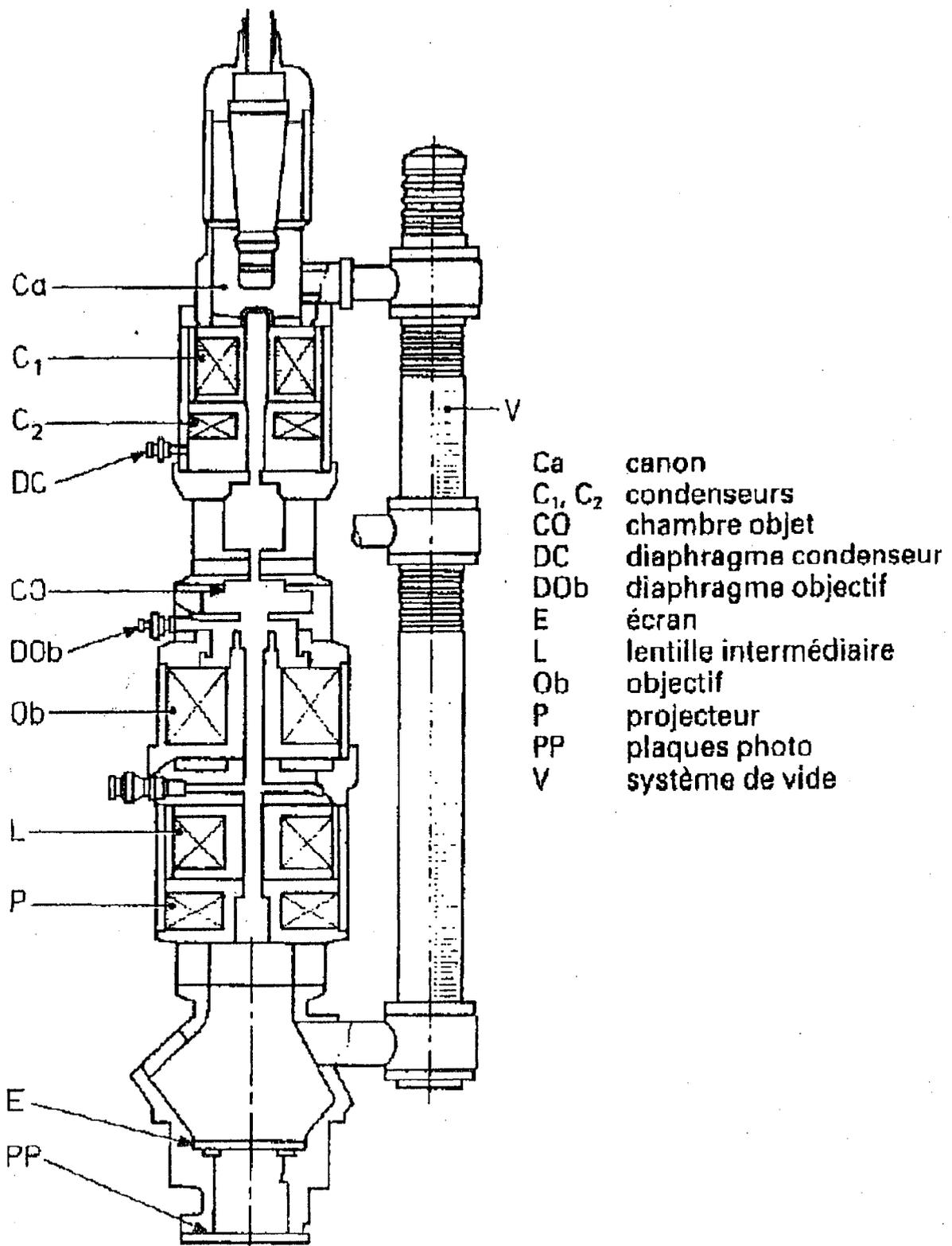


Fig. 3.11 Schéma de principe d'un met.

Chapitre IV

1- Introduction :

Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus sur l'étude de l'interaction et de la corrosion à l'état solide entre les films minces de cuivre et de l'antimoine, par les différentes techniques de caractérisations que nous avons utilisé. Les outils de caractérisations cristallographique et microstructurale de la surface et des régions qui la bordent sont : le microscopies électronique à balayage et en transmission, les méthodes de diffraction des rayons X, la spectroscopie Auger, et la spectroscopie RBS.

Pour suivre la cinétique des réactions de corrosion dans les couches minces, on a employé différentes techniques expérimentales, notamment la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et en transmission, ces études sont faites après presque deux ans après l'élaboration.

On étudie les mécanismes de densification et de vieillissement des couches Cu - Sb, afin de mieux maîtriser leur structure et leur état de contraintes.

L'élaboration a nécessité en particulier la maîtrise des traitements thermiques (recuits) afin de pouvoir exploiter de manière optimale les propriétés mécaniques, d'une part et d'autre part la conductivité électrique et thermique.

Les matériaux Cu/Sb voient leurs performances en termes de capacité spécifique et durée de vie être largement tributaires de la nature de l'amplitude et de la réversibilité des changements structuraux induits par la réaction avec leur environnement. Notre but est d'identifier et de

quantifier ces modifications, aussi que les principaux facteurs de vieillissement des matériaux d'électrode.

2- Analyse par XRD :

L'application la plus importante en diffractométrie des poudres est sans conteste l'identification des phases présentes dans un échantillon, chaque substance ou phases peut être identifié par son « empreinte » caractéristique. Lorsque l'échantillon est un mélange de phases, les diagrammes sont supposés et certaines raies peuvent se confondre, dans ce cas l'analyse qualitative de mélange peut être menée si les spectres de tous les constituants sont connus. On procède le plus souvent par élimination : on soustrait du spectre observé, les raies de la substance reconnue en premier lieu et qui est, d'habitude, celle à qui appartient la raie la plus intense du spectre, on élimine ensuite substance (phase) par substance les raies des autres constituants jusqu'à ce que toutes les raies du spectre aient été justifiées. L'intérêt de cette méthode d'analyse réside dans le fait qu'elle n'est pas destructive et l'échantillon n'est pas transformé au cours de l'analyse.

Dans les systèmes d'alliages massifs, conformément aux théories existantes [75], toutes les phases qui se trouvent dans le diagramme d'équilibre doivent apparaître au cours de recuits thermiques isothermes. Cependant, dans certains systèmes élaborés sous forme de couches minces, seule une partie des phases prévues par le diagramme d'équilibre se forme.

Aussi dans les couches minces, la longueur de diffusion est d'habitude comparable à l'épaisseur des films et à cause de la concentration élevée en défauts, le coefficient de diffusion est beaucoup plus grand que dans les échantillons massifs. Ces deux facteurs accélèrent le processus d'homogénéisation dans les lames minces, et par conséquent, l'état d'équilibre est atteint plus rapidement que dans les corps massifs.

Il est à noter que le dépouillement des spectres et l'indexation des raies de diffraction correspondant aux différentes phases constituant les échantillons avant et après recuit, sont faits à l'aide des fichiers JCPDS vol.30 (1997). L'indexation des réflexions consiste à assigner les indices hkl corrects à chaque réflexion.

Plusieurs problèmes pratiques peuvent venir perturber l'analyse des résultats; soit on ne peut pas sélectionner la bonne fiche (c.-à-d. on croit identifier une phase, mais elle n'est pas

dans les fichiers ASTM), soit l'algorithme informatique ne va pas proposer une solution "réaliste". Ceci va être principalement dû à trois phénomènes :

- un décalage des pics, le diffractogramme est décalé en $[\Delta(2\theta)]$ par rapport aux signatures ;
- la ressemblance entre les signatures de plusieurs phases ;
- une phase est présente en petite quantité.

En effet, sous l'action d'un champ de contraintes, les distances inter-réticulaires d'une espèce cristalline sont modifiées de :

$$\Delta d_{hkl} = d_{hkl} - d_{0hkl} \quad (1)$$

Où d_{hkl} : distance inter-réticulaire sous l'effet du champ de contraintes

d_{0hkl} : distance inter-réticulaire correspondant à l'état non contraint.

Les variations correspondant aux déformations des plans atomiques sont traduites par le déplacement $[\Delta(2\theta)]$ de la raie de diffraction et exprimées par la relation de Bragg différenciée :

$$\varepsilon = \frac{\Delta d_{hkl}}{d_{0hkl}} = -\frac{1}{2} \cot g(\theta) \Delta(2\theta) \quad (2)$$

En plus, lorsque l'on a un diffractomètre de montage Bragg- Brentano, la surface de l'échantillon doit se trouver à un niveau précis. Si cette surface se trouve au-dessus ou en-dessous, alors, l'angle de déviation 2θ du faisceau diffère de l'angle calculé par l'appareil à partir de la position du tube et du détecteur (dans le cas d'un θ - θ , à partir de la position du porte-échantillon et du détecteur dans le cas d'un θ - 2θ).

Il se peut aussi que la signature du produit soit altérée, soit parce que des pics sont cachés par les pics d'une autre phase (superposition de pics), soit parce que le produit n'est pas pur.

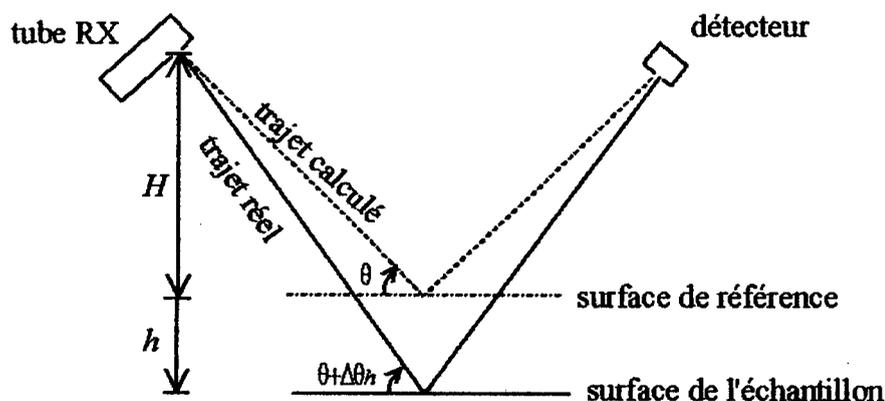


Fig.1 Ecart sur la position du pic lorsque l'échantillon n'est pas à la bonne hauteur

Les pics seront décalés d'une valeur $[\Delta(2\theta)]$ par rapport à leur position attendue, et cet écart varie en fonction de l'angle de déviation lui-même :

$$\Delta 2\theta = -2 \cdot \cos(\theta) \cdot h/R \quad (3)$$

Où h est l'erreur de hauteur et R est le rayon du goniomètre.

L'identification des phases présentes dans les échantillons sous forme de couches minces peut être compliquée en raison de possibles décalages de pics, de variation des hauteurs relatives, de la faible quantité de certaines phases, de possibles superpositions de pics et de signatures semblables (isotypes).

L'analyse, par diffraction des rayons X, des échantillons non recuits de la série I a montré que la réaction entre Cu et Sb commence déjà au cours du dépôt du film d'antimoine. Il en résulte alors la formation et croissance de la phase intermédiaire Cu_2Sb . Le vieillissement de ces échantillons n'apporte aucun changement structural, c'est-à-dire pas de transformation de phases, ni formation d'oxydes (Fig.2.a).

Cependant, l'analyse des échantillons non recuits de la série II, n'a pas mis en évidence la présence de la phase Cu_2Sb . Le diffractogramme X correspondant est constitué uniquement de pics appartenant au cuivre et à l'antimoine. Le vieillissement de ces échantillons n'induit aucune modification structurale notable (Fig. 2.b). Seuls les pics de Cu et Sb sont visibles, ceux relatifs aux autres phases et/ou aux oxydes ne sont pas évidents.

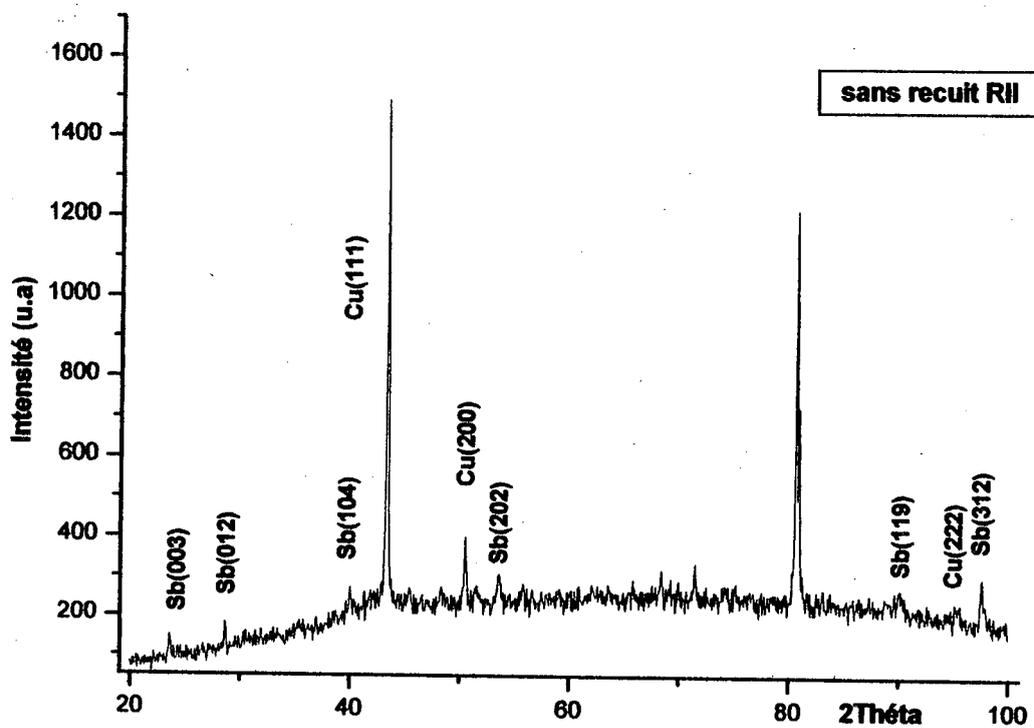
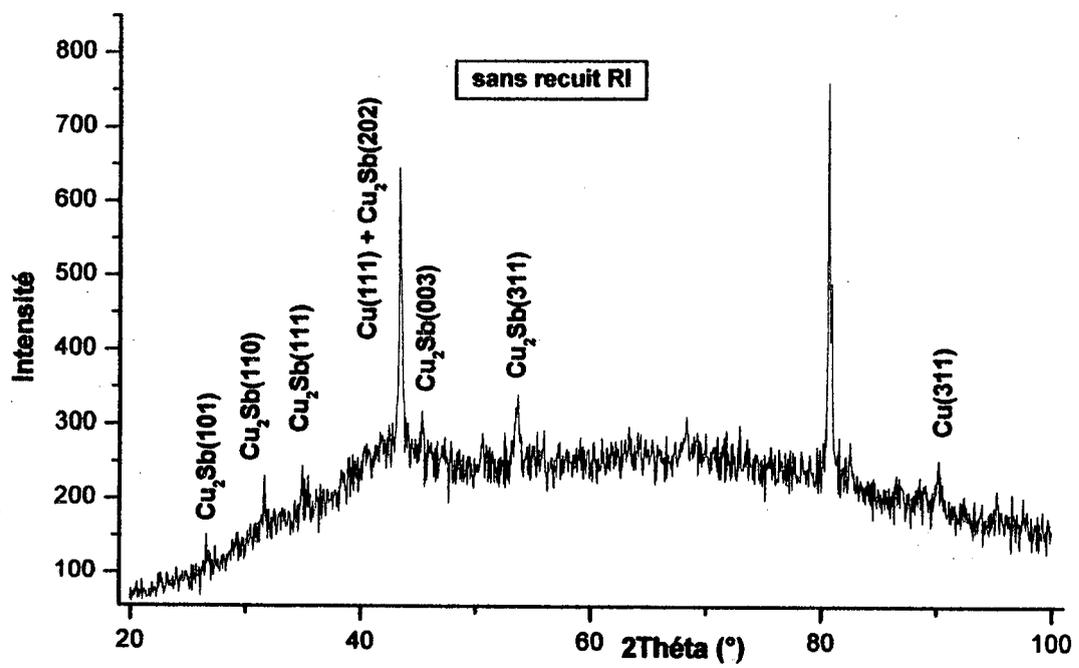


Fig.2. Spectres de diffraction X des échantillons Cu- Sb avant recuit et après vieillissement .
a) Série I et b) Série II

Il est intéressant de souligner ici que le film de Cu et la couche de Sb sont polycristallins et à grains orientés aléatoirement.

Le recuit des échantillons des deux séries provoque la croissance de la seule phase Cu_2Sb , contrairement aux prévisions du diagramme d'équilibre du système Cu/Sb qui en prévoit une deuxième phase Cu_9Sb_2 . La croissance du composé Cu_2Sb est traduite par l'augmentation en nombre et en intensité de ses pics de diffraction au détriment des couches de Cu et Sb qui se voient leurs pics diminuer continuellement. Ceci est très visible, surtout, pour la série II, où le film de Sb est plus épais. Cependant, pour la série I, la réaction consomme presque la totalité de l'antimoine durant le processus de déposition.

Le vieillissement des échantillons de la série I après recuit dans l'intervalle de température considéré n'apporte aucun changement structural : aucun autre composé et/ou oxyde n'a été détecté (Fig. 3a, 4a et 5a). Par contre dans la série II, le vieillissement provoque l'oxydation de l'antimoine et par conséquent la formation de Sb_2O_3 (Fig. 3b, 4b et 5b). Il est important de noter ici la grande stabilité de la phase Cu_2Sb ainsi que son rôle très efficace de barrière de diffusion et contre la corrosion de Cuivre. En effet, la couche de cuivre restante, malgré la longue durée (19 ans) du vieillissement, ses pics sont toujours apparents et à leurs places.

En fin, la structure de la phase Cu_2Sb est déterminée comme une structure tétragonale avec six atomes par maille élémentaire. C'est un prototype du type structural (C38) ; $a = 4.00 \text{ \AA}$, $c = 6.103 \text{ \AA}$ et $c/a = 1.525$. Les résultats de l'indexation pour la phase Cu_2Sb sont résumés dans le tableaux I [76].

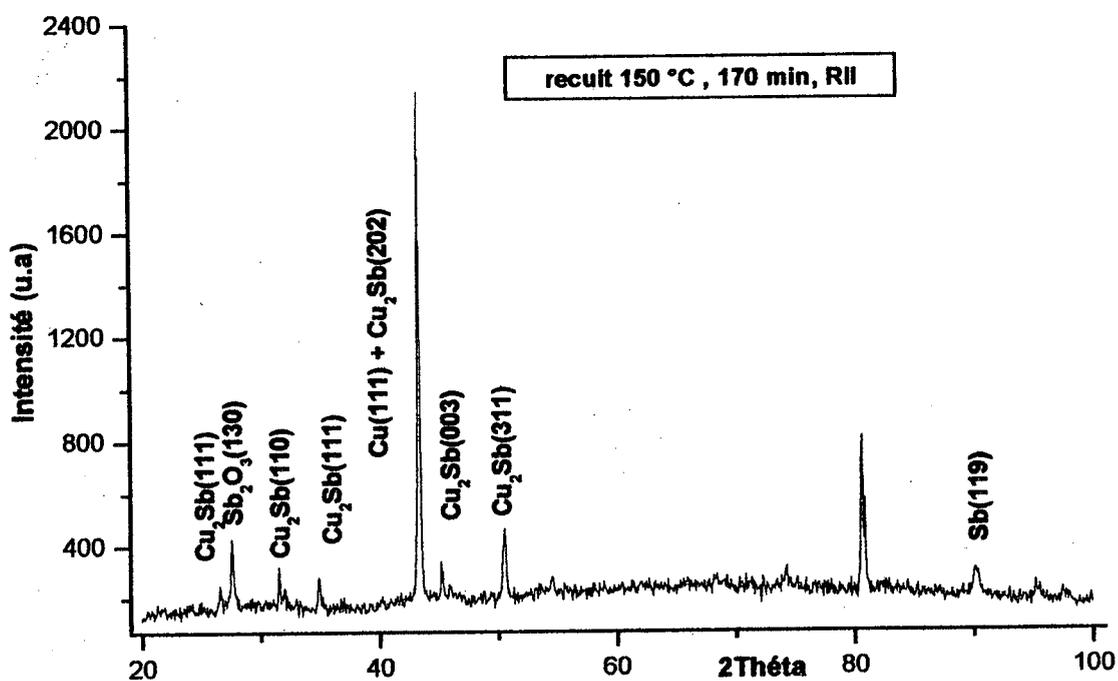
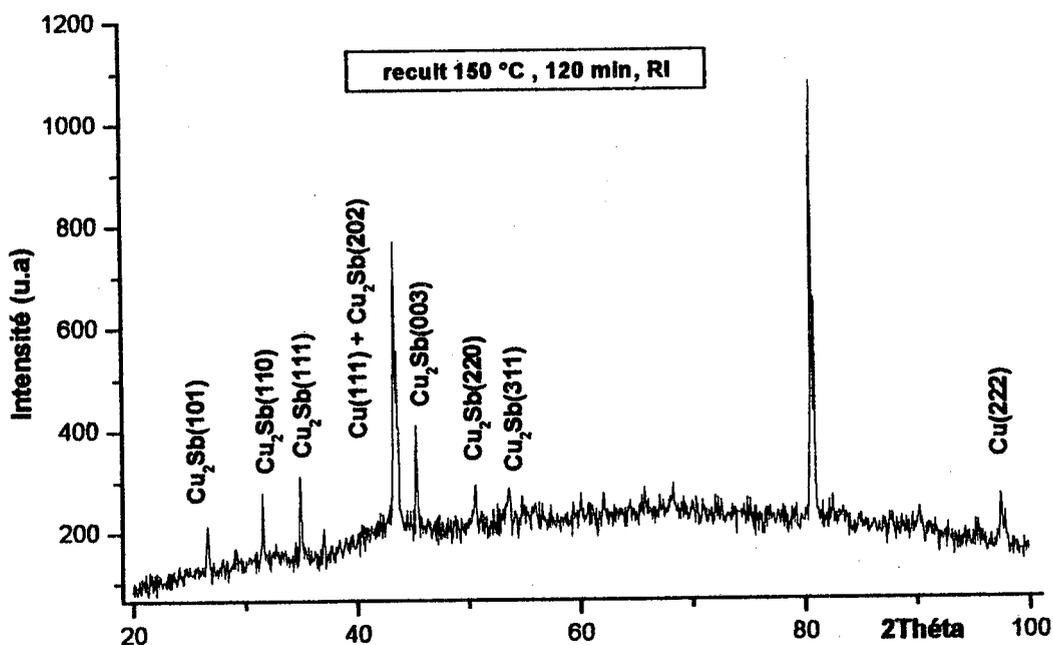


Fig.3. Spectres de diffraction X des échantillons Cu- Sb recuits à 150 °C puis vieillis à la température ambiante : a) Série I et b) Série II

Tab.3.1 .indexation de la phase Cu_2Sb .

2 θ	Int	h k l
23.688	25	0 0 3
28.690	100	[0 1 2]
40.077	70	[1 0 4]
41.947	56	1 1 0
47.071	12	[0 1 5]
48.430	35	0 0 6
51.694	26	[2 0 2]
59.387	15	[0 2 4]
62.773	13	[1 0 7]
64.828	12	[2 0 5]
65.910	63	1 1 6
68.537	67	[1 2 2]
71.526	30	[0 1 8]
75.302	40	[2 1 4]
70.989	20	[0 0 9]
76.588	30	[3 0 0]
78.380	11	[0 2 7]
80.229	12	[1 2 5]
86.490	12	[2 0 8]
90.684	32	[1 1 9]
91.082	16	[1 0 10]
91.342	12	[2 2 0]
93.115	16	[2 1 7]
95.953	17	[3 0 6]
98.380	27	[3 1 2]

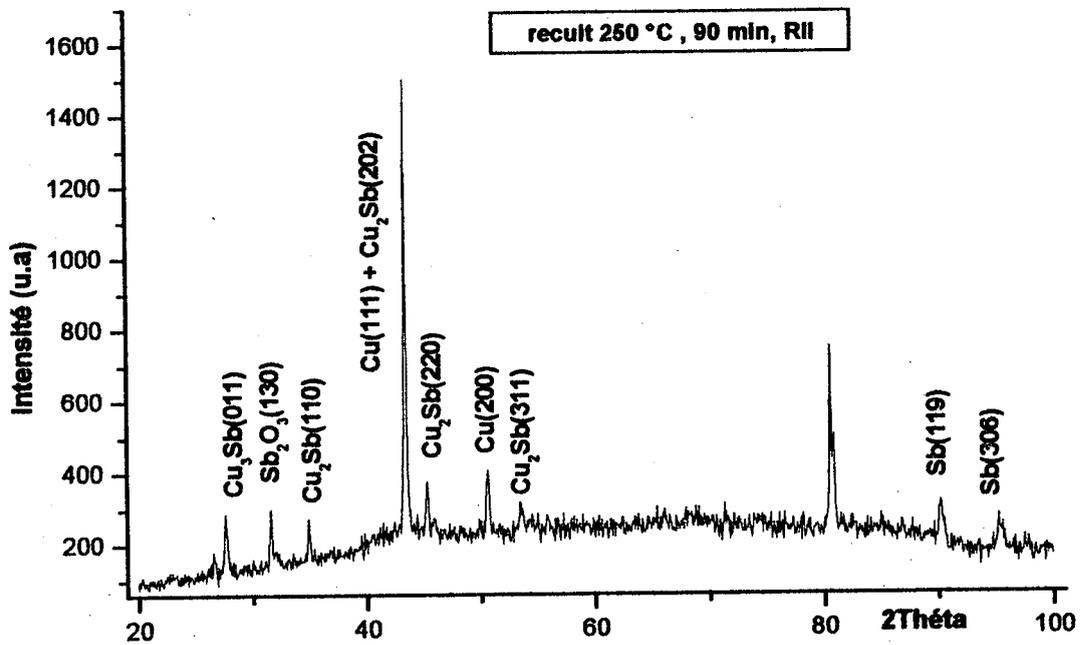
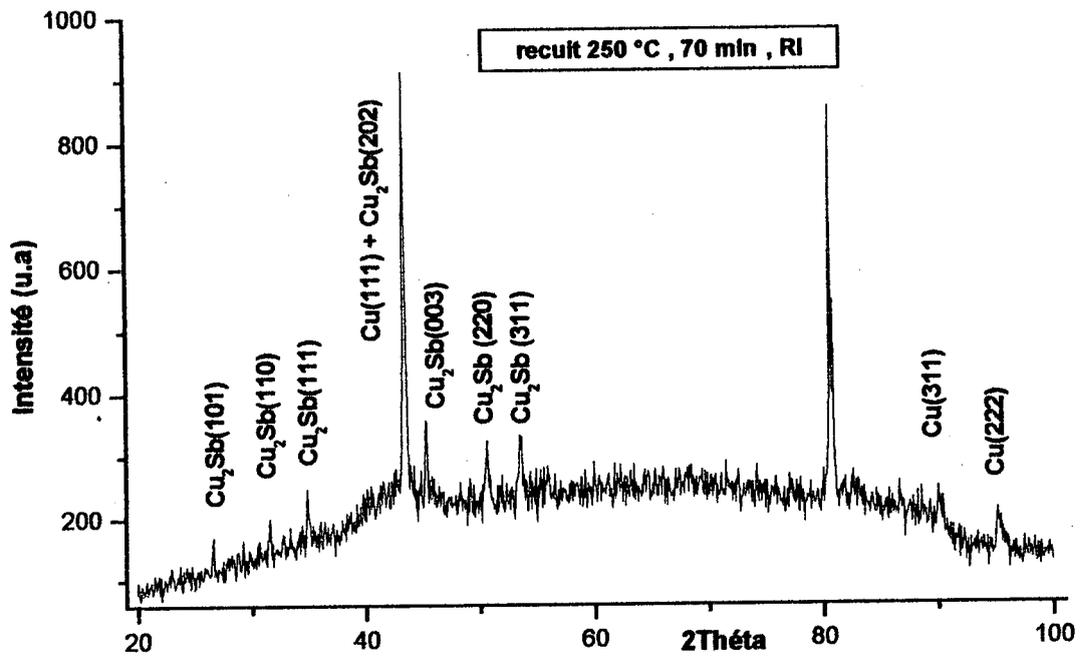


Fig.4. Spectres de diffraction X des échantillons Cu- Sb recuits à 250 °C puis vieillis à la température ambiante : a) Série I et b) Série II .

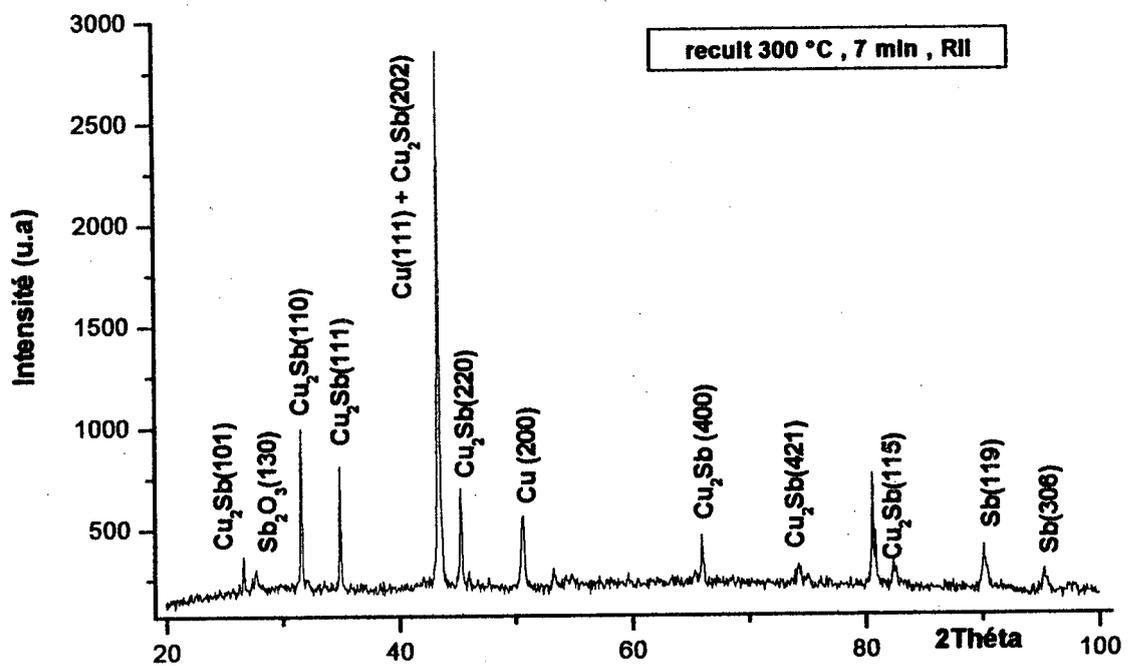
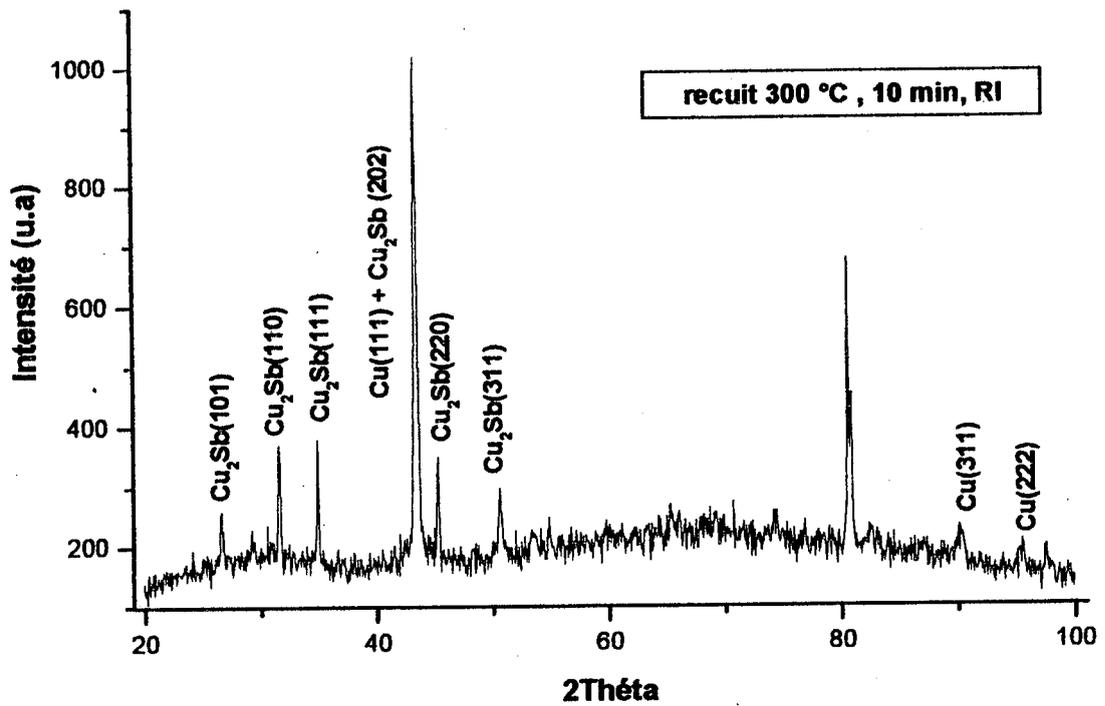


Fig.5. Spectres de diffraction X des échantillons Cu- Sb recuits à 300 °C puis vieillis à la température ambiante : a) Série I et b) Série II.

3- Analyse RBS

Les analyses des échantillons, par rétrodiffusion de Rutherford, de la première série montrent également la formation et la croissance de la phase Cu_2Sb . On constate que la réaction commence déjà au cours du dépôt de la couche d'antimoine (Fig.6).

Le spectre RBS correspondant est constitué de trois parties : le premier signal à droite est attribué à la couche d'antimoine, le signal du centre correspond au cuivre et celui de gauche correspond au substrat. Il est à remarquer que le pic relatif à l'antimoine a diminué fortement d'intensité et le pic relatif au cuivre montre un épaulement du côté droit, ce qui indique la formation d'une phase intermédiaire à l'interface Cu/Sb. En simulant ce spectre, on trouve que presque tout l'antimoine a réagi et a formé une phase dont la composition est proche de Cu_2Sb (23% Sb et 50% Cu) sur une épaisseur de 1300 Å, mais avec une quantité importante d'oxygène résultant du vieillissement. Il reste une partie de la couche de cuivre représentant le surplus de ce dernier. Après vieillissement une quantité non négligeable d'oxygène (76% Cu et 24% O) s'est introduite dans la couche de cuivre (Fig.6).

Au fur et à mesure que la température augmente, la quantité d'antimoine restante réagit et conduit à la croissance de la phase Cu_2Sb , ce qui se traduit par l'augmentation de l'épaisseur de la couche intermédiaire. Le vieillissement de ces échantillons montre l'introduction de pratiquement la même quantité d'oxygène dans les couches de la phase intermédiaire Cu_2Sb et du cuivre (Fig.7, 8 et 9).

Sur la figure 10 sont présentés les superpositions des spectres énergétiques de rétrodiffusion pour différents temps et température de recuit, de la série I.

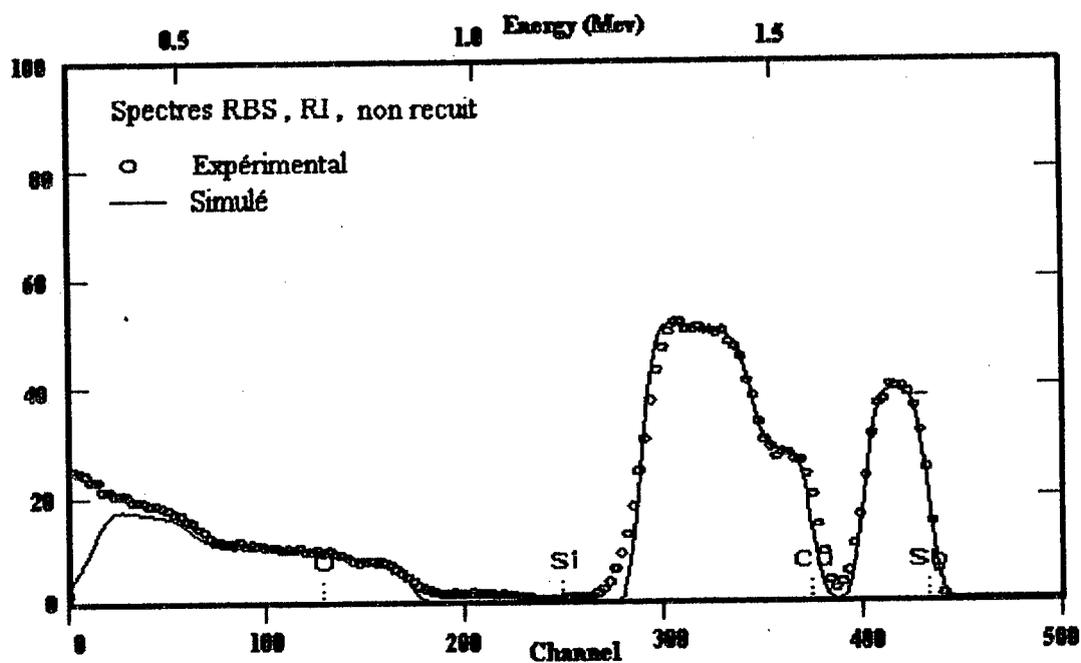


Fig.6 Spectres RBS des échantillons Cu/Sb (série I) non recuits et vieillis à l'ambiante.

Active :

Current File: r2300.rbs

Identifiant: R2300-R1(sans recuit)

Date: 05/06/2005

Energy: 2.000 MeV Charge: 15.00 uCoulombs

Conversion Constants: 3.3500 310.0000

Correction Factor: 0.5000

Angles (Theta, Phi, Omega): 0.0000 20.0000 3.000

Channel number of first data point: 0.0

Number of data points: 1024

Detector FWHM: 40.0 keV Beam: He++

RMS Beam current: 10.0 nA Geometry: Cornell

Simulation

#	Thickness	Sublayers	Composition ...
1	1300.00 A	auto	Sb 23.000 Cu 50.000 O 27.000
2	2050.00 A	auto	Cu 76.000 O 24.000
3	15000.00 A	auto	O 2.000 Si 1.000

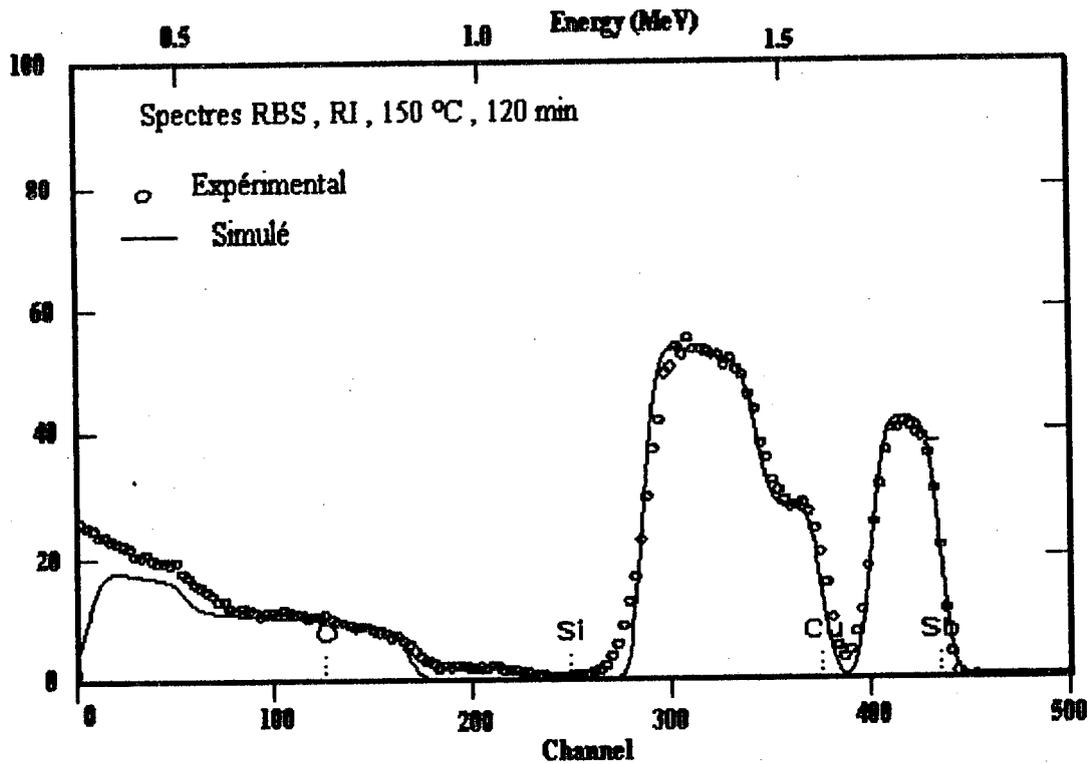


Fig.7 Spectres RBS des échantillons Cu/Sb (série I) recuits à 150 °C et vieillis à l'ambiante.

Active

Current File: r14150.rbs

Identifier: R14150-R1(150C-120')

Date: 05/06/2005

Energy: 2.000 MeV Charge: 15.00 uCoulombs

Conversion Constants: 3.3000 325.0000

Correction Factor: 0.5900

Angles (Theta, Phi, Omega): 0.0000 20.0000 3.000

Channel number of first data point: 0.0

Number of data points: 1024

Detector FWHM: 40.0 keV Beam: He++

RMS Beam current: 10.0 nA Geometry: Cornell

Simulation

#	Thickness	Sublayers	Composition ...
1	1350.00 A	auto	Sb 25.000 Cu 50.000 O 25.000
2	2000.00 A	auto	Cu 80.000 O 20.000
3	15000.00 A	auto	O 2.000 Si 1.000

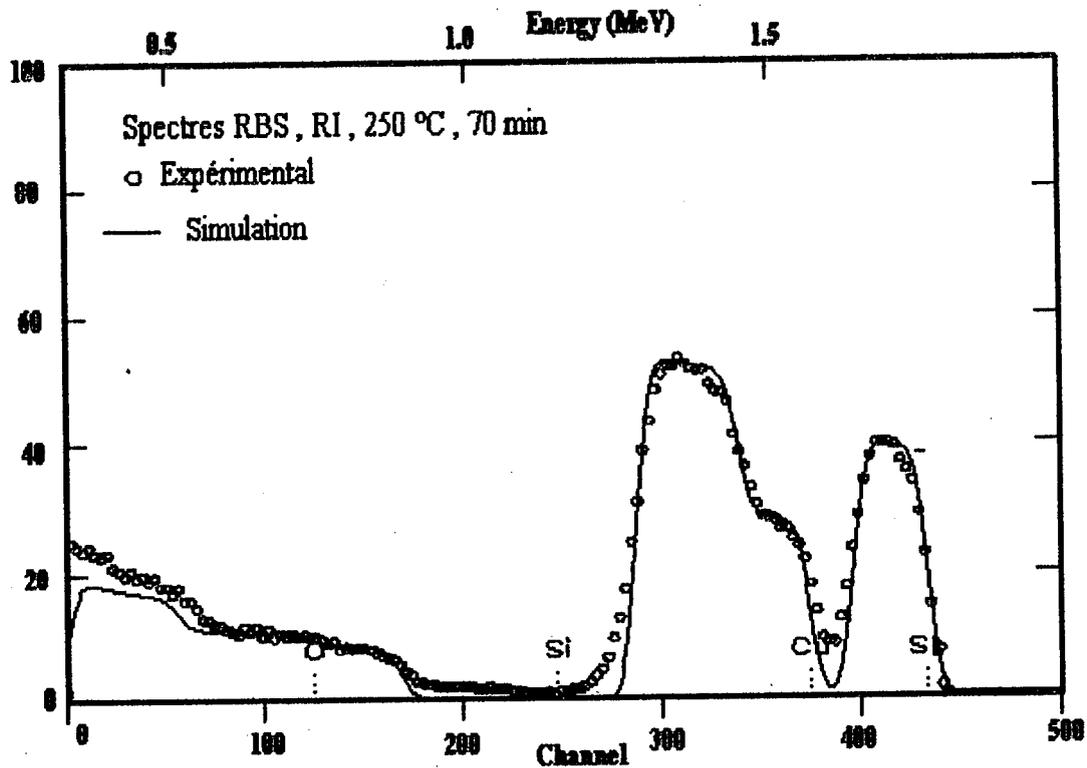


Fig.8 Spectres RBS des échantillons Cu/Sb (série I) recuits à 250 °C et vieillis à l'ambiante.

Active

Current File: r18250.rbs
 Identifier: R18250-R1(250C-70')
 Date: 05/06/2005
 Energy: 2.000 MeV Charge: 15.00 uCoulombs
 Conversion Constants: 3.3000 330.0000
 Correction Factor: 0.6500
 Angles (Theta, Phi, Omega): 0.0000 20.0000 3.000
 Channel number of first data point: 0.0
 Number of data points: 1024
 Detector FWHM: 40.0 keV Beam: He++
 RMS Beam current: 10.0 nA Geometry: Cornell

Simulation

#	Thickness	Sublayers	Composition ...
1	1500.00 A	auto	Sb 23.000 Cu 49.000 O 28.000
2	1800.00 A	auto	Cu 80.000 O 20.000
3	30000.00 A	auto	O 2.000 Si 1.000

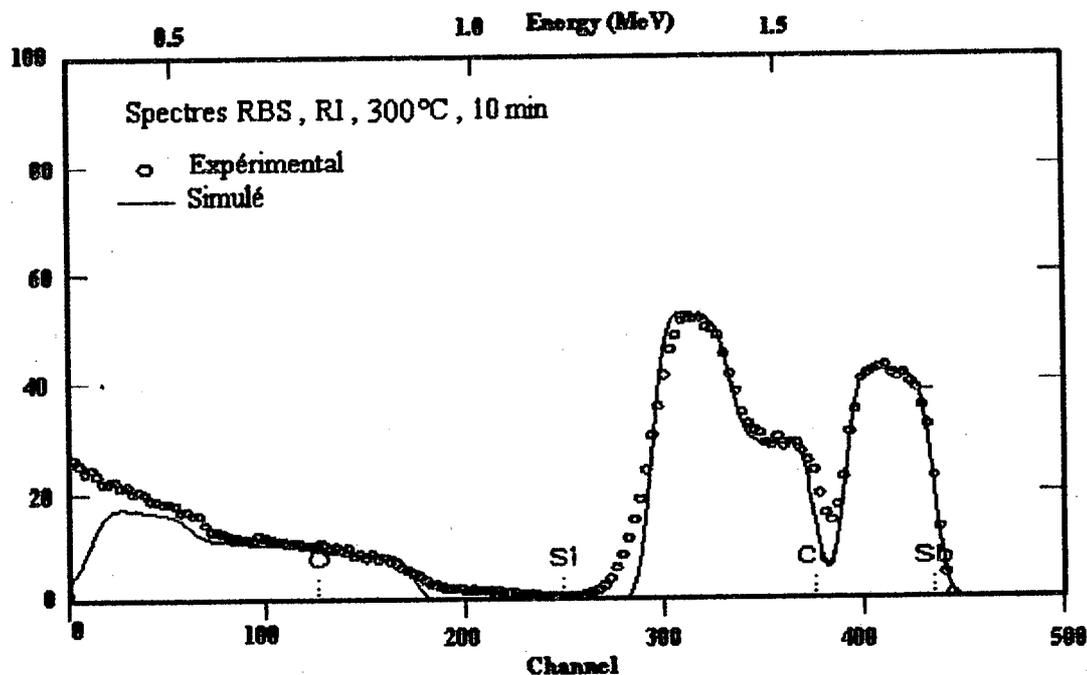


Fig.9 Spectres RBS des échantillons Cu/Sb (série I) recuits à 300 °C et vieillis à l'ambiante.

Active

Current File: r12200.rbs
 Identifier: R12200-R1(300C-10')
 Date: 05/06/2005
 Energy: 2.000 MeV Charge: 15.00 uCoulombs
 Conversion Constants: 3.3000 325.0000
 Correction Factor: 0.5500
 Angles (Theta, Phi, Omega): 0.0000 20.0000 3.000
 Channel number of first data point: 0.0
 Number of data points: 1024
 Detector FWHM: 40.0 keV Beam: He++
 RMS Beam current: 10.0 nA Geometry: Cornell

Simulation

#	Thickness	Sublayers	Composition ...
1	1700.00 Å	auto	Sb 25.000 Cu 52.000 O 23.000
2	1400.00 Å	auto	Cu 79.000 O 21.000
3	15000.00 Å	auto	O 2.000 Si 1.000

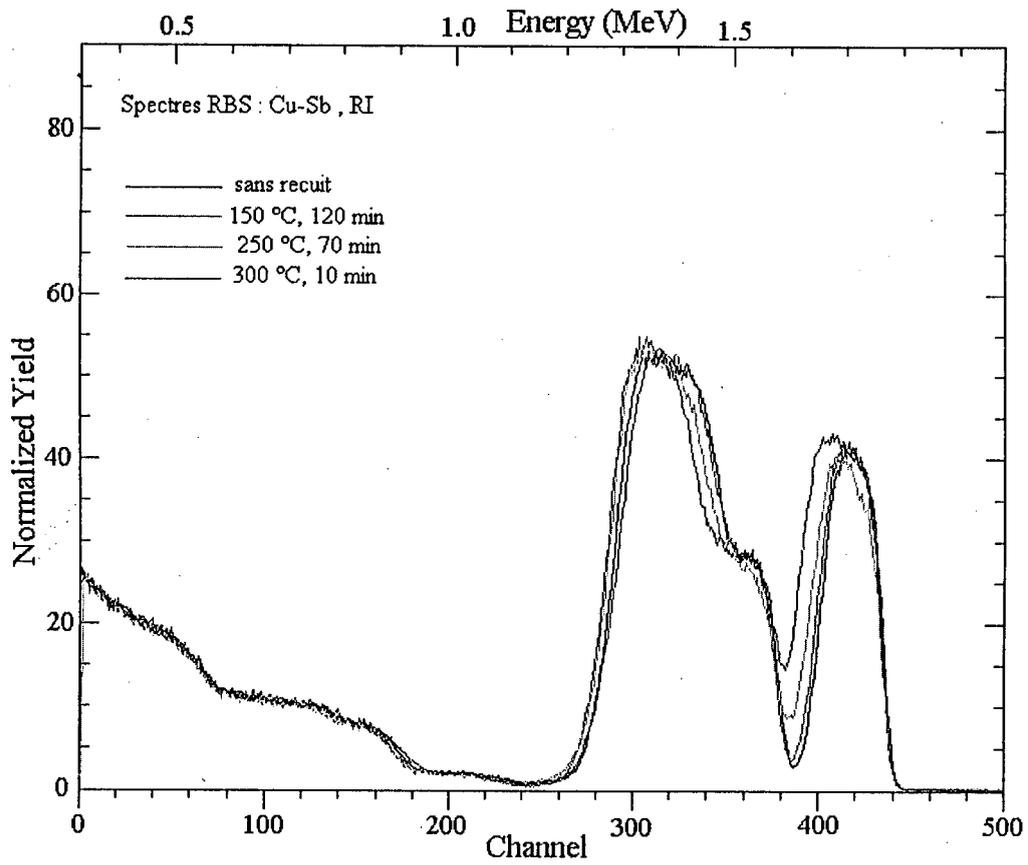


Fig. 10 Superposition des spectres RBS des échantillons de la série I.

Pour la série II, le spectre RBS relatif à l'échantillon non recuit est presque parfait. Les pics des éléments constitutants sont nettement séparés, et les interfaces sont abruptes, ce qui indique qu'aucune interdiffusion et/ou formation de phase n'a lieu pendant la préparation des films. La largeur des pics indique l'épaisseur des couches, tandis que la hauteur renseigne sur la composition des différents éléments constituant l'échantillon. En calculant le rapport des hauteurs, on peut déterminer la stoechiométrie des phases qui se forment. Les positions de surfaces des différents éléments constituant les échantillons sont indiquées sur la figure 11.

Le vieillissement de ces échantillons se traduit par l'incorporation d'une quantité d'oxygène dans les couches de Sb et Cu. Le recuit des échantillons de cette série provoque une forte interdiffusion de l'antimoine dans le cuivre et vis versa. La simulation des spectres est beaucoup plus complexe que dans le cas de la série I. Le vieillissement de ces échantillons provoque l'infiltration d'une quantité importante d'oxygène et il en résulte, probablement, la formation Sb_2O_3 à la surface (Fig.12, 13, 14 et 15).

Il faut, enfin, remarquer, malgré le vieillissement très long (19 ans), la stabilité de la phase Cu_2Sb et le rôle protecteur de cette couche contre l'oxydation du cuivre.

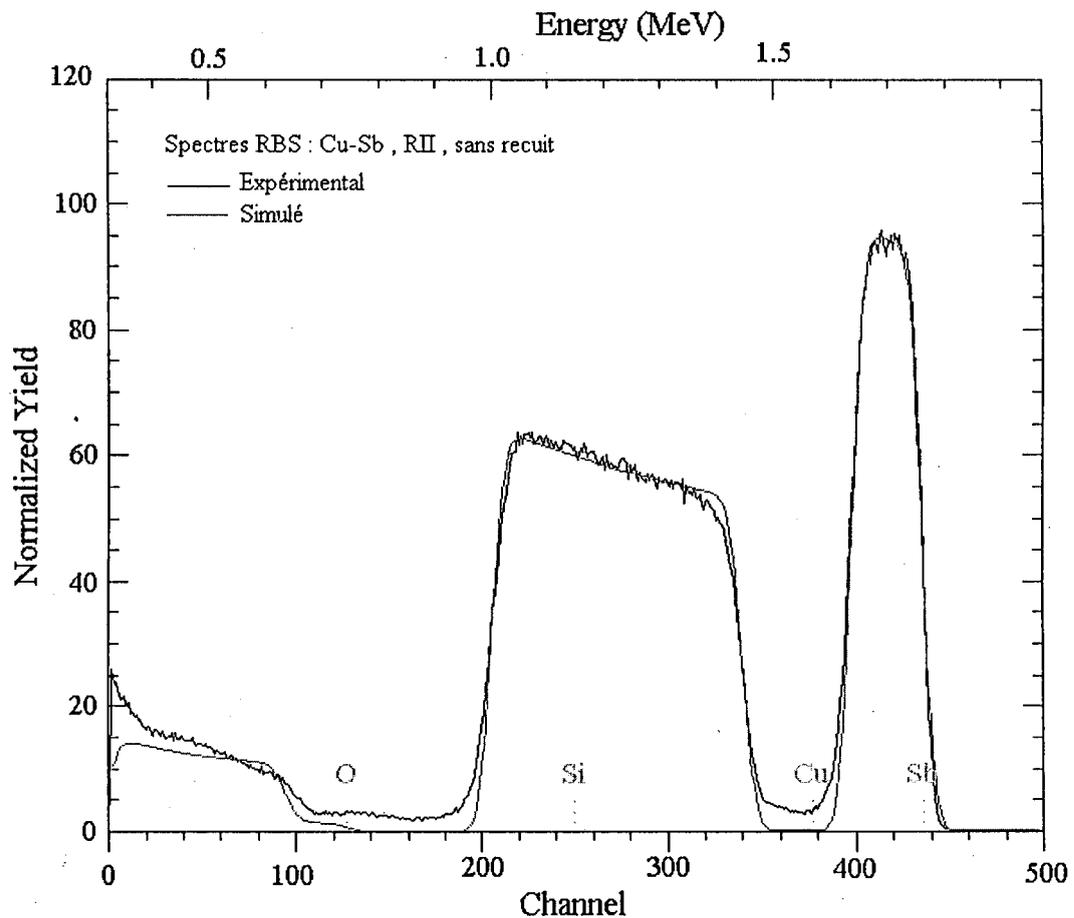


Fig.11 Spectres RBS des échantillons Cu/Sb (série II) non recuits et vieillis à l'ambiante.

Active

Current File : r20306.rbs R20306-RII (non recuit)

Date: 05/06/2005

Beam: 2.000 MeV 4He++ 15.00 uCoul

RMS Beam current 10.00 nA

Geometry: Cornell Theta: 0.00 Phi: 20.00 Psi: 0.00

MCA: Econv: 3.300 322.000 First chan: 0.0 NPT: 1024

Detector: FWHM: 40.0 keV Tau: 5.0 Omega: 3.000 , Corr 0.80

Correction Factor: 0.7900

Simulation

Identifier: Simulation of Sb-O/Cu-O/O-Si

#	Thickness	Sublayers	Composition ...
1	2200.00 A	auto	Sb 65.500 O 34.500
2	4700.00 A	auto	Cu 85.500 O 14.500
3	15000.00 A	auto	O 2.000 Si 1.000

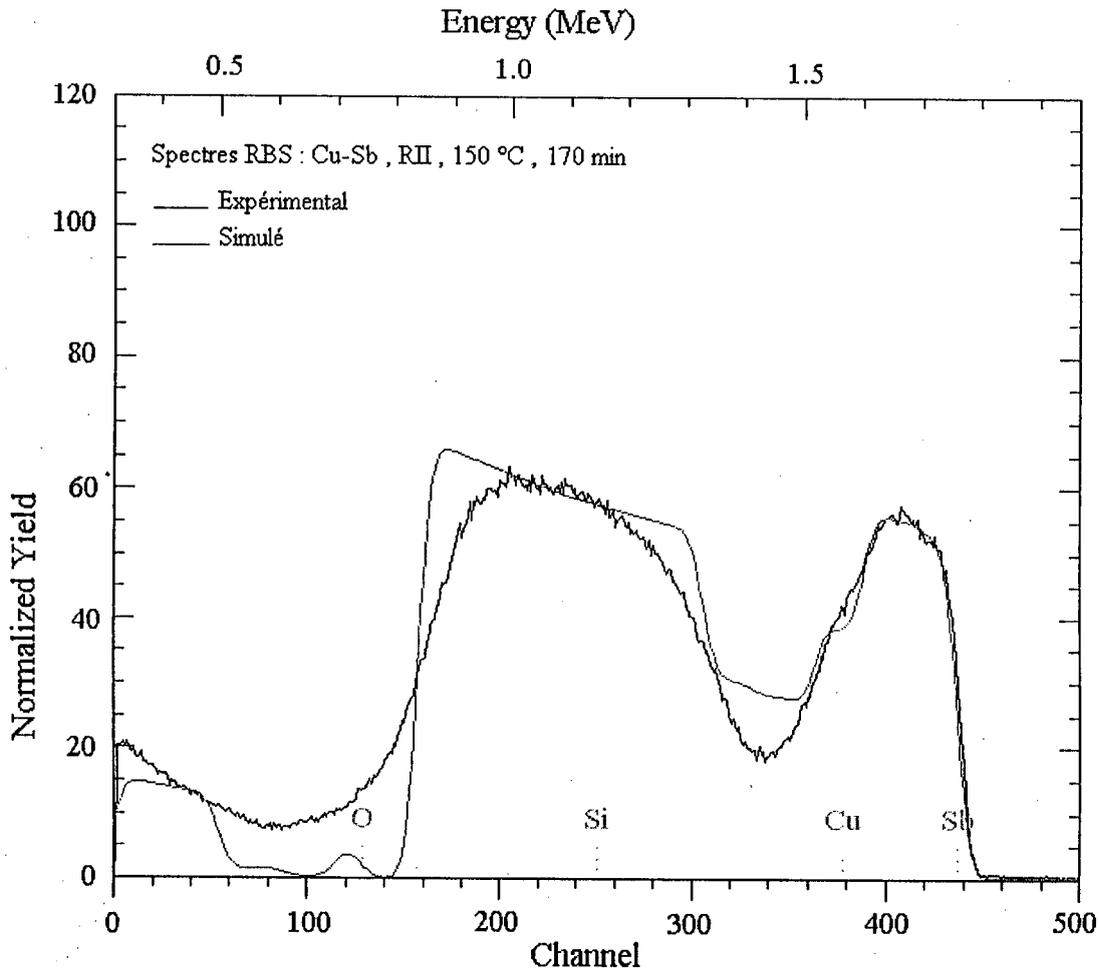


Fig.12 Spectres RBS des échantillons Cu/Sb (série II) recuits. à 150 °C et vieillis à l'ambiante.

Active

Current File: r2207.rbs R2207-RII (150 °C-170°)
 Date: 05/06/2005
 Beam: 2.000 MeV 4He++ 15.00 uCoul
 RMS Beam current: 10.00 nA
 Geometry: Cornell Theta: 0.00 Phi: 20.00 Psi: 0.00
 MCA: Econv: 3.300 318.000 First chan: 0.0 NPT: 1024
 Detector: FWHM: 40.0 keV Tau: 5.0 Omega: 3.000
 Correction Factor: 0.8500

Simulation

Identifier: Simulation of Sb-O/Sb-O-Cu/Sb-O-Cu/O-Cu/O-Si

#	Thickness	Sublayers	Composition ...
1	1300.00	A auto	Sb 23.000 O 77.000
2	1300.00	A auto	Sb 38.000 O 5.000 Cu 57.000
3	1200.00	A auto	Sb 21.000 O 29.000 Cu 50.000
4	5500.00	A auto	O 20.000 Cu 80.000
5	15000.00	A auto	O 2.000 Si 1.000

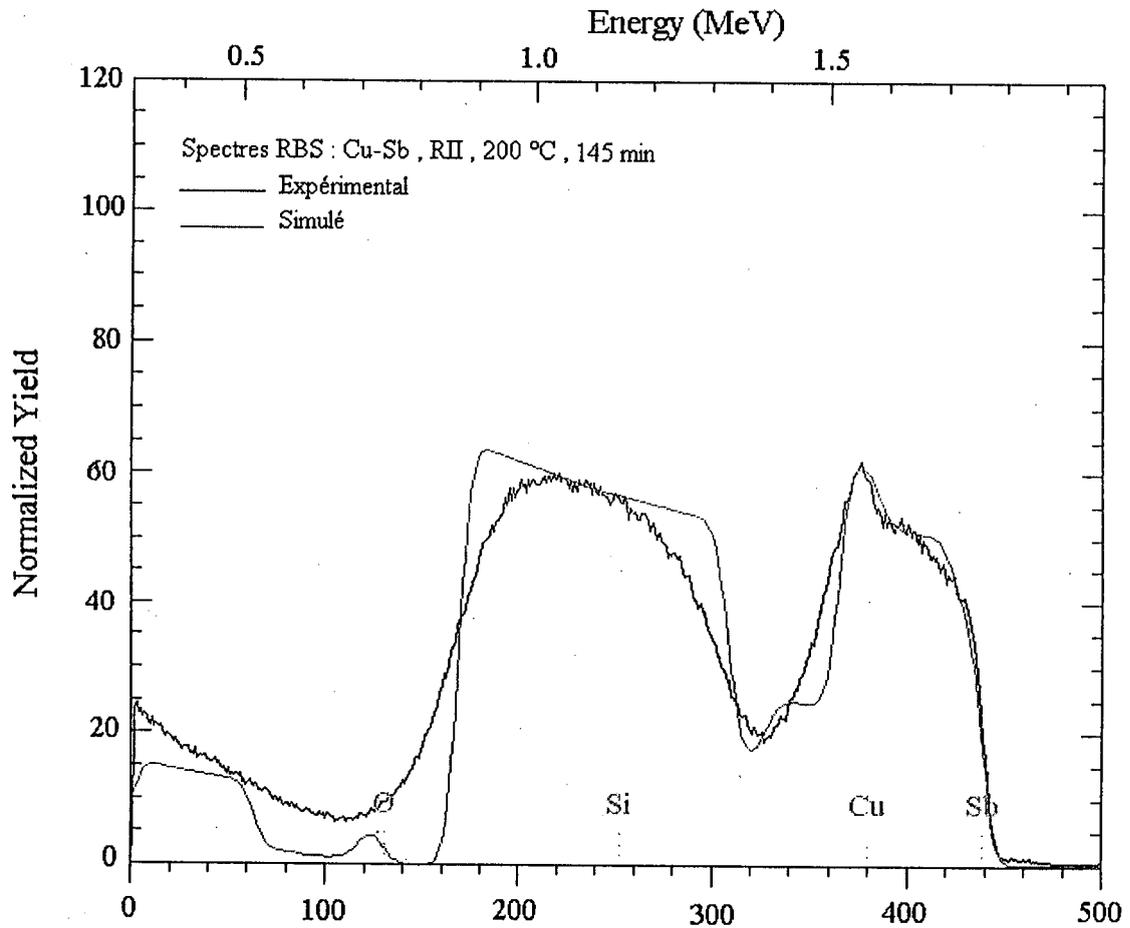


Fig.13 Spectres RBS des échantillons Cu/Sb (série II) recuits à 200 °C et vieillis à l'ambiante.

Active

Current File: r2909.rbs R2909-RII (200 °C,145')
 Date: 05/06/2005
 Beam: 2.000 MeV 4He++ 15.00 uCoul
 RMS Beam current 10.00 nA
 Geometry: Cornell Theta: 0.00 Phi: 20.00 Psi: 0.00
 MCA: Econv: 3.300 312.000 First chan: 0.0 NPT: 1024
 Detector: FWHM: 40.0 keV Tau: 5.0 Omega: 3.000
 Correction Factor: 0.8000

Simulation

Identifier: Simulation of Sb-O/Sb-O-Cu/Sb-O-Cu/O-Cu/O-Si

#	Thickness	Sublayers	Composition ...
1	1500.00	A auto	Sb 15.000 O 85.000
2	1800.00	A auto	Sb 31.000 O 24.000 Cu 45.000
3	1100.00	A auto	Sb 35.000 O 37.000 Cu 28.000
4	5300.00	A auto	O 22.000 Cu 78.000
5	15000.00	A auto	O 2.000 Si 1.000

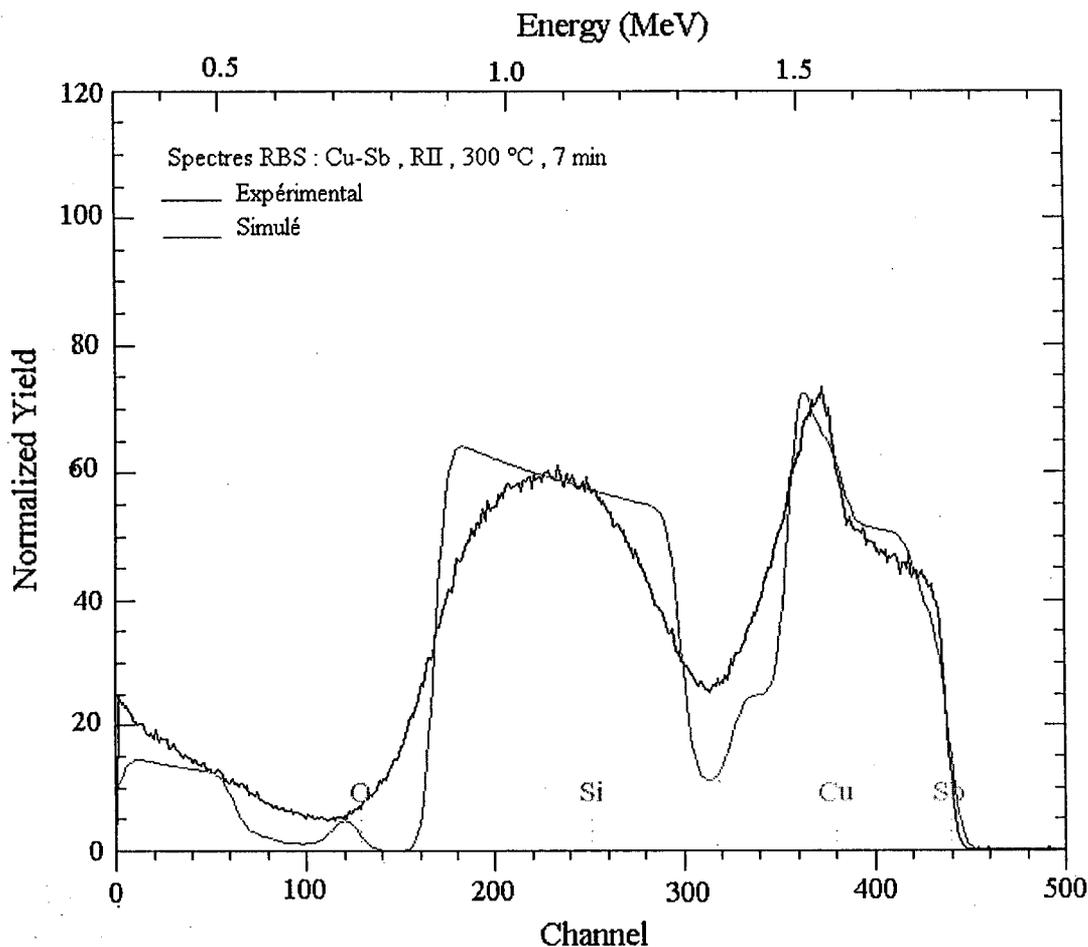


Fig.14 Spectres RBS des échantillons Cu/Sb (série II) recuits à 300 °C et vieillis à l'ambiante.

Simulation

Identifier: Simulation of Sb-O/Sb-O-Cu/Sb-O-Cu/O-Cu/O-Si

#	Thickness	Sublayers	Composition ...
1	1500.00	A auto	Sb 15.000 O 85.000
2	1800.00	A auto	Sb 31.000 O 24.000 Cu 45.000
3	1600.00	A auto	Sb 35.500 O 47.000 Cu 17.500
4	4800.00	A auto	O 20.000 Cu 80.000
5	15000.00	A auto	O 2.000 Si 1.000

Active

Current file : r33x.rbs R33x-RII (300C,7')

Date: 05/06/2005

Beam: 2.000 MeV 4He++ 15.00 uCoul

RMS Beam current 10.00 nA

Geometry: Cornell Theta: 0.00 Phi: 20.00 Psi: 0.00

MCA: Econv: 3.280 320.000 First chan: 0.0 NPT: 1024

Detector: FWHM: 40.0 keV Tau: 5.0 Omega: 3.000

Correction Factor: 0.7900

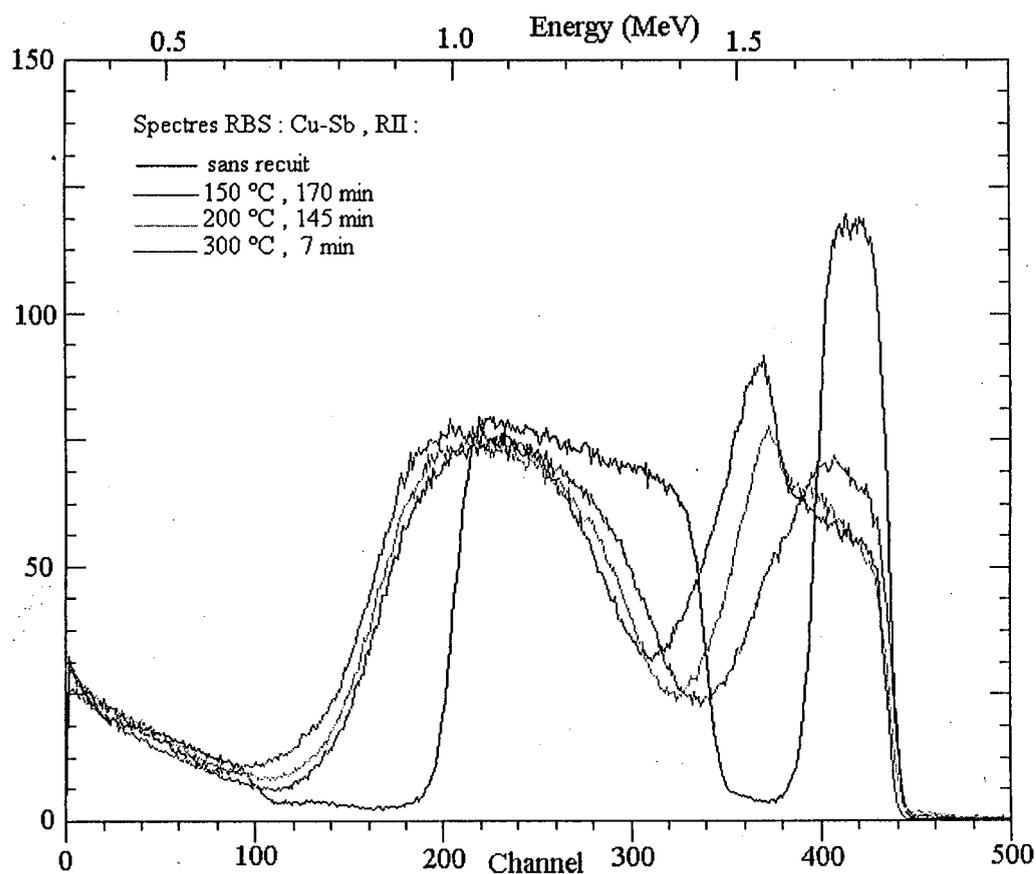


Fig. 15 Superposition des spectres RBS des échantillons de la série II.

4- Etude par microscopie électronique à balayage MEB :

Depuis l'oeil jusqu'aux microscopies à champs proches, il existe des outils de caractérisation de la topographie des surfaces à toutes les échelles. Les outils se distinguent par leur précision, leur résolution latérale et la taille du champ susceptible d'être exploré au cours d'une mesure, ces trois données étant intimement liées.

La morphologie des films a été étudiée, dans un premier temps, à l'aide d'un microscope électronique à balayage en première approche, puis ce microscope fut remplacé par un microscope électronique en transmission plus performant. Lorsque les échantillons sont recuits, leur caractérisation est indispensable, d'une part pour vérifier la qualité des échantillons, et d'autre part pour déterminer leurs caractéristiques principales, qui sont pour ce cas la morphologie et les phases présentes dans les échantillons au cours de leurs traitements thermiques.

La qualité d'un dépôt est influencée non seulement par sa composition chimique, mais aussi par sa morphologie, les phases cristallines et par sa granulométrie. Ces paramètres dépendent de la méthode de fabrication. La morphologie des matériaux utilisés pour l'évaporation thermique joue un rôle très important.

La profondeur explorée en détection des électrons secondaires est faible, mais reste de l'ordre de la dizaine de nm. Il est possible de la diminuer en diminuant l'énergie d'accélération du faisceau primaire. On sait que le coefficient de réflexion des électrons augmente avec l'élévation du numéro atomique Z . Donc sur les images obtenues en mode électrons secondaires, on observe des zones claires indiquant des zones riches d'antimoine, et des zones sombres dues à la présence de cuivre.

A titre illustratif, nous présentons deux micrographies MEB avant que le phénomène de corrosion ait pris place. L'analyse des surfaces des échantillons recuits à 150 °C pendant 120 min montre que la surface est relativement lisse, avec de granulés très fins, uniformément répartis sur toute la surface de l'échantillon (Fig.16). On peut donc considérer que la surface libre ne présente pas de relief particulier.

Cependant, pour l'échantillon recuit à 300°C pendant 10 min, sa surface devient rugueuse et montre la formation d'îlots clairs aléatoirement réparties indiquant probablement que la

réaction n'est pas planaire et que la croissance n'est certainement pas contrôlée par la diffusion, mais par la nucléation .

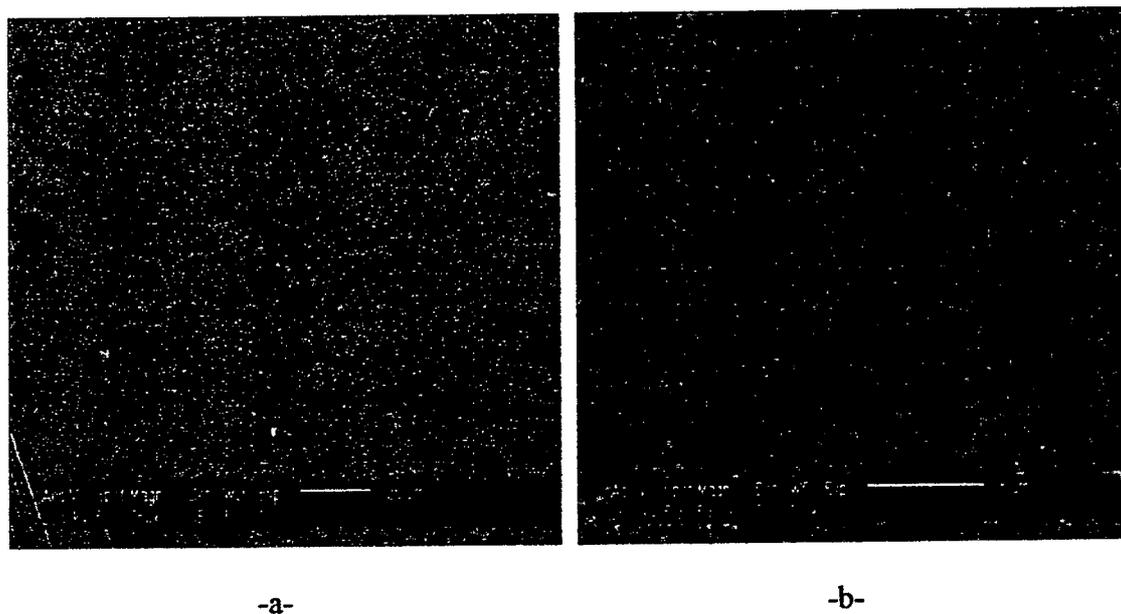


Fig.16. Micrographies MEB des surfaces des échantillons Cu -Sb: a) recuits à 150 °C pendant 120 min ; b) recuits à 300 °C pendant 10 min.

Le vieillissement des échantillons non recuits de la première série I, laisse apparaître sur la surface, des zones de corrosion plus ou moins circulaire contenant à l'intérieur des particules blanches (Fig.17a et b). La figure 17b est un agrandissement d'une de ces zones.

Pour les échantillons recuits à 150 °C, pendant 120 min et vieillis à l'ambiante, nous n'avons pas observé les zones de corrosion à la surface libre (Fig.17c). Cependant, pour les échantillons recuits à 200 °C pour une durée de 100 min, le vieillissement leur confère une concentration relativement grande de zones de corrosion qui sont dispersées sur toute la surface (Fig.17d).

La figure 18 illustre des micrographies MEB faites sur des échantillons de la série I, recuits à 250 et 300 °C puis vieillis à l'ambiante. On remarque la formation de pores (Fig.18a) qui entourent les zones de corrosion. Ces pores coalescent ensuite et forment carrément une fissure (Fig. 18.b). Ensuite ces fissures se propagent et se ramifient ce qui forme une sorte de réseau (Fig.18c et d). L'origine des fissures est complexe, mais dans ce cas nous pensons qu'elle est liée au dénudement de certains endroits de la couche inférieure de cuivre, puis à leur oxydation.

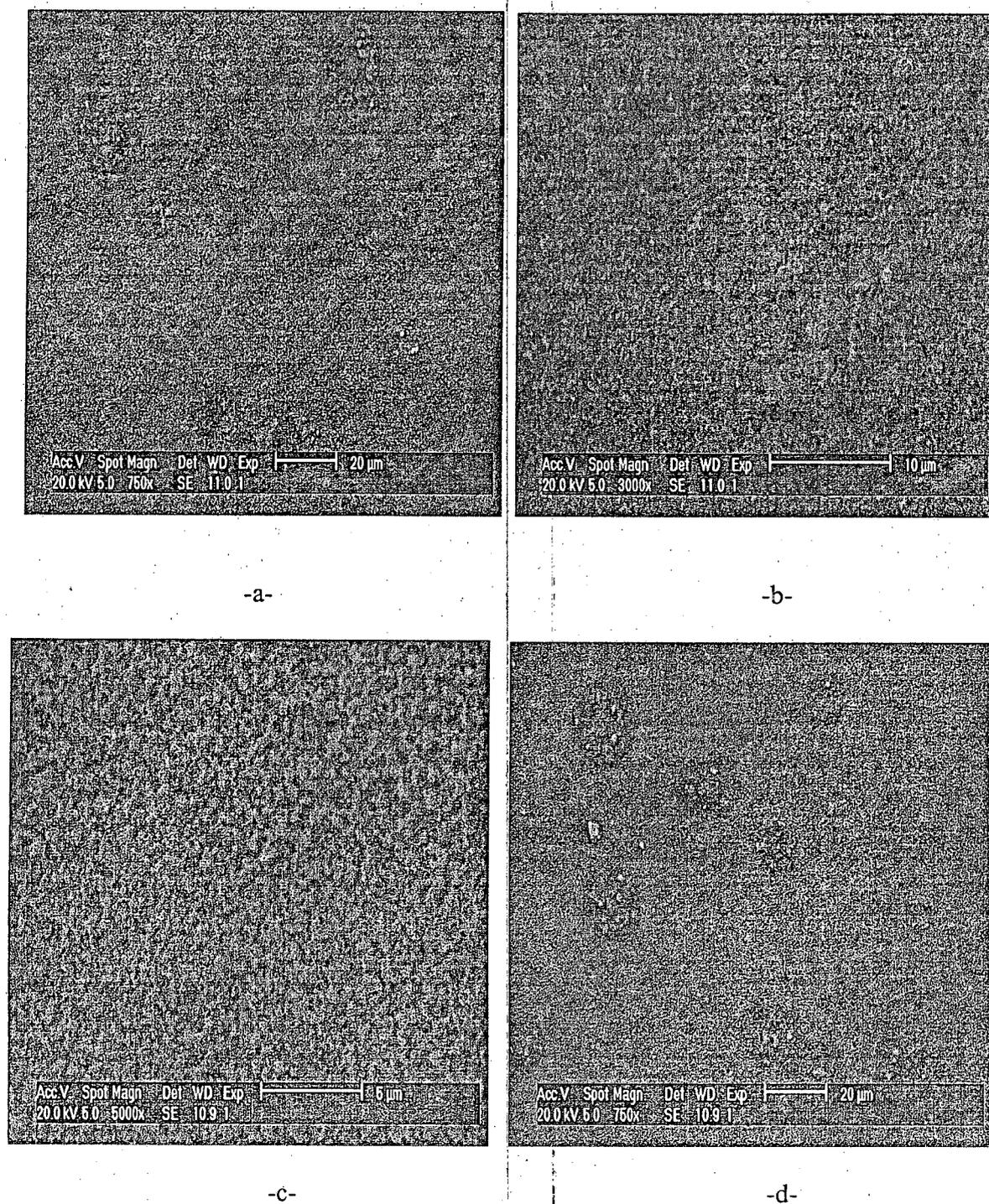
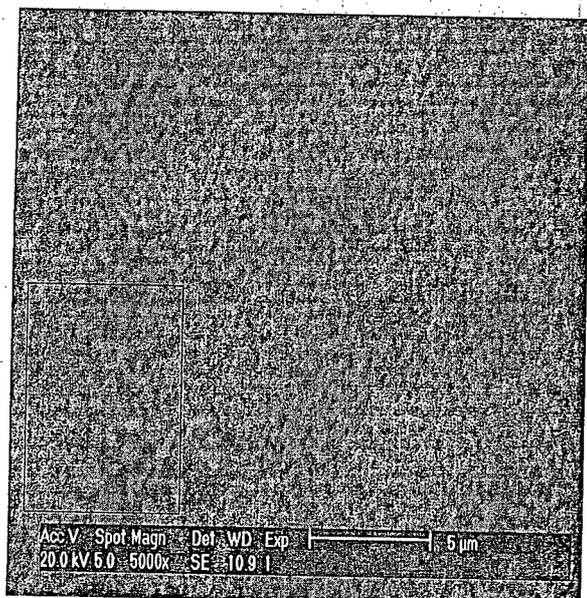
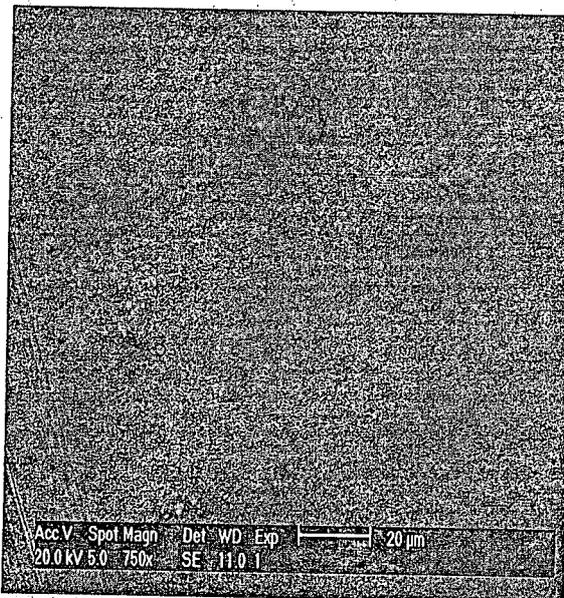


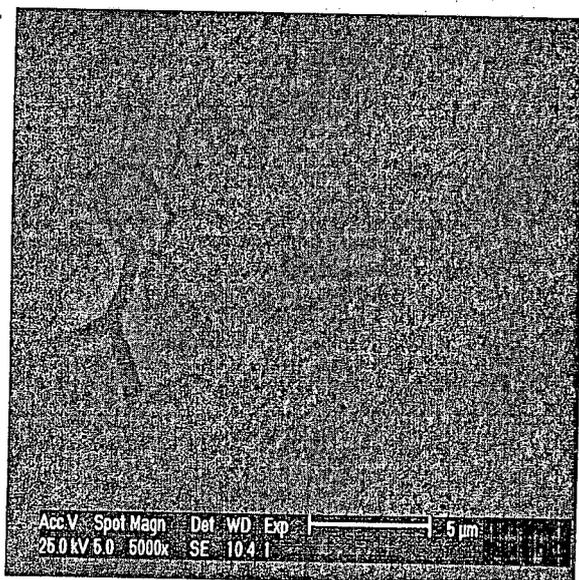
Fig.17 Micrographies MEB des échantillons vieillis de la première série : a) et b) sans recuit ; c) recuits à 150 °C pendant 120 min ; d) recuits 100 min à 200 °C.



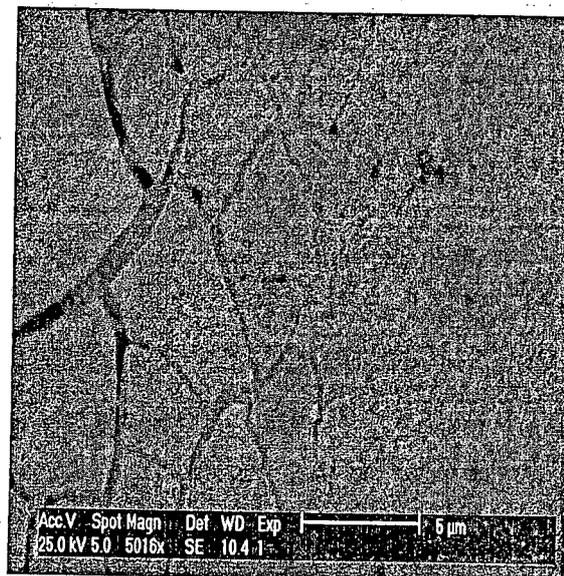
-a-



-b-



-c-



-d-

Fig.18 : (a) recuit à 150 °C pendant 120 min ; (b) et (c) recuit à 300 °C pendant 10 min ; (d) recuit à 250 °C pendant 70 min.

En ce qui concerne la deuxième série, le vieillissement des échantillons engendre une morphologie tout à fait différente de celle de la première série. En effet, sur la micrographie correspondant à l'échantillon non recuit, on observe une surface relativement lisse avec un réseau de piqûres et de fissures. Pour les échantillons recuits, la morphologie de la surface est compliquée et variée. Mais nous n'avons pas observé les zones de corrosion circulaires comme dans la série I (Fig.19).

Pour les deux séries, il apparaît le phénomène de corrosion par piqûres (Pitting). La corrosion par piqûres désigne une attaque locale d'une surface passive. Elle nécessite la présence d'anions agressifs, notamment les ions de Cl⁻, Br⁻, et I⁻, et d'un oxydant. Elle se manifeste par la formation de petites cavités (piqûres), alors que la surface passive reste intacte (Fig.4). Le nombre et la forme des piqûres de corrosion varient selon les conditions expérimentales : on peut trouver des piqûres profondes montrant une attaque cristalline.

Souvent les piqûres naissent aux inclusions non métalliques, notamment vers les sulfures. Les inclusions peuvent faciliter la germination de piqûres en présence de fentes. Les inclusions moins nobles que le métal de base forment une pile. Elle joue le rôle d'anode et se dissolvent. Inversement les inclusions cathodiques facilitent la dissolution du métal de base dans leur voisinage. Des sulfures et des chlorures provenant d'une pollution de la surface.

5- Analyse par spectroscopie Auger (AES) :

L'analyse par spectroscopie des électrons Auger des couches superficielles des échantillons Cu – Sb montre la présence d'éléments contaminants tels que l'oxygène, le carbone, le chlore et le soufre (Fig.20). Les deux premiers éléments sont présents sur la surface de tous les échantillons recuits ou non recuits. Tandis que le chlore n'apparaît que pour des températures de recuits $T \geq 250$ °C. Ces résultats obtenus avant vieillissement nous donnent une idée sur la croissance des piqûres.

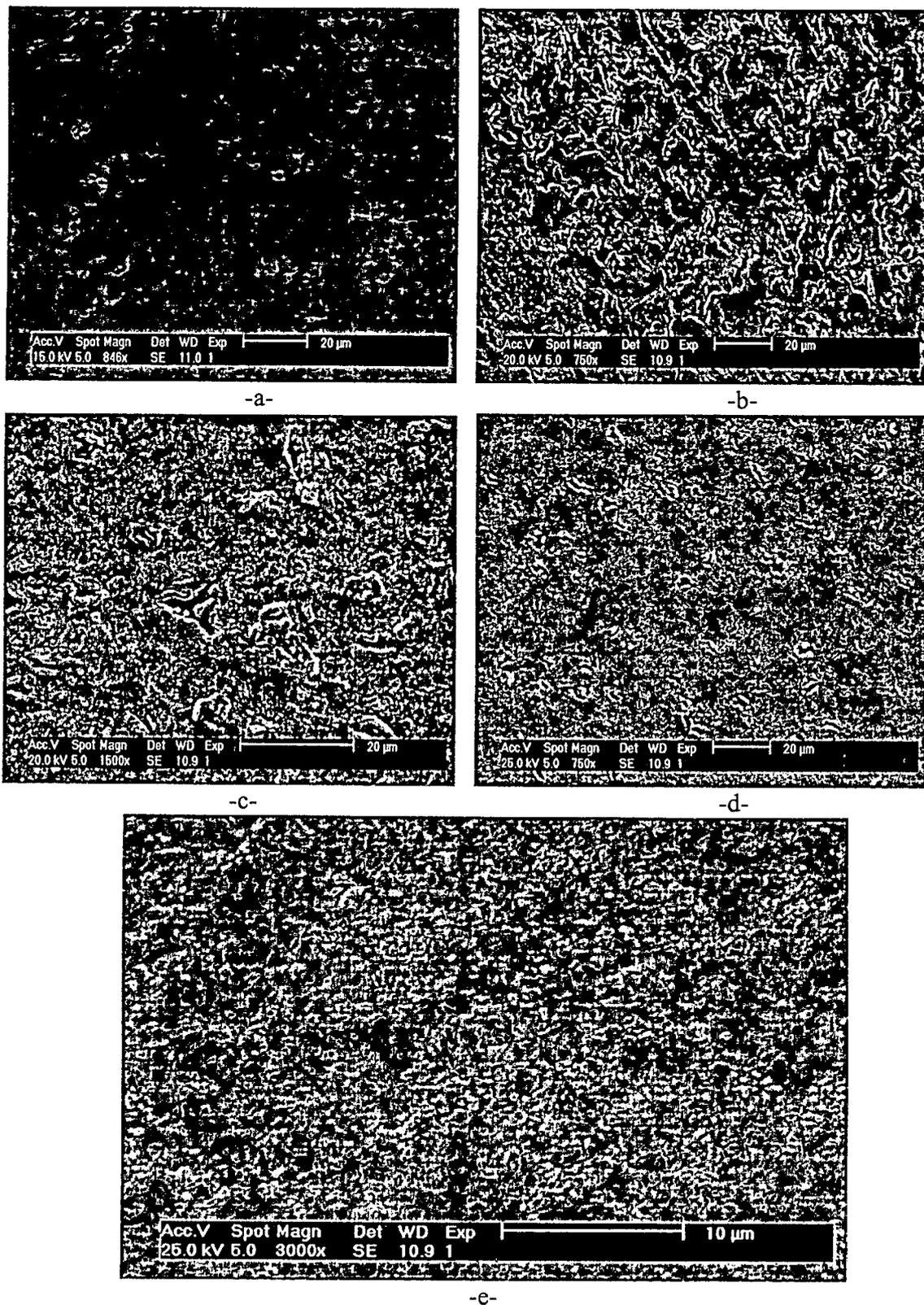


Fig.19 Micrographie MEB des échantillons de la série II après vieillissement : a) sans recuit ; b) recuit à 150 °C pendant 170 min ; c) recuit à 200 °C pendant 145 min ; d) recuit à 250 °C pendant 90 min et e) recuit à 300 °C pour 7 min.

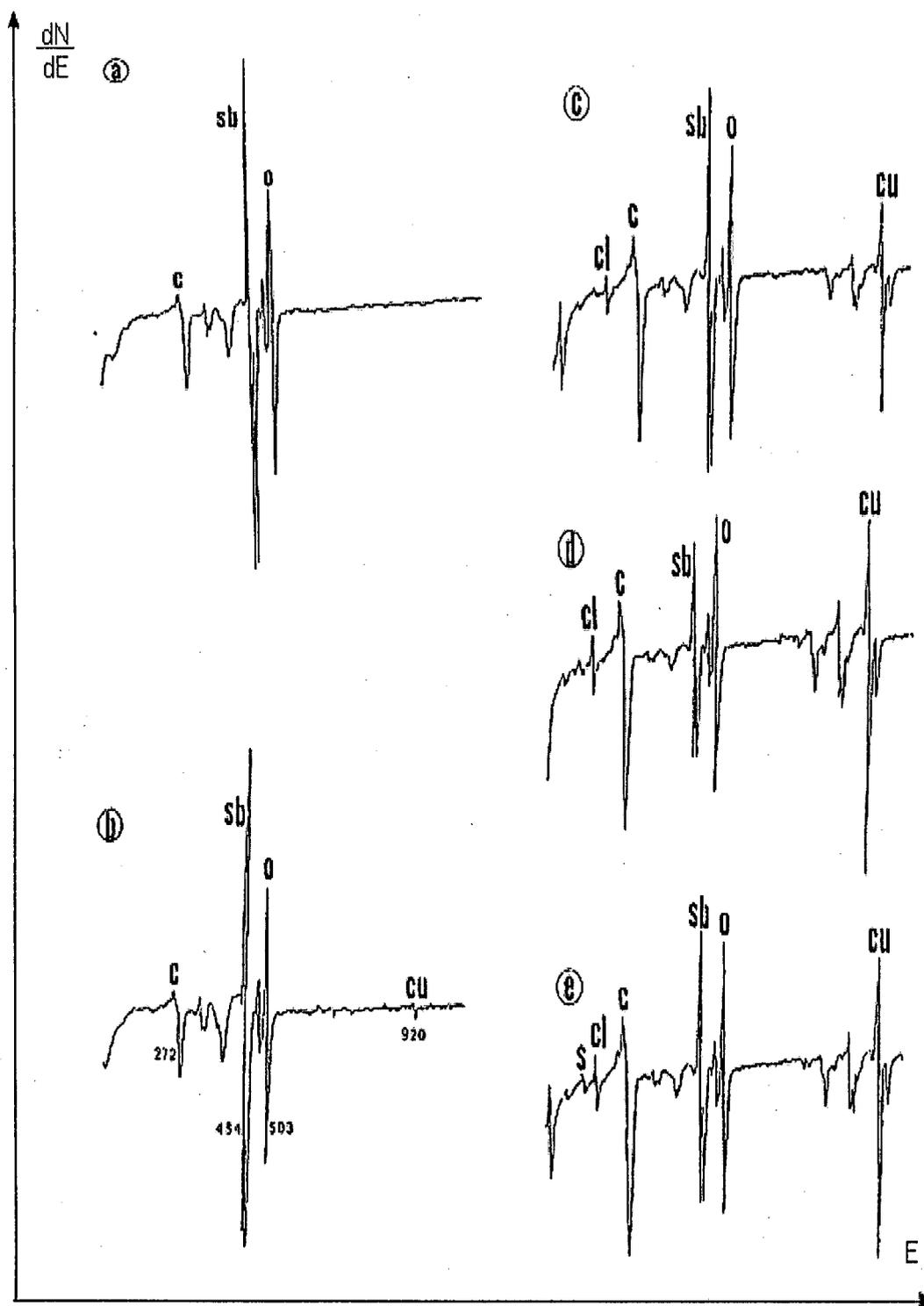


Fig.20 Spectres Auger des échantillons Cu- Sb : a) avant recuit; b) après recuit à 150 °C pendant 120 min; c) après recuit à 200 °C pendant 145 min; d) après recuit à 250 °C pendant 90 min; e) après recuit à 300 °C pendant 7 min.

6- Analyse par microscopie électronique en transmission (STEM)

Une analyse par microscopie électronique à transmission a été effectuée sur des échantillons Cu/Sb. Les couches de cuivre et d'antimoine, de même épaisseur (700 Å), sont déposées sur des substrats NaCl par évaporation thermique sous vide avec les mêmes conditions.

L'observation des échantillons, avant recuit, montre une structure polycristalline désorientée avec des grains bien formés (Fig. 21). L'électronogramme correspondant aux échantillons de la série II est constitué d'anneaux continus appartenant à Cu et Sb et indiquant ainsi qu'aucune interdiffusion et / ou réaction n'a eu lieu. Pour la série I, une petite quantité de Cu_2Sb s'est bien formée.

Le recuit de ces échantillons dans l'intervalle de températures considéré, provoque l'interdiffusion de Cu et Sb et, par conséquent, induit la formation et croissance de la seule phase Cu_2Sb .

Par ailleurs, il est observé que le recuit des échantillons de la série II entre 150 et 200 °C, entraîne le dénudement, en certains endroits, de la couche de cuivre en formant des trous, dans la couche d'antimoine, de forme plus ou moins circulaire (Fig. 22). Le rayon moyen de ces trous est de l'ordre de 0.5 μm et leur densité c'est – à – dire leur répartition est de $2.3 \cdot 10^7 / \text{cm}^2$. Certains trous coalescent entre eux. Cependant, le même recuit des échantillons de la série I ne conduit à aucune formation de pareils trous. Ce fait montre bien le rôle important des conditions de préparation des films sur leur structure, leur comportement et leurs caractéristiques.

En élevant la température (250 ou 300 °C) ou en prolongeant la durée de recuit, on remarque une recristallisation secondaire sur toute la surface du film de Sb. Cette recristallisation se produit d'une manière plus intense surtout sur les bords des trous. Elle les décore ainsi de gros grains (Fig. 23). Les microdiffractions faites sur ces trous montrent que la partie centrale des trous est constituée par le film de cuivre, alors que les bords sont constitués par des cristaux d'antimoine, orientés tels que l'axe C soit perpendiculaire à la surface libre des films. Enfin, il faut souligner que les films de cuivre présentent, dans ce cas, une bonne structure cristalline avec de gros grains dont la taille moyenne dépasse 2000 Å (Fig. 24). Ceci

est confirmé par le diagramme de diffraction de cette même plage: les anneaux Debye - Sherrer sont fins et très intenses.

Il est à noter qu'on n'a pas observé de trous sur les films simples de Cu et de Sb soumis aux mêmes traitements que les films doubles de Cu - Sb. Ceci permet de conclure que la force motrice pour la formation de trous réside dans la relaxation des contraintes internes et dans la différence des énergies superficielles de Cu et Sb.

Le vieillissement des échantillons à la température ambiante et à l'air libre, provoque la corrosion de la couche de cuivre, constituant la partie centrale des trous. Des fissures apparaissent ensuite, sur les bords de ces trous, puis elles se propagent le long du pourtour des trous jusqu'au détachement complet de la couche de cuivre (Fig.25). Dans ce cas les trous traversent la bicouche Cu - Sb qui se trouve ainsi percée entièrement.

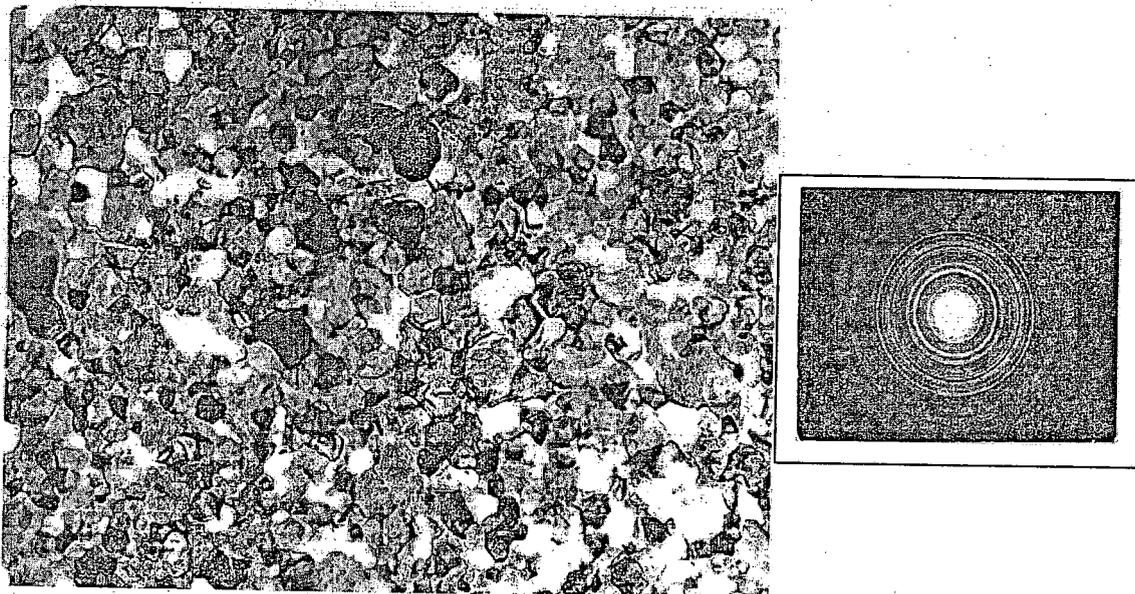


Fig. 21. Micrographie MET faite sur des échantillons Cu-Sb de la série II, juste après préparation.
(G :x 70.000).

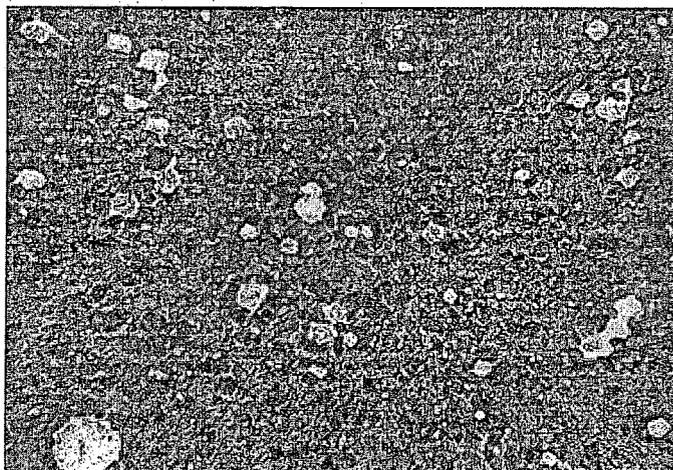
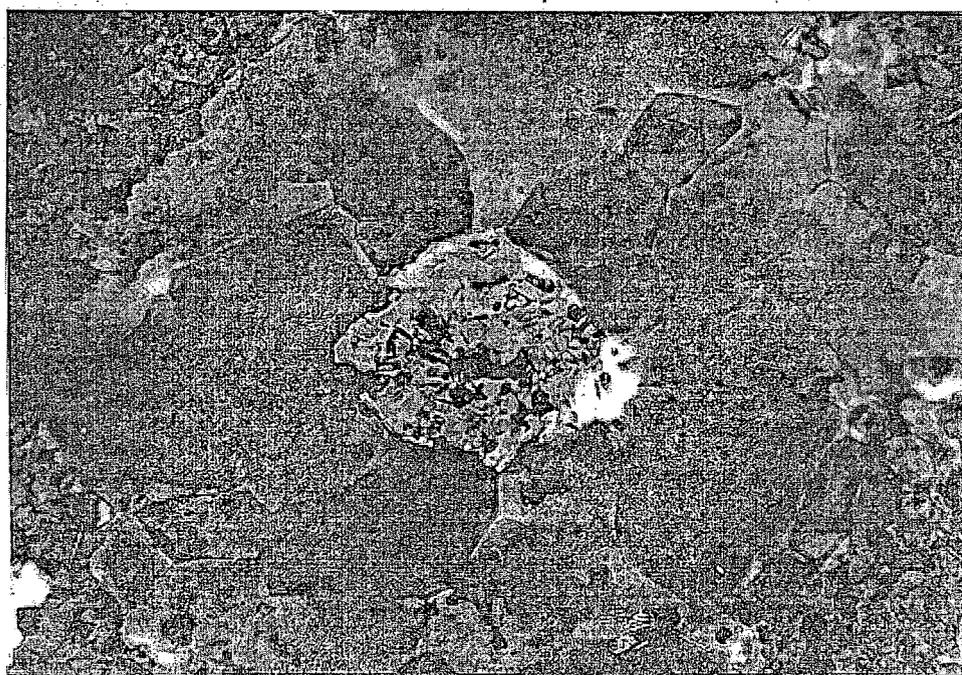
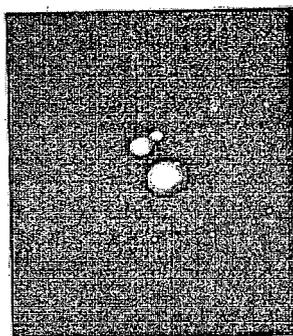


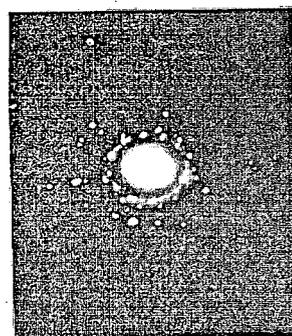
Fig. 22. Micrographie MET typique faite sur des bicouches Cu-Sb de la série II après recuit dans l'intervalle 150-300°C.



a)



c)



b)

Fig. 23. Micrographie MET d'un trou agrandi, montrant la partie centrale en Cu et les gros grains de Sb sur les bords, a) ; Microdiffraction du centre du trou, b) ; et Microdiffraction de grains entourant le trou, c).

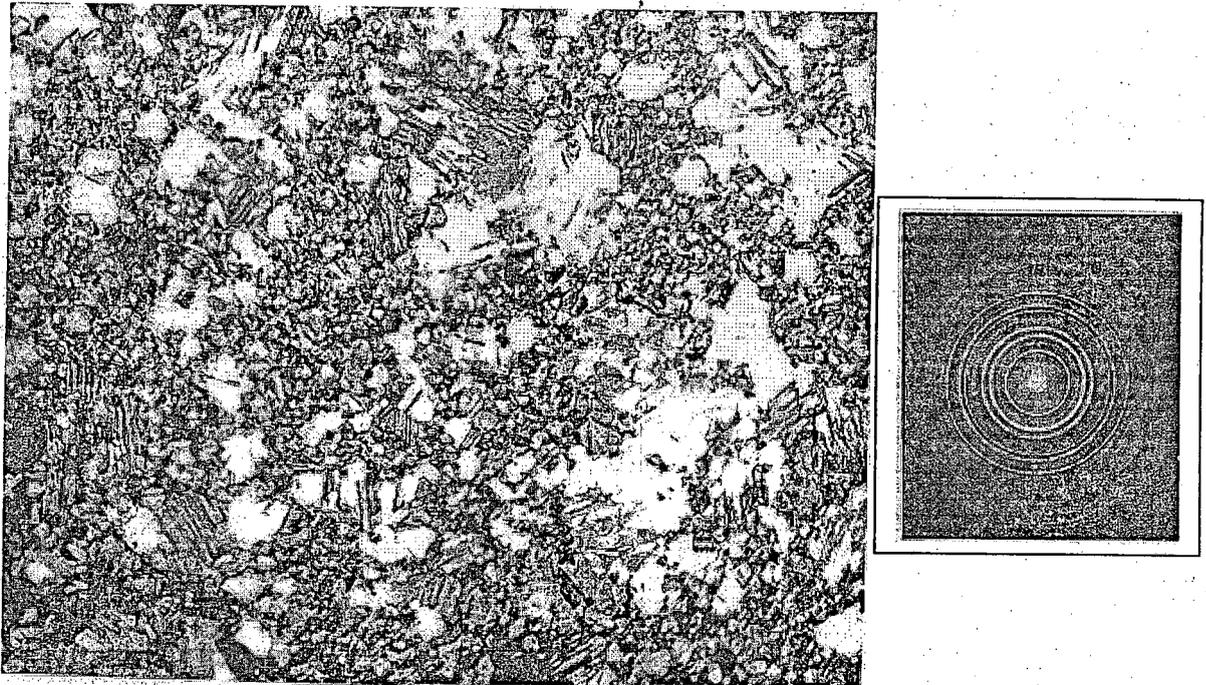


Fig. 24. Micrographie MET et électronogramme correspondant à la couche de Cu constituant la partie centrale des trous. (G :x 25.000).

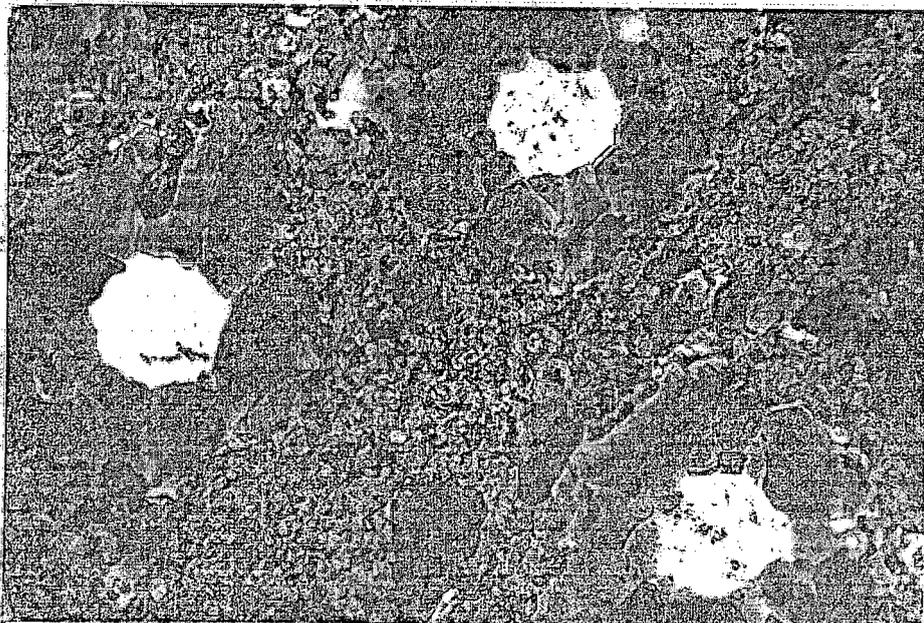


Fig. 25. Micrographie MET des échantillons Cu- Sb de la série II après vieillissement, montrant l'évolution des trous.

Conclusion générale

Dans le présent travail nous avons étudié la croissance et la cinétique de réactions à l'état solide dans les films minces de Cu/Sb obtenue par évaporation thermique sous vide poussée (série I), aussi l'effet du vieillissement à la température ambiante sur ces échantillons (série I et II).

Les principaux résultats obtenus peuvent être résumé comme suit :

le recuit thermique dans l'intervalle de température considéré conduit à la formation et la croissance de la seule phase Cu_2Sb . Cette phase se forme déjà lors de la préparation des échantillons de la série I.

- Le vieillissement à la température ambiante provoque l'infiltration d'une quantité non négligeable d'oxygène ce qui conduit à la formation d'oxyde Sb_2O_3 , notamment dans la série II. Cependant, les échantillons de la première série ne subissent aucun changement structural à cause, probablement, du rôle protecteur de la phase très stable Cu_2Sb .

Nous avons mis en évidence par MET, la formation de trous plus ou moins circulaires, dans le film d'antimoine (rayon moyen $\approx 0,5 \mu\text{m}$, distribution $2,3 \cdot 10^{-7}$ trous/ cm^2) seulement sur les échantillons de la série II. Pour des traitements plus longs, une recristallisation secondaire est observée sur la surface du film Sb et surtout sur les bords des trous, le centre étant constitué de Cu polycristallin.

- Le vieillissement provoque la corrosion du cuivre de la partie centrale et des fissures apparaissent à l'interface sur les bords. Ces fissures se propagent ensuite le long du pourtour des trous et entraînent, à la fin, le détachement complet de la partie centrale.
- Pour une meilleure stabilité des couches minces Cu / Sb, il faut :
 - ✓ Réduire le taux de chlore sur la surface
 - ✓ Faire le dépôt avec le cuivre de haute pureté ; pour réduire le taux de soufre.
 - ✓ Faire un traitement thermique à $150 \text{ }^\circ\text{C}$, pendant 120 min ; la phase Cu_2Sb est la plus stable thermodynamiquement.

La phase Cu_2Sb est très stable, elle joue un rôle protecteur pour la couche de cuivre, et par conséquent la protection des interconnexions des circuits intégrées.

Bibliographie

- [1] C.S. Liu, L.J. Chen. *Thin. Solid. Films.* 262, p.187-198(1995) .
- [2] C.Gatzke, S. J. Webb , K.Fobelets and R.A.Strandling , *Semicond.Sci.Technol.*13,p.399-403 (1998) .
- [3] M.Hashimoto, H. Sugibuchi and K. Kambe .*Thin Solid Films.* 98,p. 197-201(1982).
- [4] A. Merabet, « Interdiffusion dans les couches mince Cu/Sb », thèse de Magistère, Setif, Algérie (1988).
- [5] L. Pawloski, « Dépôts physiques, Techniques, propriétés et microstructures, Presse Poly. Techniques et Universitaires ROMANDES. 1^{ère} édition. 2003.
- [6] Balluffi R.W. , Blakely J.M. , *Thin Solid Films* , Vol .25 , p.363 , 1975.
- [7] Shewnon P.G. , *Diffusion in Solids* , Mc Graw-Hill , New York , 1963.
- [8] Martin G. , Peraillon B. , *Journ.Physique* , Colloque C4 , Supp. , vol.36,p,C4 -165,1975.
- [9] Fisher J.C., *Journ.Appl.Phys.*,vol.22,p.74,1951.
- [12] Suzuoka T., *Trans.Jap.Inst.Metals*, vol.2, p.25, 1964.
- [13] Whipple R.T.P, *Philos.Mag.*,vol.45,p.1225,1954.
- [14] Le Claire A.D., *Brit. Journ.Appl.Phys.*,vol.14,p.351,1963.
- [15] Kirschh R.G., Poate J.M., Eibschutz M., *App.Phys.*, vol.29, p.772, 1976.
- [16] A.Richardt et A.M.Durand , « Le vide , les couches minces ,les couches dures »,Ed.In Fine,Paris (1994)
- [17] D.Zhu ,JH.Stout ,JC.Nelson et D.A. Shores. *Materiel Science Forum* Vols 251-254, P.133 – 140 (1997).
- [18] D.Londolt , « Corrosion et Chimie des surfaces des métaux » 1^{ère} édition, *Traité des matériaux* 12, Press Polytechnique et Universitaires Romandes Lausanne (1993).
- [19] R. Halimi, D. Hamana et E. M. Chpilevski , *Thin .Solid .Films*, 139,p. 147-155 (1986).
- [20] F.Medjani , « Elaboration et caractérisation des siliciures de Cuivre », thèse de Magistère, Constantine, Algérie (1996).
- [21] G.Zinsmeister , *J Vacc.*,16 p.529 (1966) .
- [22] A. Masson , J.J. Metois and R.Kern ., *J.Cryst.Growth.*,3 p.196 (1968) .
- [23] A. Masson , J.J. Metois and R.Kern ., *J. Surf.Sci .*,27 p.463 (1971) .
- [24] J-L Huang , Y.Pan , J.Y.Chang and B-S. Yau ., *Surface and Coatings Technology* 184,p. 188–193 (2004).
- [25] H.Höchst and R.A.Christian , *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 137–140 ,p. 441–444 (2004) .

- [26] M. Grumbac Vieillissement des aciers. Techniques de l'Ingénieur, traité Métallurgie. p.1-21 (M235).
- [27] F.Louchet , J. L.V-G ,J. Thibault-Dessaux et P. Guyot, « Microscopie électrique en transmission » , p.1-19 . P875 .
- [28] W.Olbrich , G.Kampschulte , Surf.Coat.Technol.61,262 (1993) .
- [29] R.F.Bunshah , Handbook of Deposition Technologies for Films and Coating , 2eme edition , Noyes Publications , Park Ridge , New Jersey , U.S.A. , 1994 ,p.131.
- [30] J.E.Greene , Handbook of Deposition Technologies or Films and Coating , Noyes Publications , Park Ridge , New Jersey , U.S.A. , 1994 ,p.681.
- [31] J.A.Thornton , J.Vac.Sci.Technol.11,666(1974).
- [32] D.Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing , Noyes , Westwood , New Jersey , U.S.A. , 1998.
- [33] W.K.Jean , M.G.Zambelli « Introduction a' la science des matériaux » Presse Poly Techniques et Universitaires ROMANDES, 2^{ème} édition,Lausanne (1995).
- [34] B.Ghodbane, « Vieissement de revêtement de carbures de tantale, sous forme de couches minces, a l air et a la température ambiante », Thèse de magister ,Constantine,Algérie 2002.
- [35] B.A. Hermann , I. Didschuns , P. Haicr , M. Kiipp , N. Esserb, U. Resch-Esser ,W. Richter and K. Liiders ,Thin .solid .films .275,p. 125-128 (1996).
- [36] B.Stegemann , T.M.Bernhardt , B.Kaiser ,K.Rademann ,surface science 511,p. 153-16(2002) .
- [37] R. Kaischew Acad. Bulg. Sci., 2 (1951) 191.
- [38] R.Kaischew and G.Bliznakov . Acad.Bulgare Sci., 1 (1948) 23.
- [39] I.N . Stranski and L. Krastanov ,J.Chem.,71 (1938) 351.
- [40] B.Mutafschiev .J.Surf.Sci,61 p.85 (1976) .
- [41] J.C.Young ,M.D Bhrardwag ,L.Tropia and J.M.Gibson,Matereil Science Forum ,Vols 369 – 372 , p.133-140 (2001).
- [42] A. Martinez, R. Collazo, A.R. Berrios and G.O. Ducoudray, Journal of Crystal Growth 174 ,p. 845-850 (1997) .
- [43] M. Hashimoto, K. Umezawat and R. Murayama, Thin .Solid. Films, 188,p. 95-108 (1990).
- [44] M.Rauh and P.WIBmann, Thin .Solid. Films, 228,p. 121-124 (1993).
- [45] F. W. O. DA Silva, C. Raisin, M. Nouaoura and L. Lassabater,Thin. Solid .Films, 200,p. 33-48 (1991) .

- [46] Y. Huttel ,P. Soukiassian , P.S. Mangat and Z. Hurych ,Surface Science 352-354,p. 845-849 (1996).
- [47] N. Tigaua, V. Ciupinab, G. Prodanb, G.I. Rusuc and E. Vasiled, Journal of Crystal Growth 269 ,p. 392–400 (2004).
- [48] Dumond.J., Youts.J.F, Journ. Appl, Phys., Vol 11, P.357 ,1940.
- [49] Cook H.E, Hilliard J.E., Journ. Appl Phys. ,Vol 40, P 2191,1996.
- [50] Cook H.E, de Fontaine D. Hilliard J. E , Acta Metall ,Vol 17, P 765, 1969
- [51]Philofsky E. M, Hilliard J.E., Journ. Appl Phys. ,Vol 40,P. 2198, 1969
- [53] M.Zouali, « Caractérisations par diffraction X de l'état mécanique et microstructural des couches minces métalliques et céramiques obtenue par PVD et plasma », Thèse de Doctorat, Paris, France (1990) .
- [68] H.Gottschalk. Journal de Physique , Colloque C4 , Supplémentaire au N°9, t.44,p.64-69,Sept.1983.
- [55] M.Tholomier “Influence des électrons rétrodiffusés en spectrométrie Auger”. Thèse de doctorat , Lyon , France (1986).
- [56] Gulgliemacci J.M., Gillet M., Surf.Scie.,vol.105,p.386,1981
- [57] Majin G., Costato M., Panini F., Thin Solid Films , vol.125.p.71,1985.
- [58] Goldstein J.I., Yakowitz H., Pratical Scanning Electron Microscopy (Electron and Ion Microprobe Analysis), Plenum, New York. 1975.
- [59] Rosenblum M, P, Spaepen F. Tturnbull D. , Appl Phys Lett. , Vol.37, P.184, 1980.
- [60] Weaver c. In. Phycsis of Thin Films , ed M.H. Francombe , R.W.Hoffmann , Press , NewYork.,Academic.Vol.,6,P.301,1971
- [61] Balluffi Rw., Blakely J. M., Thin solid Films , Vol .25,P.369, 1975.
- [62] H.S.Park, D.Kwon , Thin solid Films , .p307 , 156 (1997).
- [63]Vassen J. L., KERN W. , Thin Films Process ,Vol .1-3Academic Press New York ,1978.
- [64] Chu W.k ., Mayer J.W., Nicolet M.-A., Backscattering spectrometry , Academic Press New York, 1978 .
- [65] Feder R, Berry B.S. , Journ.Appl .Crystallogr ., Vol .3P. 372 ,1970.
- [66] Ho P.S.,Lewis , J.E., Surf.Sci , Vol 57 ,P.393, 1976 .
- [67] Foll H., Ho P.S. , Tu K.N. ,Philo .Mag . Vol A45, P.32,1982.
- [68] J. M. Poate, K.N.Tu, J.W.Mayer, Thin Films-interdiffusion and reaction . Wiley-inter science.New york, 1978.
- [69] S.P.Murarka, D.S.Willimas, J.Vac.Sci. Tehenol.B5(6), P. 1674 (1987).
- [70] H.H.Hossak, J.Appl.Phys . 44, P. 3476.(1973).

- [72] C.Lu, J.Mayer, J. Mater. Res.41, P. 336.(1989).
- [73] Canganchang ,J.Vac. Sci. Technol. A8 (5), P.3796-3802 (1990).
- [74] T.Ohmi, T.Saito, T.Shibta, T.Nitta, Appl. Phys. Lett. 52, P.
- [75] D.Chicot, J.Lesage, Thin Solid Films, 254,123,(1995).
- [76] H.Y.Chang and C.A.Wert, Acta Metall., 21.p.1233 (1973).

Résumé

Dans le présent travail nous avons étudié la cinétique de réaction des couches minces de cuivre et d'antimoine, ainsi que l'effet du vieillissement à la température ambiante. Les échantillons sont constitués initialement d'une couche mince (de différentes épaisseurs) d'antimoine sur une couche de cuivre (5000 Å) déposée par évaporation thermique sous vide (10^{-6} torr), sur des substrats en quartz amorphe. La structure ainsi préparée est soumise à des recuits thermiques sous vide entre 150 et 300 °C, puis deux séries sont exposées à l'air libre et à la température ambiante. Les analyses structurale, topographique et quantitative sont faites à l'aide de la diffraction des rayons X (XRD), la microscopie électronique à balayage (SEM) et en transmission (STEM), la spectroscopie d'électrons Auger et la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS).

Il est observé que le recuit thermique dans l'intervalle de température considéré conduit à la formation et la croissance de la seule phase Cu_2Sb . De plus cette dernière se forme déjà lors de la préparation des échantillons de la série I. Le vieillissement à la température ambiante provoque l'infiltration d'une quantité non négligeable d'oxygène ce qui conduit à la formation d'oxyde Sb_2O_3 , notamment dans la série II. Cependant, les échantillons de la première série ne subissent aucun changement structural à cause, probablement, du rôle protecteur de la phase très stable Cu_2Sb .

Il est mis en évidence, par MET sur les échantillons de la série II seulement, la formation de trous plus ou moins circulaires, dans le film d'antimoine, dont le rayon moyen est $\approx 0,5 \mu\text{m}$ et leur distribution est de $2,3 \cdot 10^7$ trous/ cm^2 . Pour des traitements plus longs, une recristallisation secondaire est observée sur la surface du film supérieur (Sb) et surtout sur les bords des trous, le centre étant constitué de Cu polycristallin et la bordure de gros grains de Sb. Le vieillissement provoque la corrosion du cuivre de la partie centrale et des fissures apparaissent à l'interface sur les bords. Ces fissures se propagent ensuite le long du pourtour des trous et entraînent, à la fin, le détachement complet de la partie centrale.

Mots clés : Couches minces; cuivre; antimoine; évaporation thermique; vieillissement; corrosion.

ملخص

خلال هذا البحث قمنا بتحضير طبقات رقيقة من النحاس و الأنتيموان بطريقة التبخير الحراري تحت الفراغ فوق مساند من الكوارتز الغير مبلور، تم تعريض هذه العينات للمعالجة الحرارية في المجال (150-300) ، و تمت دراسة التفاعل بين الشريحتين ، و كذلك دراسة ظاهرة التقادم على الخصائص المورفولوجية لنفس النظام .

اعتمد في تحديد ميزات و خصائص الأطوار الناتجة على تقنيات حساسة تضم انعراج الأشعة السينية ، المجهر الالكتروني الماسح و النافذ ، التشتت الخلفي لرنر فورد وكذلك المطيافية الالكترونية اوجي . أهم النتائج المحصل عليها تتمثل فيما يلي

- تحليل بنية بين أن عينات السلسلة الأولى قد تفاعل فيها الأنتيموان كليا ، كما أنه لم يطرا عليها أي تغيير نتيجة للطبقة الواقعة المتكونة من الطور Cu_2Sb ، أما عينات السلسلة الثانية فقد تعرضت للأكسدة ، إذ تم الكشف عن الطور Sb_2O_3 .
- المعالجة الحرارية أدت الى ظهور الطور المستقر Cu_2Sb في السلسلة الأولى و تناسب نموه في السلسلة الثانية مع ارتفاع درجة حرارة المعالجة .
- التحليل المجهر الإلكتروني يوضح وجود حفريات على سطح العينات نتيجة للتآكل تحت تأثير الكلور .

الكلمات المفتاحية

النحاس ، الأنتيموان ، التبخير الحراري ، التقادم ، تفاعل الانتشار

Abstract

In the present work we studied the kinetics of reaction in the thin layers of copper and antimony, as well as the effect of the ageing at ambient temperature. The samples are constituted initially of a thin layer (different thicknesses) of antimony on a layer of copper (5000 \AA) deposited, in vacuum (10^{-6} torr), by thermal evaporation onto amorphous quartz substrates. The prepared structure is submitted to various thermal anneals in vacuum between 150 and 300 °C. Two sets of samples are then exposed to the free air and at room temperature. The structural, topographical and quantitative analyses are made with X-rays diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and scanning transmission electron microscopy (STEM), Auger electron spectroscopy and Rutherford backscattering spectrometry (RBS).

It is observed that thermal anneals in the considered temperature range leads to the formation and growth of Cu_2Sb phase only. Moreover, the Cu_2Sb compound forms during the sample preparation of set I. After ageing at room temperature, a diffusion of oxygen is occurred and it results a growth of Sb_2O_3 oxide phase, particularly in samples of set II. However, in the case of the first set samples, no structural change had observed, because probably of the protective role of the very stable Cu_2Sb phase.

Circular holes formation was made in evidence by MET on set II samples only. Holes have a radius of $\approx 0.5 \mu\text{m}$ and a distribution of $2.3 \cdot 10^7$ holes/ cm^2 . For longer anneals, a secondary recrystallization is observed on the surface of antimony layer, notably on the hole edges. The center of holes is constituted by polycrystalline Cu film and their edges by large grains of Sb. The ageing of samples induced a corrosion of the Cu central part of holes and consequently cracks appeared at the interface on the edges and moved until the complete separation of Cu central part.

Keywords: Thin films; copper; antimony; thermal evaporation; ageing; corrosion.