

Prof. Abdelhamid Benhaya

Directeur du Laboratoire
d'Electronique Avancée (LEA)

Responsable Salle Blanche

Département d'Electronique

Faculté de Technologie

Université Batna 2

Rue Chahid Boukhrouf

Mohamed El-Hadi

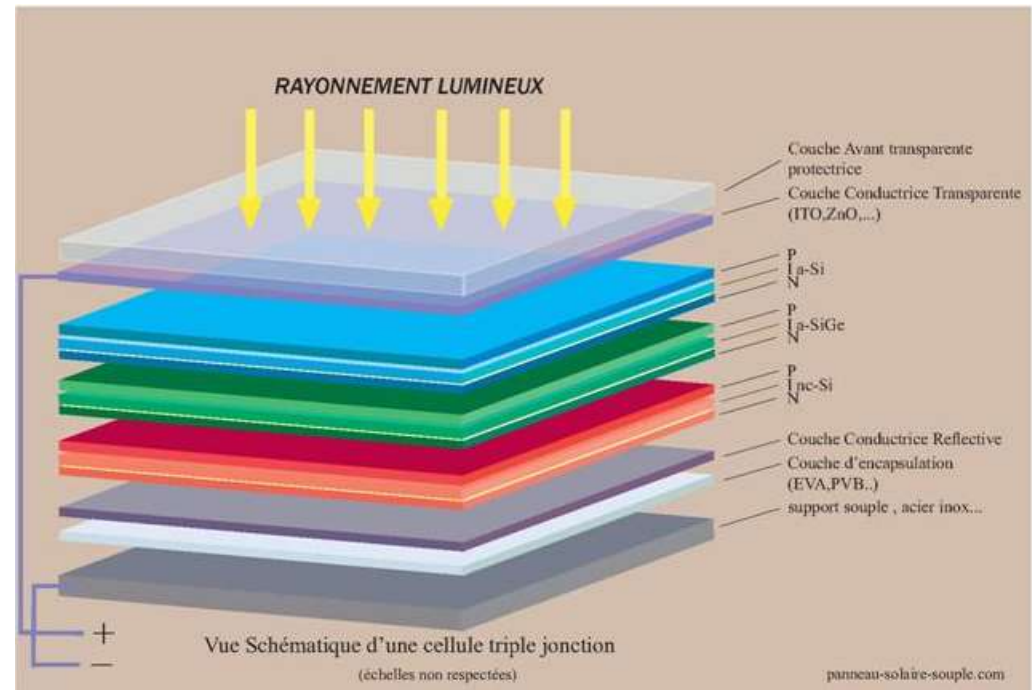
05000 Batna, Algérie

e-mail:

a.benhaya@univ-batna2.dz

benhaya_abdelhamid@yahoo.fr

Tel: +213 (0)7 73 87 37 84



COUCHE MINCES

1^{ère} Partie: Notions de base

COUCHES MINCES

BIBLIOGRAPHIE

- 1) **Thomas M. Christensen**, "Physics of Thin Films",
<http://www.uccs.edu/~tchrste/courses/PHYS549/549lectures/>
- 2) **Fabrication du système en couches minces : Application aux détecteurs SPR, Chapitre III.**
- 3) **Les étapes de la cristallisation, Cours INP Toulouse**
www.inp-toulouse.fr/resources/.../TICE/.../04Extrait_Cristallisation.ppt?...
- 4) **A. Vapaille et R. Castagné**, Dispositifs et circuits intégrés semi-conducteurs, Chap. XI, Dunod, 1987.
- 5) **Ahmed BENZAADA**, Technologie des semi-conducteurs, OPU 1994.
- 6) <http://www.microelectronique.univ-rennes1.fr/index21.html>
- 7) <http://ltp.epfl.ch/files/content/sites/ltp/files/shared/Teaching/Bachelor/03-TransferPhenomena/02-MassTransfer/PhenomenesTransfert.Chapter-12.pdf>



COUCHES MINCES

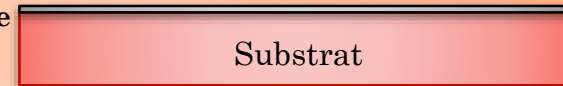
INTRODUCTION

C'est quoi une couche mince?

Une couche mince = une couche d'un matériau déposé sur un substrat et dont l'épaisseur $\leq \mu\text{m}$.

Typiquement de 1 à 100 nm pour les couches nanométriques.

Couche mince



Substrat

Remarque 1:

Dans le cas où il n'y a pas de substrat, on parle d'une lame ou d'un film.



Film (foil)

Remarque 2 :

Plus l'épaisseur est faible, plus l'effet 2D est prononcé. Inversement, au-delà d'un certain seuil, l'effet d'épaisseur devient négligeable et le matériau retrouve ses propriétés du matériau massif.

COUCHES MINCES

INTRODUCTION

Effet des limites

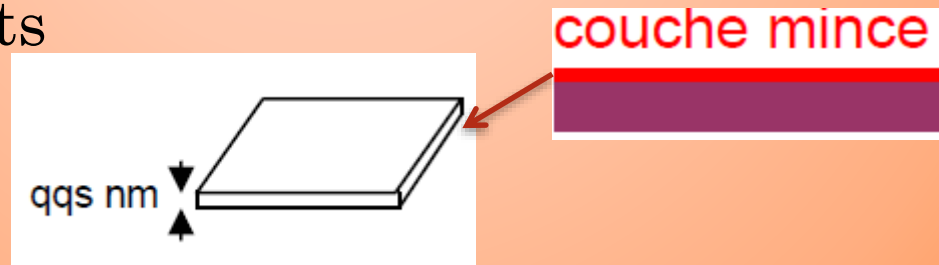
1. Matériau massif (3D)

Le rôle des limites est généralement négligé dans les propriétés.



2. Couche mince (2D)

Les effets liés aux surfaces limites sont prépondérants



COUCHES MINCES

INTRODUCTION

Effets du substrat

- Une couche mince est toujours solidaire d'un support appelé substrat.
- Le substrat influence fortement les propriétés structurales de la couche mince déposée.
- La nature du substrat a une influence sur les propriétés physiques de la couche mince déposée d'un même matériau.
- Les propriétés physiques d'une couche mince seront sensiblement différentes selon que la couche mince sera déposée sur un substrat isolant amorphe (comme le verre) ou un substrat monocristallin (comme un monocristal de silicium).



COUCHES MINCES

INTRODUCTION

Domaines de la physique impliqués

Physique des solides

- Cristallographie
- Liaisons
- Défauts

Electricité et magnétisme

- Conductivité, résistivité,...
- Diamagnétisme, Paramagnétisme, ferro, et antiferromagnétisme.

Optique

Réflexion, absorption, transmission,...

Thermodynamique

- Transitions de phases;
- Cinétique de la croissance,.....

Mécanique

Contraintes, frottement et usures,...



COUCHES MINCES

INTRODUCTION

Domaines d'application

Microélectronique

- Composants actifs (diodes, transistors,...)
- Composants passifs (résistances, condensateurs)
- Capteurs

Photovoltaïque

- Cellule solaires,....

Optique

- Couches antireflet

Magnétisme

- Magnéto-résistance;
- Jonction tunnel magnétique,.....

Chimie

- Protection contre la corrosion,...



COUCHES MINCES

INTRODUCTION

Étapes principales typiques impliquées dans la réalisation des couches minces

Emission

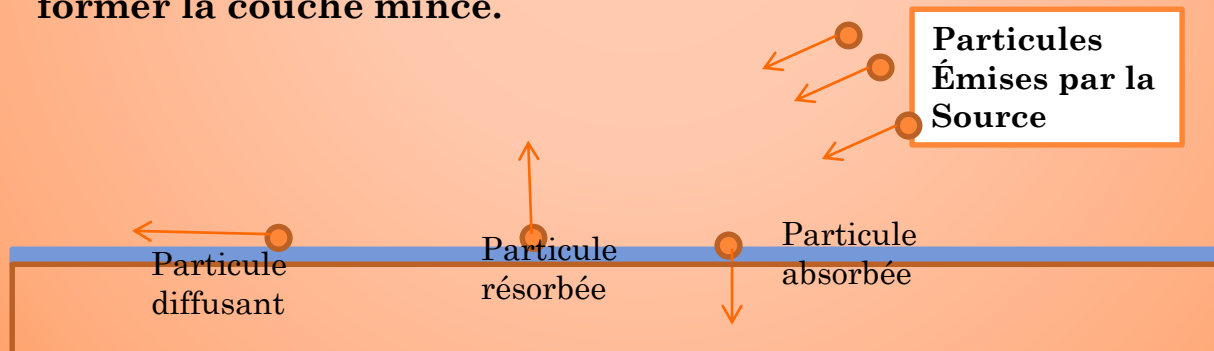
La source émet les atomes ou les molécules qui vont former la couche mince.

Transport

Transfert des atomes ou des molécules vers le substrat sur lequel sera déposée la couche mince.

Condensation

Les atomes ou les molécules doivent se déposer sur le substrat pour former la couche mince.

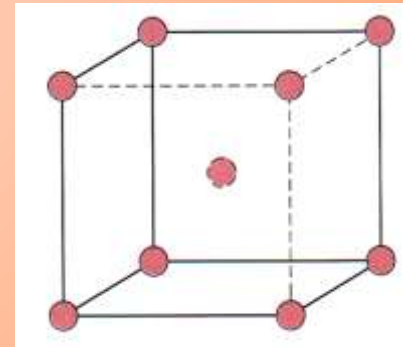
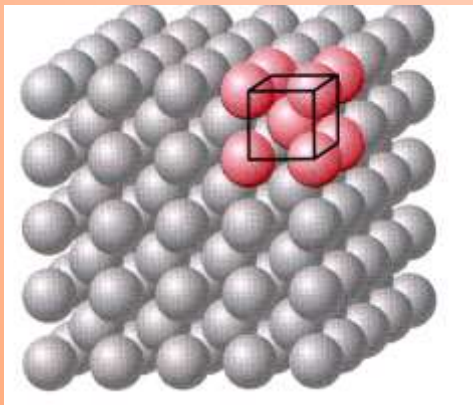


COUCHES MINCES

STRUCTURE CRISTALLINE

La maille élémentaire

- Dans l'espace à trois dimensions, la maille primitive ou maille élémentaire est schématisée par un parallélépipède.
- La répétition de ce parallélépipède dans les trois directions conduit à la formation du cristal.



COUCHES MINCES

STRUCTURE CRISTALLINE

Classification des solides

Du point de vue structure cristalline, on a:

Solides cristallins: Les atomes montrent un ordre à courte et à longue distance.

Solides amorphes (non cristallins): les atomes montrent l'ordre à courte distance seulement.

Conséquence:

Structure cristalline= Réseau +motif (base).

Réseau = réseau périodique régulier de points dans l'espace.

Base = un groupe d'atomes situés à chaque point du réseau.



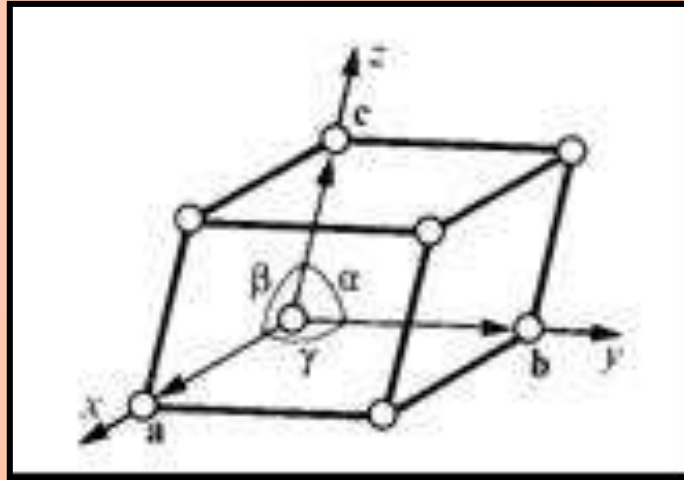
COUCHES MINCES

STRUCTURE CRISTALLINE

S

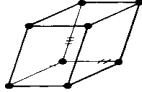


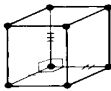
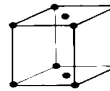
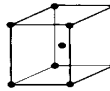
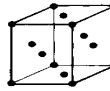
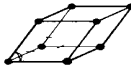
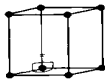
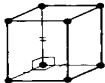
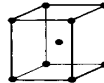
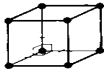
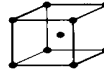
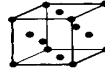
Systeme d'axes

- Selon les relations qui s'établissent entre les trois vecteurs de base et les trois angles α , β et γ , on peut distinguer sept systèmes à savoir :
- Triclinique ;
- Monoclinique ;
- Orthorhombique ;
- Rhomboédrique ;
- Hexagonal ;
- Quadratique ;
- Cubique.



COUCHES MINCES

STRUCTURE CRISTALLINE

Système cristallin	Relations entre les axes	Relations entre les angles	Réseaux de Bravais			
			simple	à bases centrées	centré	à faces centrées
triclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$				
monoclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$				
orthorhombique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
rhomboédrique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$				
quadratique	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
cubique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

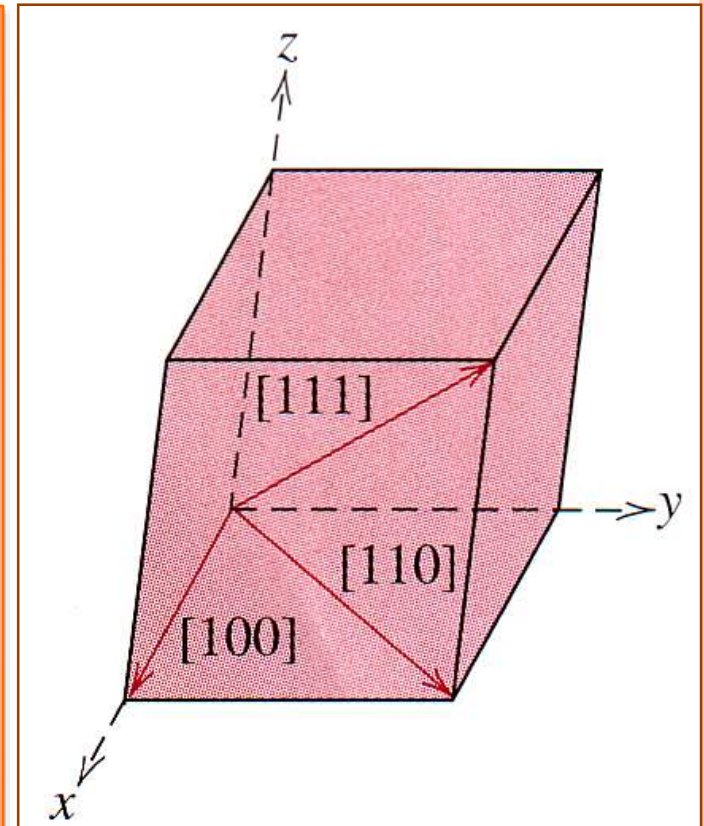


COUCHES MINCES

STRUCTURE CRISTALLINE

REPÉRAGE DES DIRECTIONS ET DES PLANS

- Le système d'axes utilisé pour le repérage des directions et des plans est toujours celui qui correspond aux trois vecteurs de translation du réseau
- Le choix de l'origine, situé à un nœud du réseau, est arbitraire, car tous les nœuds sont géométriquement équivalents.
- En outre, les longueurs mesurées selon les trois directions Ox , Oy , Oz qui portent les trois vecteurs le sont en fonction de ces trois vecteurs dont le module de chacun est pris comme unité de mesure.
- La direction d'une droite, passant par l'origine et le point de coordonnées u , v , et w , est désignée par trois indices u , v et w qu'on représente en pratique par le symbole $[uvw]$.
- Conséquence :** Les coordonnées d'un point au sommet d'une maille sont toujours des multiples entiers des vecteurs fondamentaux.
- Remarque:** La famille des directions équivalentes est notée par le symbole $\langle uvw \rangle$



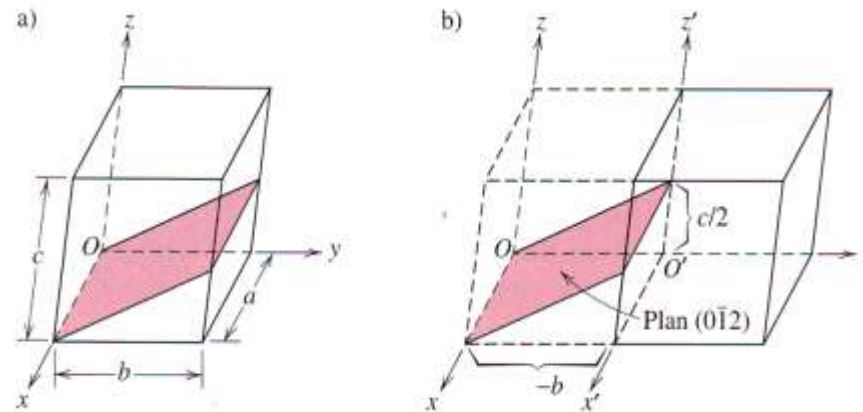
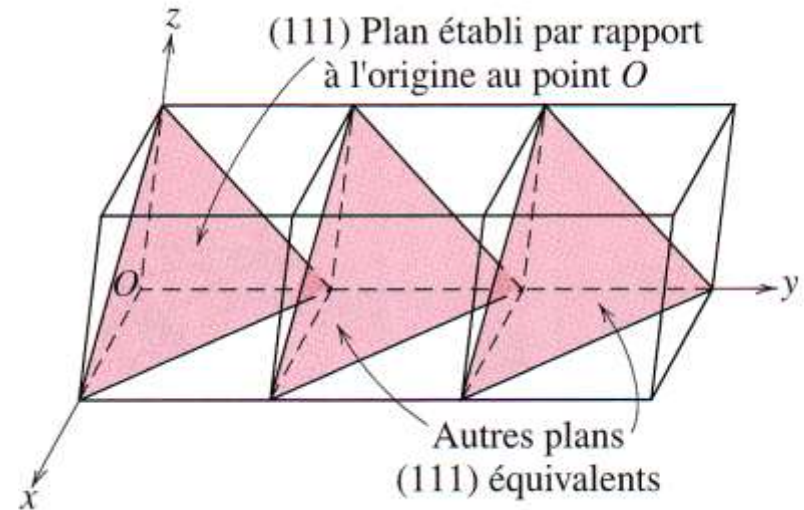
COUCHES MINCES

STRUCTURE CRISTALLINE

REPÉRAGE DES DIRECTIONS ET DES PLANS

Indices de Miller des plans

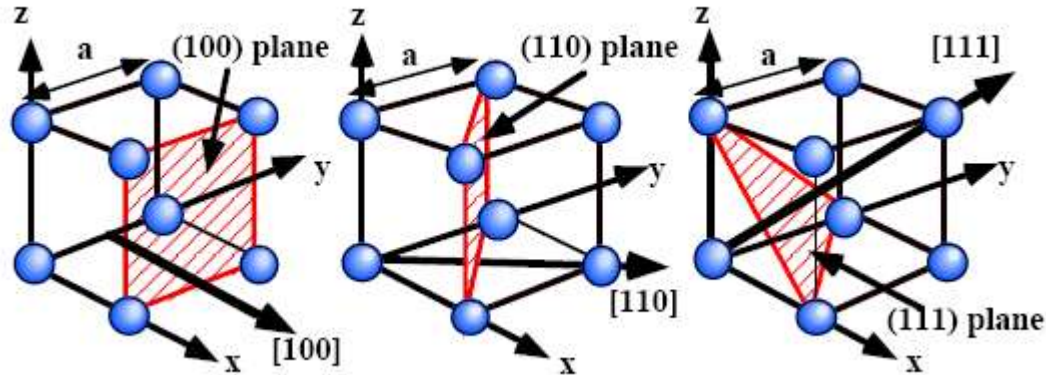
- Par définition, les indices de Miller, notés (hkl) , sont les inverses des intersections du plan avec les trois axes du cristal considéré mesurées en fonction des longueurs a , b et c avec la condition : *l'origine des axes ne doit pas appartenir au plan à repérer.*
- En pratique, on procède de la façon suivante :
 - On détermine les coordonnées des intersections du plan avec les axes Ox , Oy et Oz en fonction des longueurs a , b et c ;
 - On prend les inverses de ces intersections ;
 - On réduit les trois fractions au plus petit commun dénominateur ;
 - On prend les trois numérateurs ainsi obtenus représentant les trois indices h , k et l par rapport aux trois axes Ox , Oy et Oz .
- **Remarque:** La famille des plans équivalents est notée par le symbole $\{uvw\}$.



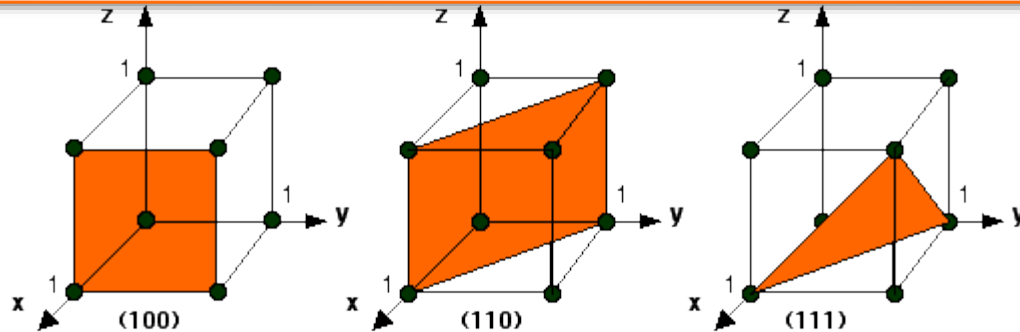
COUCHES MINCES

STRUCTURE CRISTALLINE

REPÉRAGE DES DIRECTIONS ET DES PLANS



Remarque: le choix de l'origine est arbitraire (pourvu qu'il n'appartient pas au plan à étudier)



COUCHES MINCES

STRUCTURE CRISTALLINE

DIFFÉRENCES ENTRE SOLIDES CRISTALLINS ET SOLIDES AMORPHES

- Les solides amorphes sont généralement des verres.
- Les solides amorphes **ne sont pas stables** pour les métaux les plus purs.
- Ils peuvent être formés par **trempe** (refroidissement très rapide : 10^6 K / sec).
- Ils peuvent être facilement formés à partir de nombreux alliages de métaux, semi-conducteurs, oxydes, - en particulier à basse température-.
- Ils sont généralement **moins dense** que les matériaux cristallins.
- Ils n'ont aucun défaut cristallin puisque ils **n'ont aucune structure cristalline**.

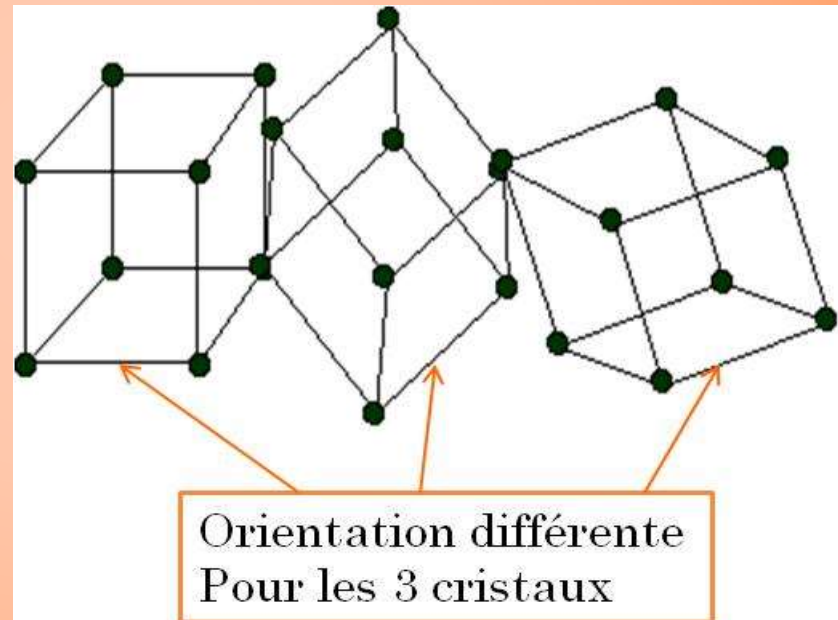
COUCHES MINCES

STRUCTURE CRISTALLINE

DÉFAUTS DANS LES SOLIDES

Un solide polycristallin contient plusieurs régions cristallines qui sont orientées au hasard. Ce qui veut dire que la plupart des matériaux cristallins ont de nombreux défauts à savoir:

- Défauts planaires;
- Défauts linéaires;
- Défauts ponctuels.



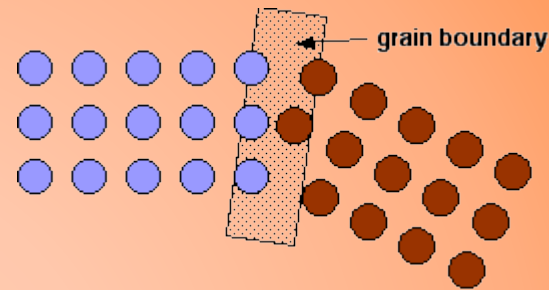
COUCHES MINCES

STRUCTURE CRISTALLINE

DÉFAUTS PLANAIRES

Joint de grains

Interfaces entre deux zones monocristallines d'orientation différente.



Remarques:

- Les atomes aux joints de grains ont tendance à être faiblement liés.
- La corrosion et la diffusion sont accélérées le long des joints de grains.
- Les tailles typiques des grains: $0,01 \mu\text{m}$ - $100 \mu\text{m}$.



COUCHES MINCES

STRUCTURE CRISTALLINE

DÉFAUTS LINÉAIRES

Dislocations

Une dislocation, est un défaut linéaire correspondant à une discontinuité dans l'organisation de la structure cristalline.

Les dislocations ont une importance capitale pour les propriétés physiques des matériaux cristallins.

- Elles permettent ainsi la mise en forme des pièces métalliques et sont responsables de leur ductilité;
- les déformations du réseau cristallin qu'elles induisent facilitent la diffusion des atomes;
- Elles influencent les propriétés électroniques des semi-conducteurs.



COUCHES MINCES

STRUCTURE CRISTALLINE

DÉFAUTS LINÉAIRES (SUITE)

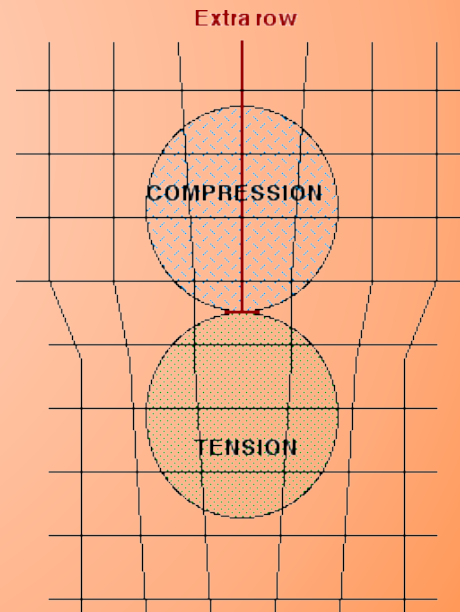
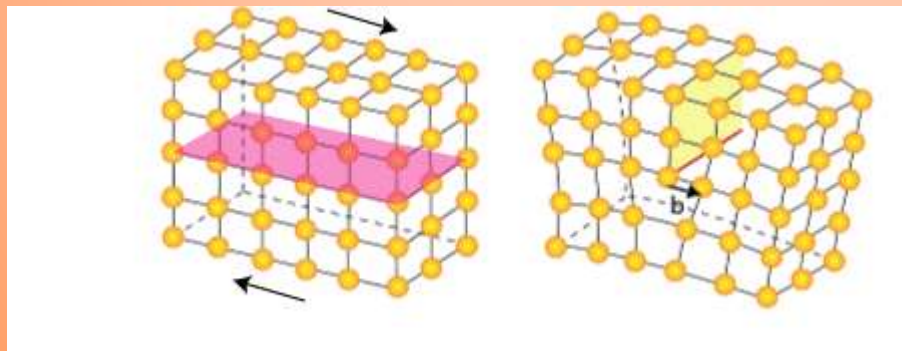
Formation des dislocations

Les dislocations se forment à partir de :

- Processus de croissance du film;
- Dislocations dans le substrat continuent dans le film;
- Contamination sur substrat.

Ordre de grandeur:

$10^{10} - 10^{12}$ dislocations/ cm^2 dans les films



COUCHES MINCES

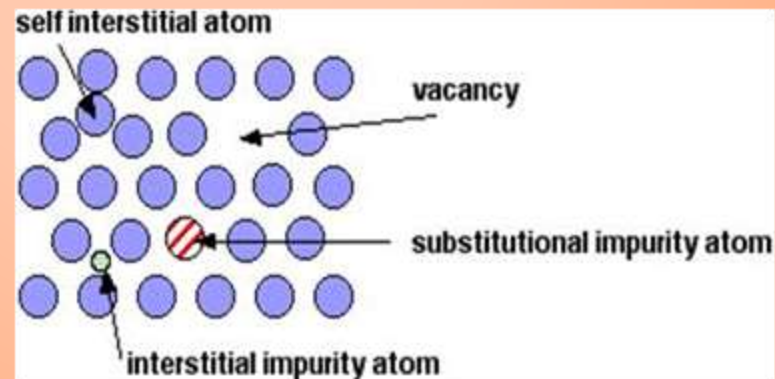
STRUCTURE CRISTALLINE

DÉFAUTS PONCTUELS

Défauts ponctuels

Il y a 4 types de défauts ponctuels à savoir:

- **Auto interstitielle:** atome supplémentaire;
- **Lacune:** atome manquant;
- **Impureté substitutionnelle:** atome d'impureté dans le réseau cristallin;
- **Impureté interstitielle:** atome d'impureté pas dans le site de réseau régulier.



COUCHES MINCES

STRUCTURE CRISTALLINE

DÉFAUTS PONCTUELS (SUITE)

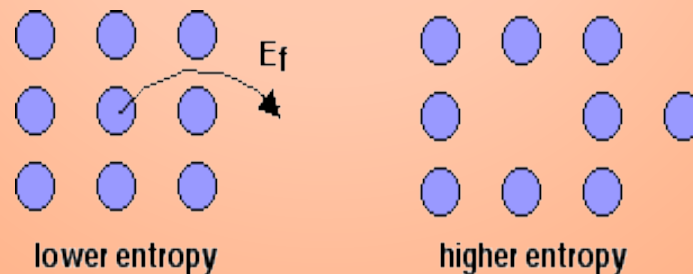
Défauts ponctuels (suite).

En principe, Il est possible d'empêcher la formation de tous ces défauts à l'exception des lacunes, Car les lacunes résultent des principes de la thermodynamique (entropie).

Les défauts ponctuels découlent souvent de:

- Dépôt rapide;
- Températures de substrat faible.

Cela veut dire que les atomes n'ont pas de temps pour se déplacer vers les sites de réseau cristallin.



COUCHES MINCES

STRUCTURE CRISTALLINE

RUGOSITÉ

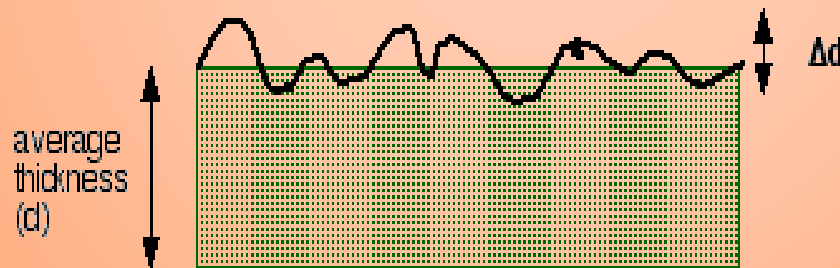
Rugosité de surface

Les films ont toujours une certaine distribution statistique de l'épaisseur à travers le film come il est indiqué dans la figure ci-dessous.

La rugosité observée est généralement faible.

Dans le pire des cas on a:

$$\Delta d = \sqrt{d}$$



COUCHES MINCES

COHÉSION DES SOLIDES

LIAISONS ET ÉLECTRONS DANS LES SOLIDES

Liaison dans les matériaux

La cohésion des atomes dans les matériaux est assurée par quatre types de liaisons à savoir:

La liaison métallique;

La liaison ionique;

La liaison covalente;

La liaison de Van der Waals.

Ces liaisons sont le résultat d'attraction et de répulsion électrostatique et quantique.

Elles contribuent à la réduction de l'énergie totale d'un système d'atomes, donc les solides sont plus stables que les atomes libres.

Le type d'une liaison est dictée par la façon dont sont répartis les électrons autour des noyaux.



COUCHES MINCES

COHÉSION DES SOLIDES

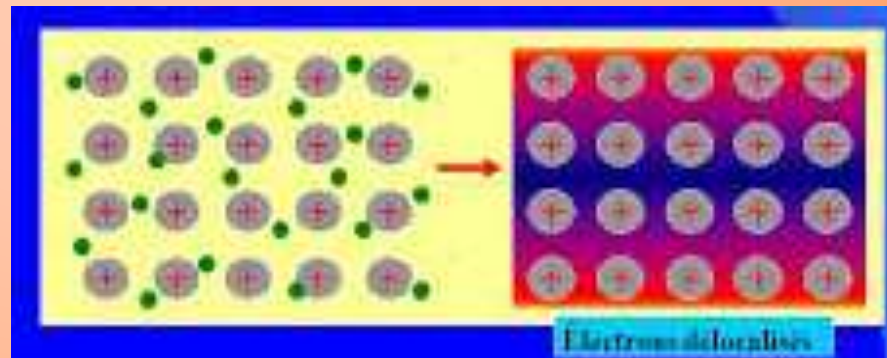
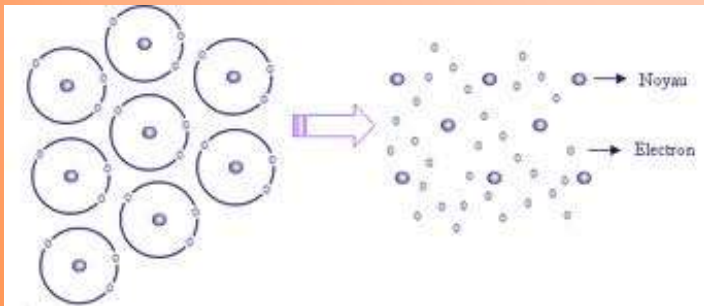
LIAISONS ET ÉLECTRONS DANS LES SOLIDES

Liaison métallique

Les caractéristiques principales de ce type de liaison sont:

- Liaison relativement faible (1 -2 eV);
- Elle résulte d'un mélange compliqué d'attraction et de répulsion électrostatique et quantique;
- Elle **n'est pas directionnelle**, donc **facile à déformer**.

Exemples: la plupart des métaux (Al, Fe, Cu...).



COUCHES MINCES

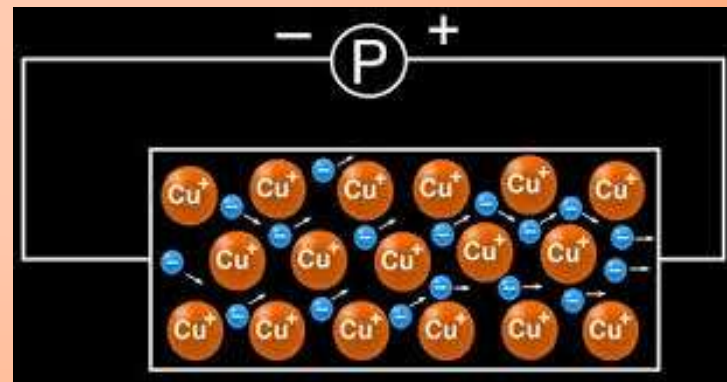
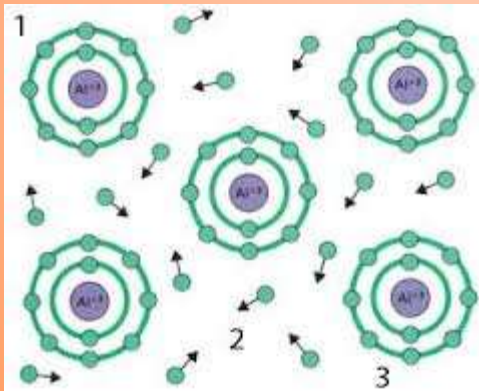
STRUCTURE DES SOLIDES

LIAISONS ET ÉLECTRONS DANS LES SOLIDES

Liaison métallique (suite)

Les métaux dont la cohésion des atomes est assurée par des liaisons métalliques possèdent les deux principales propriétés suivantes:

- Bons conducteurs d'électricité (fils, bobines,...);
- Bon conducteur de chaleur (matrice des bobines supraconductrice).



COUCHES MINCES

COHÉSION DES SOLIDES

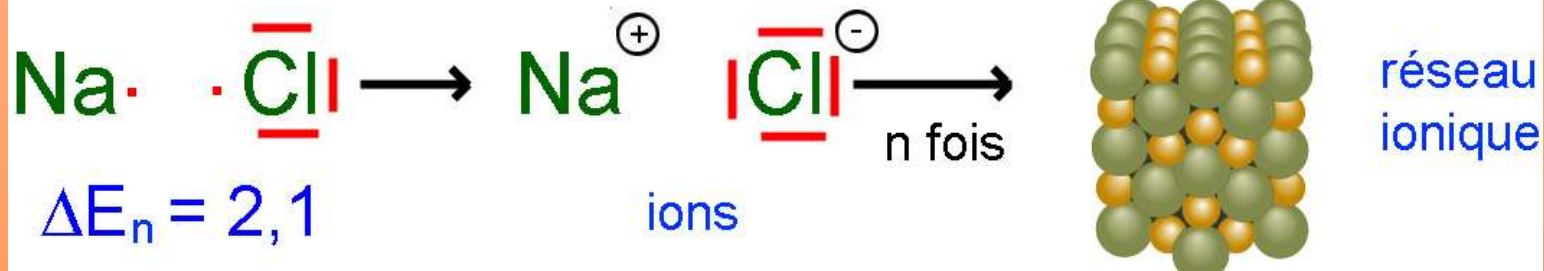
LIAISONS ET ÉLECTRONS DANS LES SOLIDES

Liaison ionique

Les caractéristiques principales de ce type de liaison sont:

- Liaison forte (2-10eV);
- Elle résulte d'une attraction Coulombienne d'ions de charge opposée et de répulsions électrostatique et quantique;
- Elles ne sont pas directionnelles .

Exemples: NaCl, AgCl, ZnS,..



COUCHES MINCES

COHÉSION DES SOLIDES

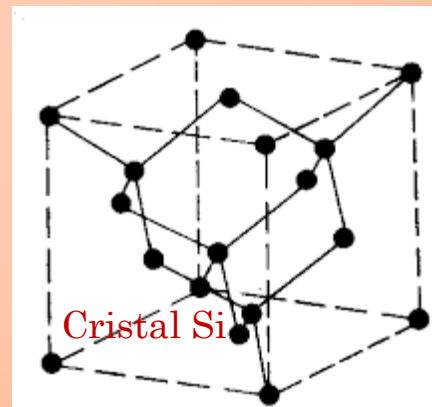
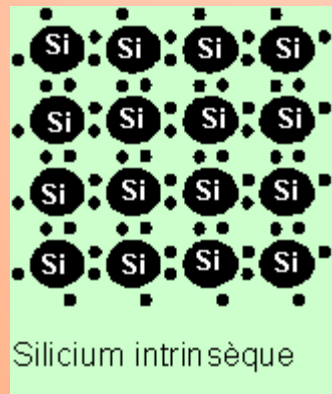
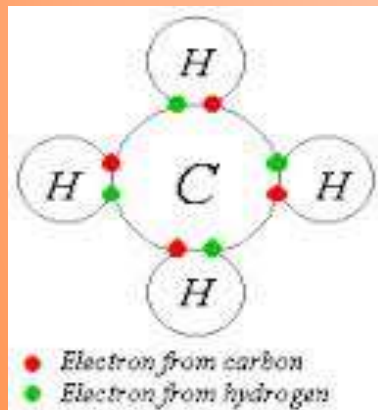
LIAISONS ET ÉLECTRONS DANS LES SOLIDES

Liaison covalente

Les caractéristiques principales de ce type de liaison sont:

- Liaison forte (2-10eV);
- Elle résulte de **la mise en commun** (partage) d'électrons;
- Elle est **directionnelle**, donc **difficile à déformer**.

Exemples: Si, Ge, C,...



COUCHES MINCES

COHÉSION DES SOLIDES

LIAISONS ET ÉLECTRONS DANS LES SOLIDES

Liaison de Van der Waals

Les caractéristiques principales de ce type de liaison sont:

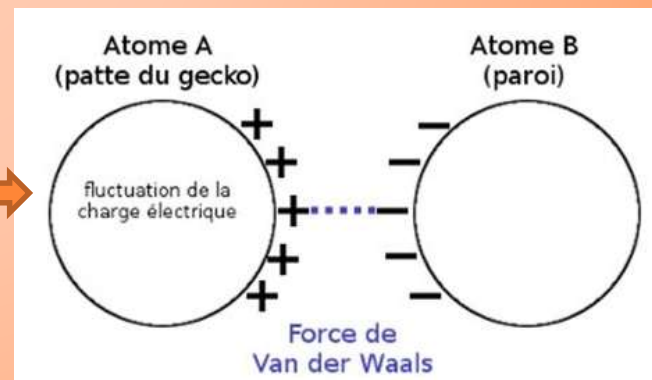
- Liaison faible (≈ 0.2 eV);
- Elle résulte de l'attraction entre les dipôles instantanés créés suite à une déformation des nuages électroniques
- Elle est généralement négligeable (devant les autres liaisons) .

Exemples: Ar (gaz rares), produits organiques.

Répartition
Symétrique



Déformation



COUCHES MINCES

COHÉSION DES SOLIDES

LIAISONS ET ÉLECTRONS DANS LES SOLIDES

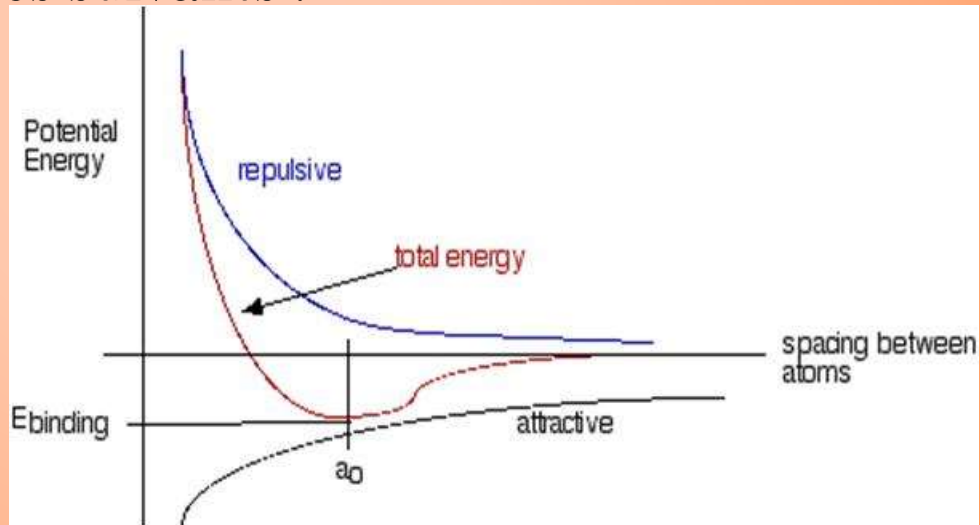
Composantes de l'énergie de liaison

Chaque liaison a deux composantes (comme l'illustre la figure):

- Une composante attractive;
- Une composante répulsive.

La connaissance de la courbe de l'énergie de liaison nous permet d'accéder aux paramètres suivants :

- Paramètres de maille;
- Energie de liaison;
- Module d'élasticité.



COUCHES MINCES

STRUCTURE DES SOLIDES

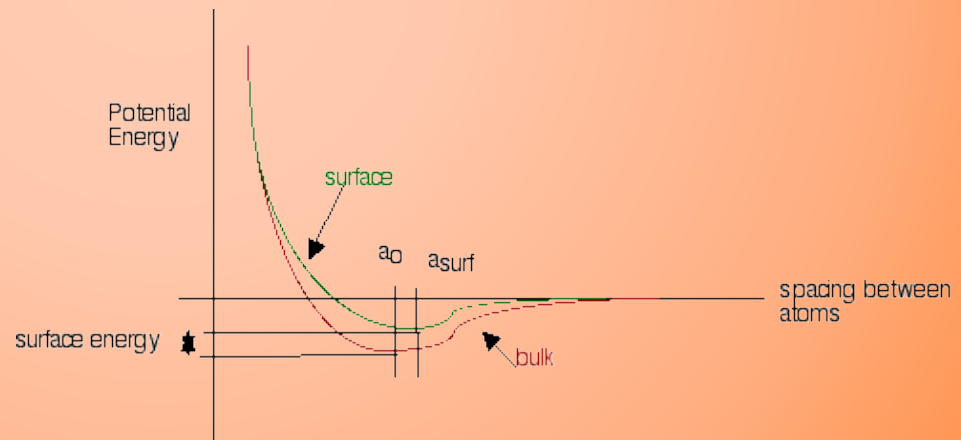
LIAISONS ET ÉLECTRONS DANS LES SOLIDES

Composantes de l'énergie de liaison (atomes de surface)

Les atomes de surface sont moins fortement liés que les atomes de volume comme l'illustre la figure ci-dessous:

Remarque:

La différence entre les énergies de liaison pour les deux cas, nous permet d'accéder à l'énergie de surface.



COUCHES MINCES

COHÉSION DES SOLIDES

LIAISONS ET ÉLECTRONS DANS LES SOLIDES

Structure de bandes

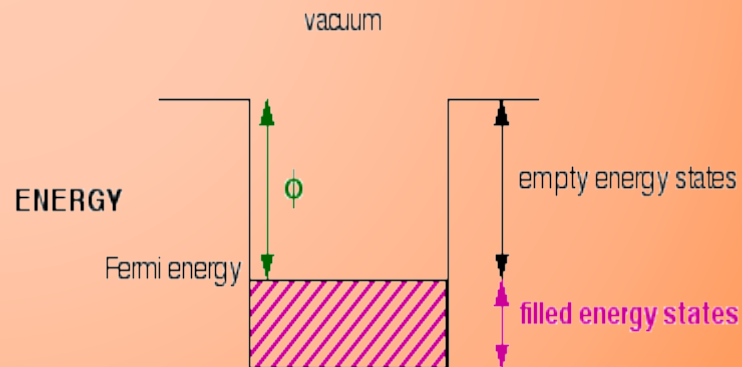
1. Métaux

Les électrons des atomes métalliques sont répartis en 2 catégories:

- Les **électrons du cœur** (couches internes) liés aux noyaux d'ions et ne participent pas à la conduction;
- Les **électrons des couches externes** sont considérés comme "**électrons libres**" et ils participent à la conduction.

ϕ = fonction de travail

énergie nécessaire pour qu'un électron situé au niveau de Fermi externe s'échappe du métal



COUCHES MINCES

COHÉSION DES SOLIDES

LIAISONS ET ÉLECTRONS DANS LES SOLIDES

Structure de bandes (suite)

2. Isolants

Dans ce cas, l'écart énergétique entre les électrons **des états vides** et **pleins** est très important (**5 à 10 eV**).

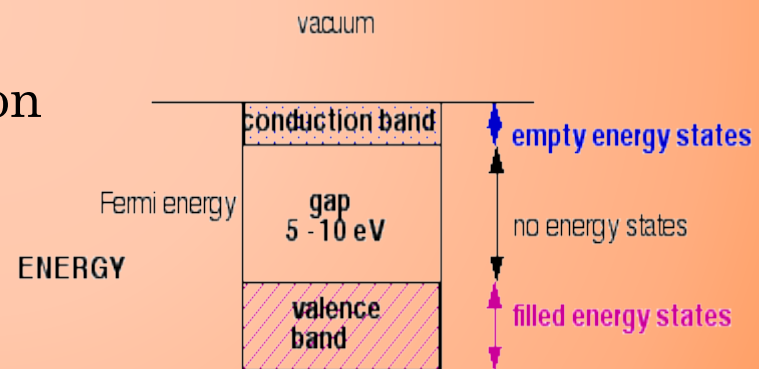
Les électrons **restent liés aux atomes** et ils ne participent pas à la conduction.

3. Semi-conducteurs

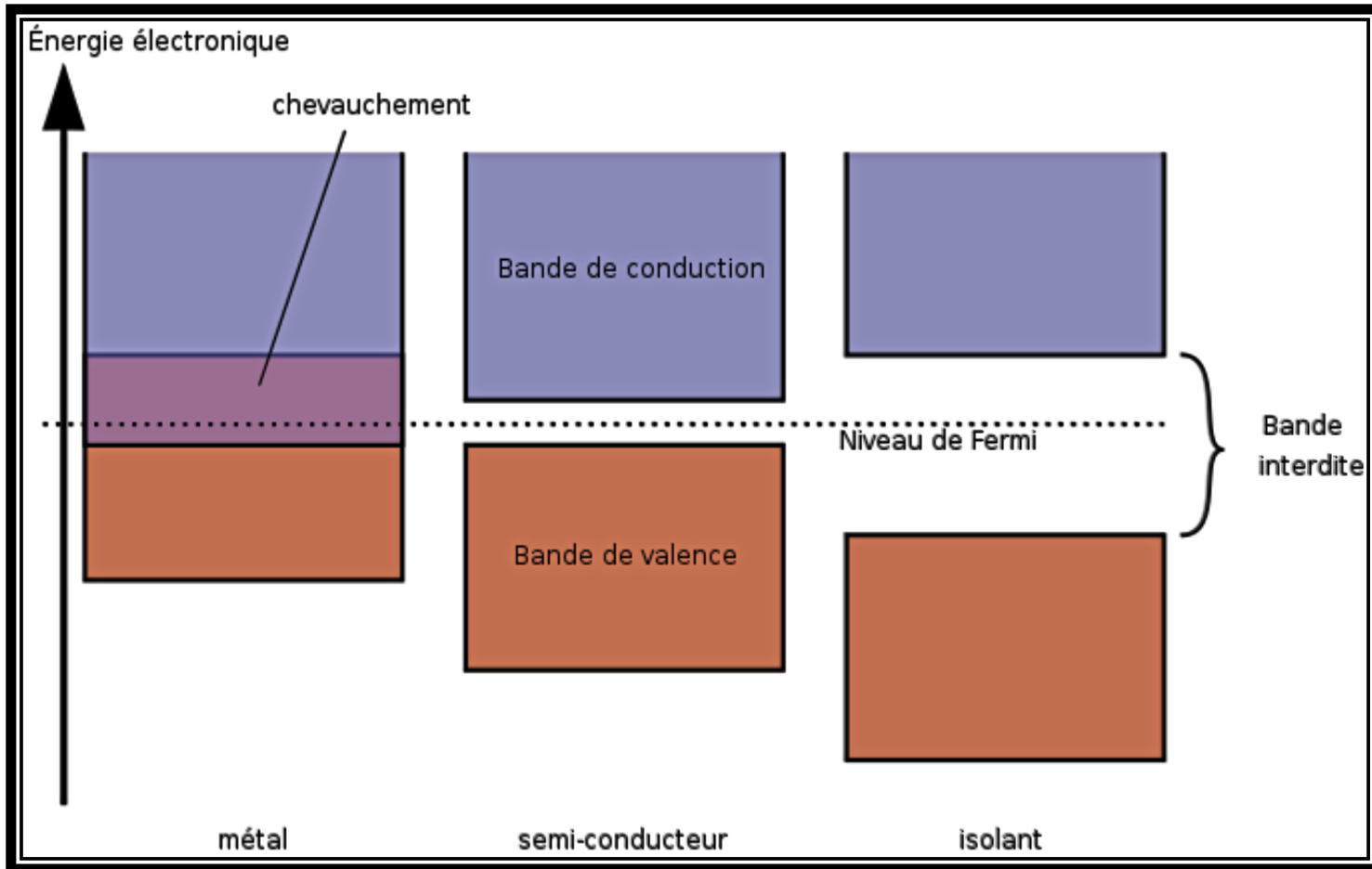
Similaire aux isolants, à l'exception que l'écart énergétique est moindre (**environ 1 à 2 eV**).

On peut appliquer une tension

ou un apport de chaleur pour exciter les électrons dans la bande de conduction.



Résumé des trois situations



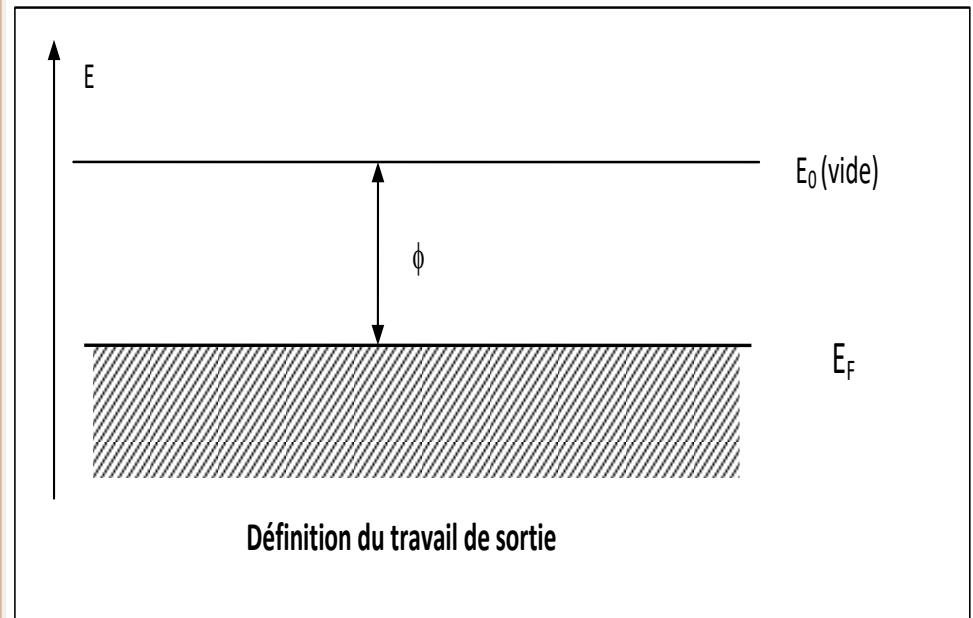
COUCHES MINCES

STRUCTURE DES SOLIDES

PHÉNOMÈNES DE CONTACT DANS LES SOLIDES

Travail (potentiel) d'extraction pour les métaux

C'est la différence
entre l'énergie du vide
et celle du niveau de
Fermi



COUCHES MINCES

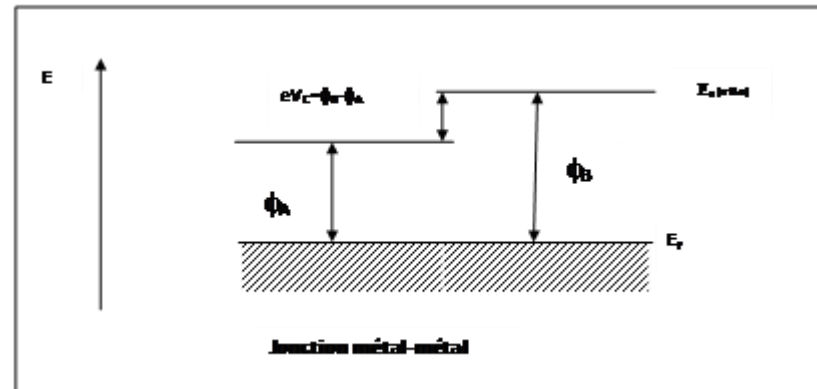
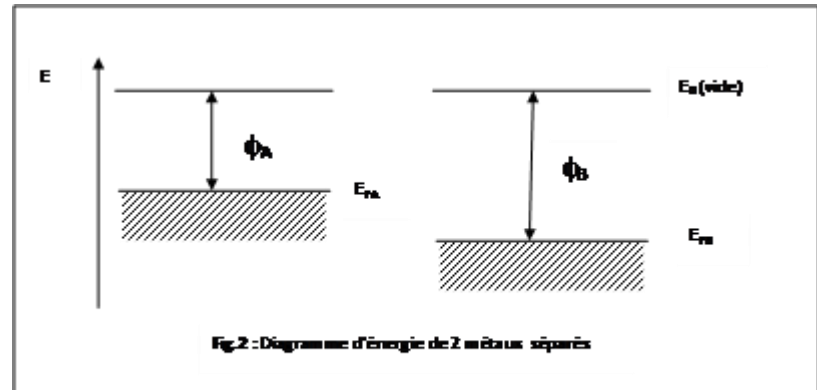
COHÉSION DES SOLIDES

PHÉNOMÈNES DE CONTACT DANS LES SOLIDES

Potentiel de contact (Contact métal-métal)

- Après la mise en contact, les niveaux de Fermi s'équilibrent.
- A l'équilibre ($E_{FA} = E_{FB}$), il y a apparition d'un champ électrique qui arrête ce transfert d'électrons.
- Il s'établit donc un potentiel de contact :

$$eV_C = \phi_B - \phi_A$$



COUCHES MINCES

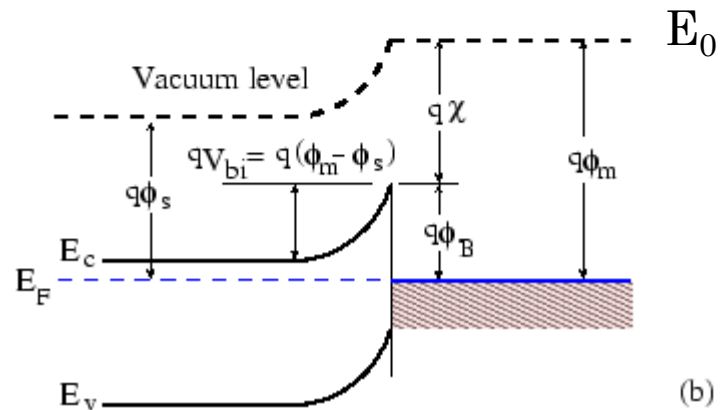
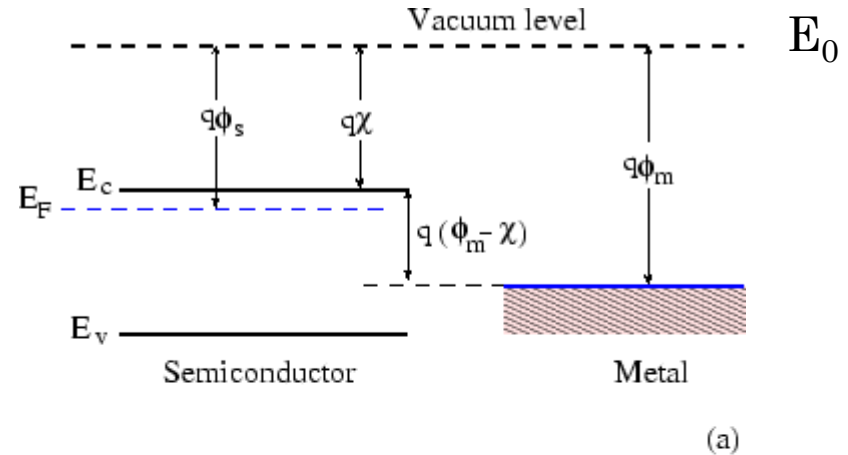
COHÉSION DES SOLIDES

PHÉNOMÈNES DE CONTACT DANS LES SOLIDES

Potentiel de contact

Contact métal-semi-conducteur (Diode Schottky à l'équilibre)

- Après la mise en contact, les niveaux de Fermi s'équilibrent ($E_{Fm} = E_{Fs}$) et on obtient le diagramme d'énergie illustré par la figure ci-contre.
- Avec:
 - Affinité électronique du semi-conducteur : $q\chi = E_0 - E_C$
 - Travail d'extraction du semi-conducteur : $q\phi_s = E_0 - E_{Fs}$
 - Travail d'extraction du métal : $e\phi_m = E_0 - E_{fm}$
 - Potentiel de contact
 $qV_{bi} = q(\phi_m - \phi_s)$



COUCHES MINCES

STRUCTURE DES SOLIDES

PHÉNOMÈNES DE CONTACT DANS LES SOLIDES

Le travail d'extraction de certains métaux et les barrières de potentiel qui résultent de leur contact avec les semi-conducteurs les plus courants

N.B.: Les barrières mesurées diffèrent souvent de celles calculées selon les expressions données ci-dessous à cause des phénomènes complexes ayant lieu à l'interface (états de surface, procédures de nettoyage,...)

	Ag	Al	Au	Cr	Ni	Pt	W
Φ_M (in vacuum)	4.3	4.25	4.8	4.5	4.5	5.3	4.6
n-Ge	0.54	0.48	0.59		0.49		0.48
p-Ge	0.5		0.3				
n-Si	0.78	0.72	0.8	0.61	0.61	0.9	0.67
p-Si	0.54	0.58	0.34	0.5	0.51		0.45
n-GaAs	0.88	0.8	0.9			0.84	0.8
p-GaAs	0.63		0.42				



COUCHES MINCES

STRUCTURE DES SOLIDES

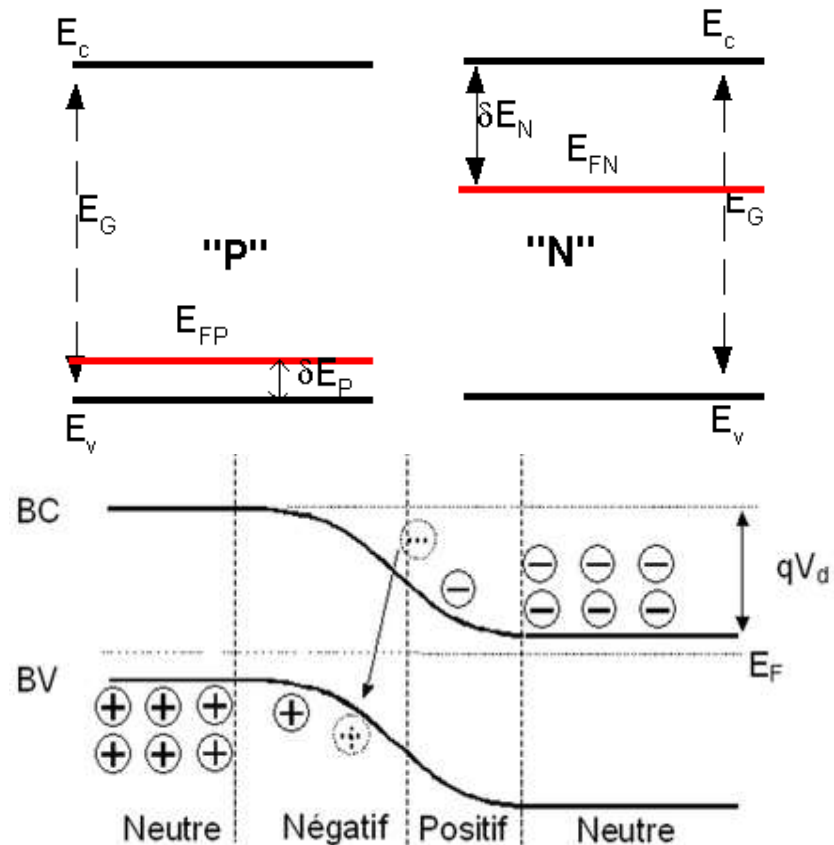
PHÉNOMÈNES DE CONTACT DANS LES SOLIDES

Potentiel de contact

Contact de 2 Semi-conducteurs même nature (Jonction PN)

- Après la mise en contact, les niveaux de Fermi s'équilibrent.
- A l'équilibre ($E_{FA} = E_{FB}$), il y a apparition d'un champ électrique qui arrête ce transfert d'électrons.
- Il s'établit donc un potentiel de contact :

$$V_d = (kT/e) \ln[(N_a N_d) / n_i^2]$$



COUCHES MINCES

STRUCTURE DES SOLIDES

PHÉNOMÈNES DE CONTACT DANS LES SOLIDES

Potentiel de contact

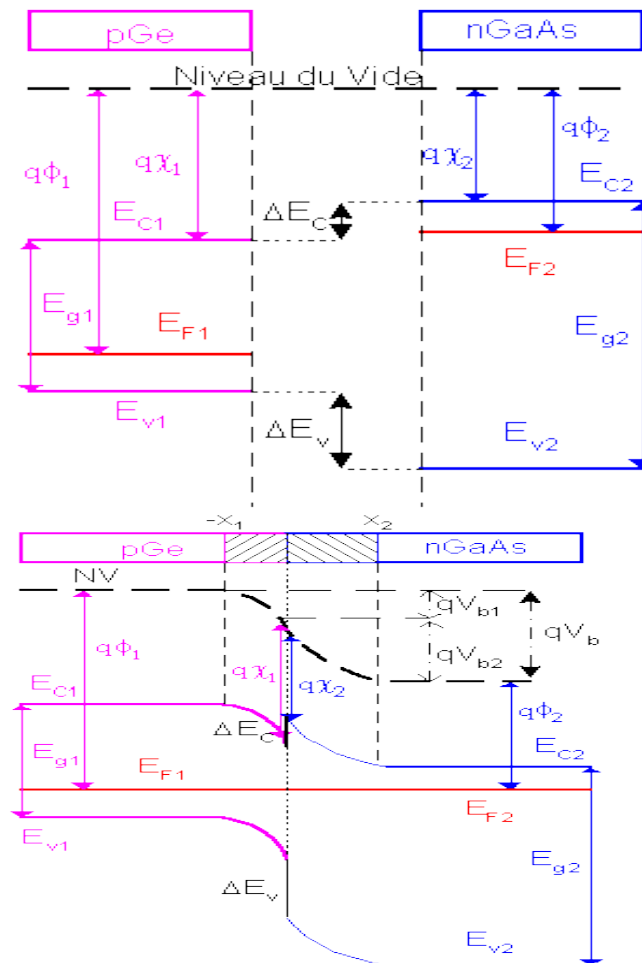
Contact de 2 Semi-conducteurs différents (hétérojonction)

- Après la mise en contact, les niveaux de Fermi s'équilibrent.
- A l'interface il apparaît une discontinuité des bandes de conduction :

$$\Delta E_c = q(\chi_1 - \chi_2) \text{ (eV.)}$$

une discontinuité des bandes de valence :

- $\Delta E_v = E_{v1} - E_{v2}$
 $= (q\chi_2 + E_{g2}) - (q\chi_1 + E_{g1})$
 et un potentiel de contact
- $qV_D = qV_{b1} + qV_{b2} = E_{F2}/q - E_{F1}/q$



COUCHES MINCES

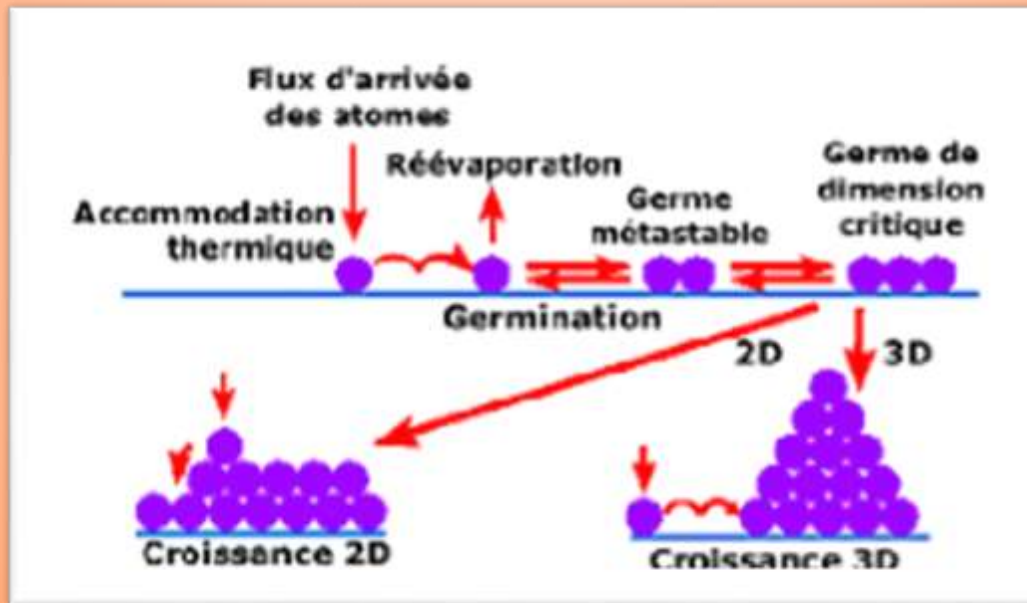
NUCLÉATION

Croissance cristalline

Un cristal naît puis grandit. Il passe par deux principales étapes dans la cristallisation à savoir:

La nucléation ;

La croissance.



COUCHES MINCES

NUCLÉATION

Nucléation

C'est le phénomène suivant lequel apparaissent les premiers germes cristallins ou **nuclei** (groupe d'atomes ou d'ions présentant une structure ordonnée correspondant à la maille cristalline).

Remarque

Il ya deux types de nucléations:

Nucléation primaire: Si les cristaux sont directement issus de la solution mère;

Nucléation Secondaire: si les cristaux proviennent des cristaux déjà existants.



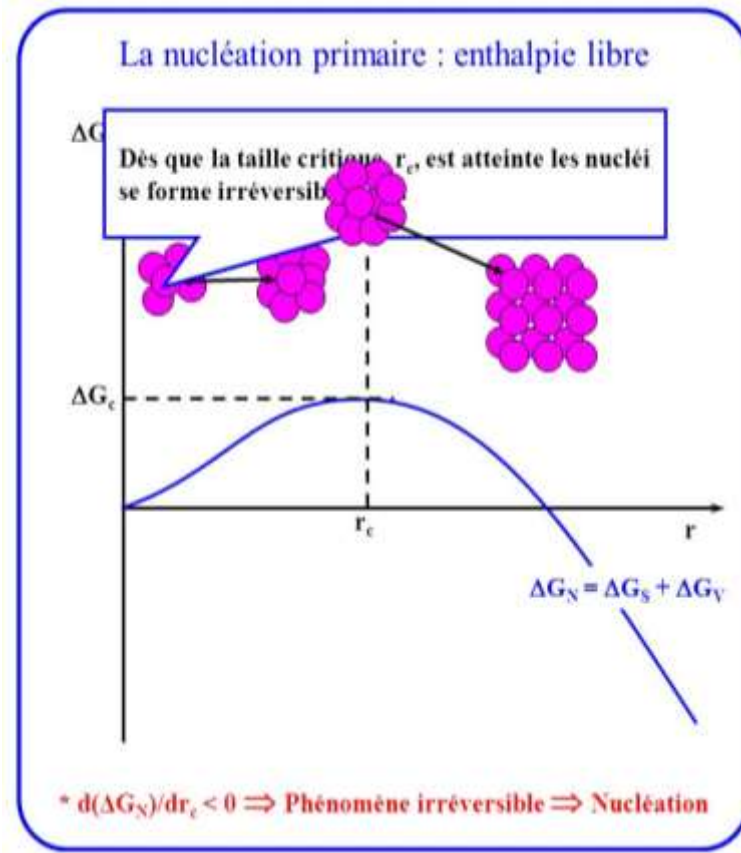
COUCHES MINCES

NUCLÉATION

Taille critique

Créer un nucléus implique la création d'un volume et d'une surface, ce qui met en jeu deux énergies antagonistes ΔG_V et ΔG_S dont la somme ΔG_C passe par un maximum .

ΔG_c constitue donc une barrière énergétique et ce n'est qu'au-delà de la taille critique, r_c , qu'un agrégat est stable et forme un nucleus.

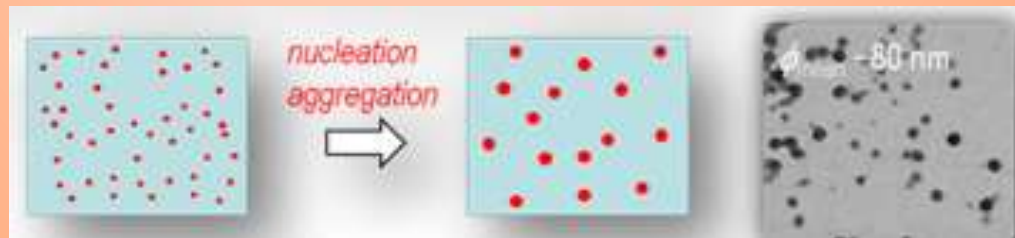


COUCHES MINCES

NUCLÉATION

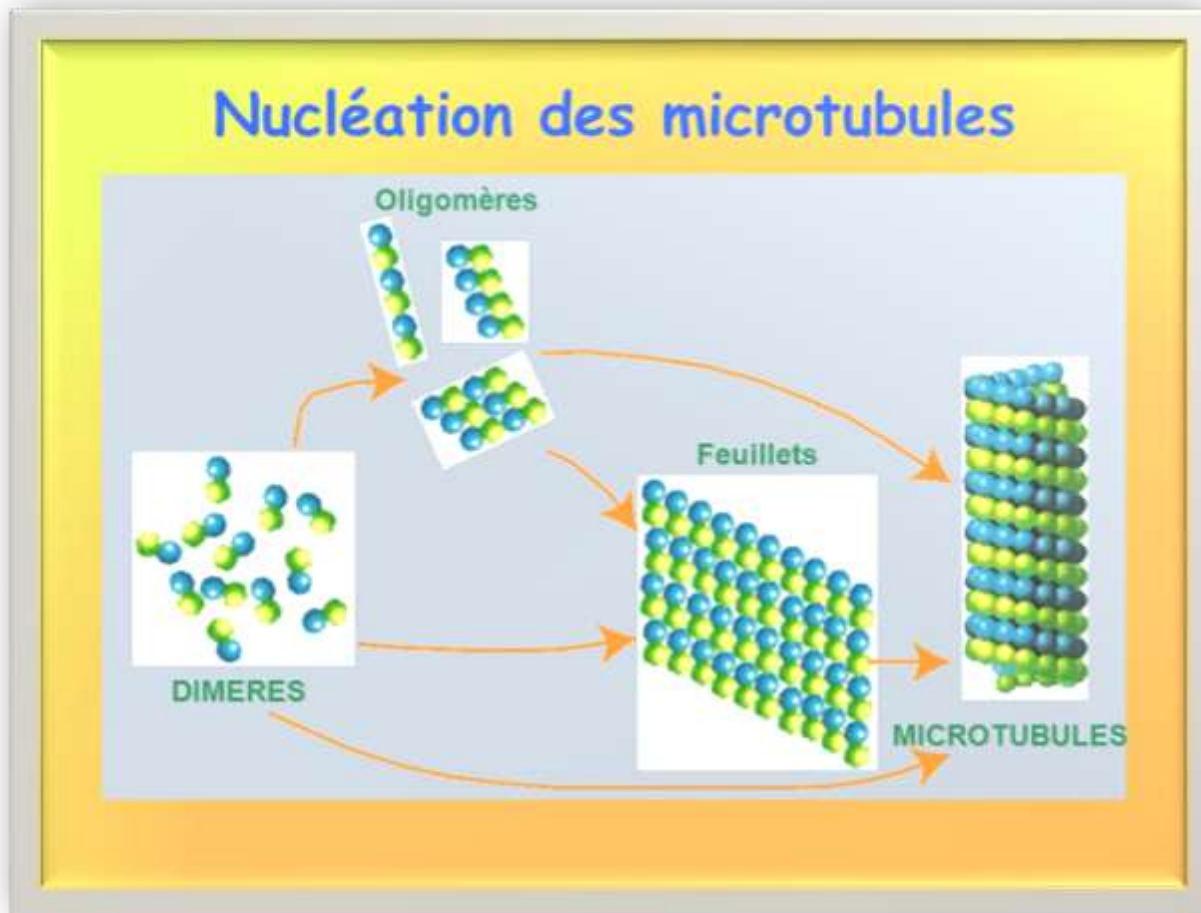
Mécanismes de la nucléation primaire

Dans une solution où les molécules de soluté diffusent au hasard, certaines finissent par se rencontrer et cela d'autant plus facilement que la solution est sursaturée. Les constituants du soluté s'agglomèrent donc sous forme d'agrégats qui se font et se défont suivant un équilibre dynamique jusqu'à la naissance du germe cristallin ou nucleus



COUCHES MINCES NUCLÉATION

Illustration dans les cas de micro-tubes



COUCHES MINCES

NUCLÉATION

Mécanismes de la nucléation secondaire

Il s'agit d'un phénomène complexe regroupant de nombreux mécanismes de natures différentes. Ils peuvent être classés en trois grandes catégories :

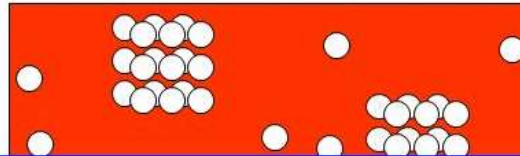
- **La nucléation secondaire vraie** correspond à la formation de **nuclei** sous l'effet des interactions entre les cristaux et la solution.
- **La nucléation secondaire apparente** où les **cristaux d'ensemencement** sont eux-mêmes la source de **nuclei**. Ces derniers sont en effet constitués par des débris cristallins formés au cours de la préparation des **germes**.
- **La nucléation secondaire de contact** résulte des chocs des cristaux entre eux ou avec les parties solides du cristalliseur.



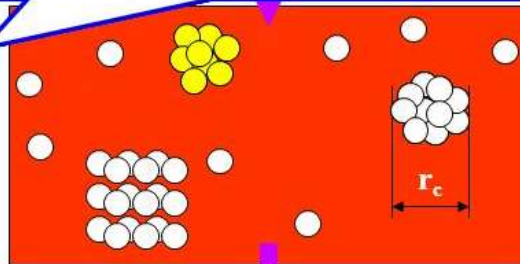
COUCHES MINCES

NUCLÉATION

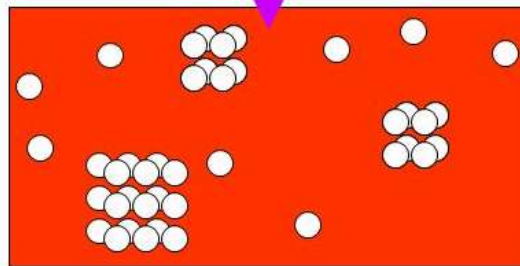
La nucléation secondaire vraie



Ceci se traduit par une taille critique pour la nucléation secondaire inférieure à celle obtenue dans une nucléation primaire.



Nucléation secondaire vraie

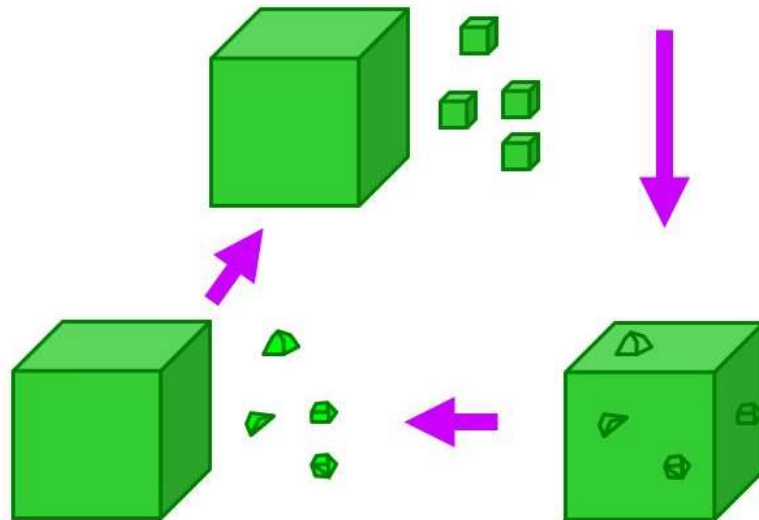


COUCHES MINCES

NUCLÉATION

La nucléation secondaire apparente

Ces débris vont grandir à leur tour d'où nucléation secondaire apparente.

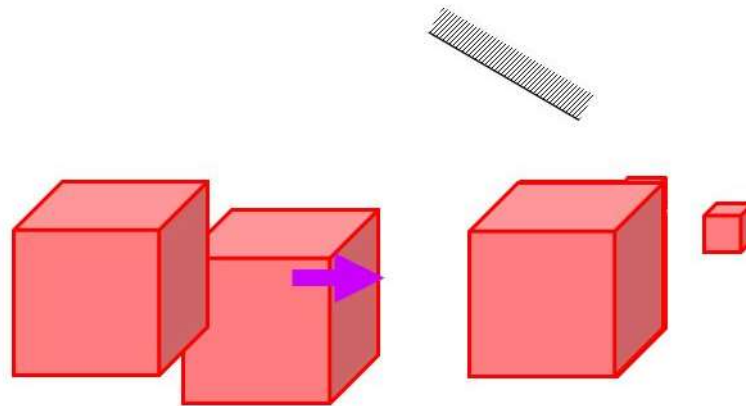


COUCHES MINCES

NUCLÉATION

La nucléation secondaire de contact

Si les deux fragments sont d'un côté le cristal de taille inchangée mais blessé et un fragment, nous avons une nucléation secondaire de contact.



COUCHES MINCES

CROISSANCE CRISTALLINE

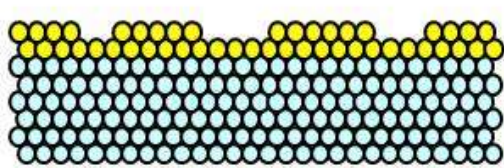
- La fabrication d'un cristal dépend de différents facteurs tels que la température, la pression, le temps d'évaporation.
- La germination correspond à l'apparition d'une phase cristalline stable à partir d'un liquide en surfusion ou d'une solution sursaturée.
- Le processus se poursuit par la croissance cristalline, c'est-à-dire l'augmentation de la taille des germes pour conduire aux cristaux. Elle est caractérisée par l'empilement à la surface du cristal de nouvelles particules qui se logent dans des sites préférentiels.
- La plupart des substances minérales et des petites molécules organiques cristallisent facilement et les cristaux obtenus sont en général d'assez bonne qualité (sans défauts visibles).
- Les grandes molécules biochimiques, comme les protéines, sont souvent très difficiles à cristalliser. La facilité de cristallisation dépend fortement de l'intensité des forces interatomiques (dans le cas des substances minérales), intermoléculaires (substances organiques et biochimiques) ou intramoléculaires (substances biochimiques).



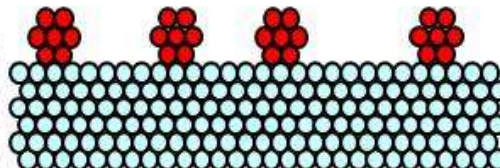
COUCHES MINCES

NUCLÉATION ET CROISSANCE CRISTALLINE

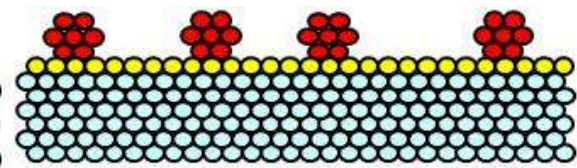
Différents types de nucléation



Franck van der Merve
(nucléation 2D,
croissance couche par
couche)

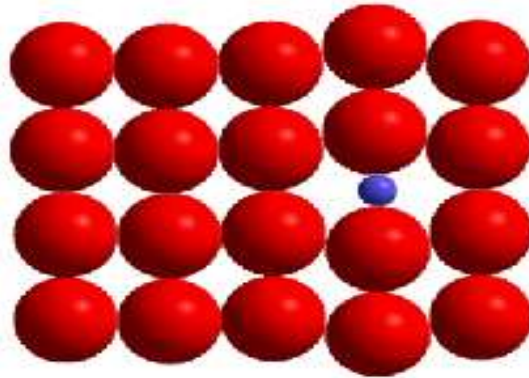
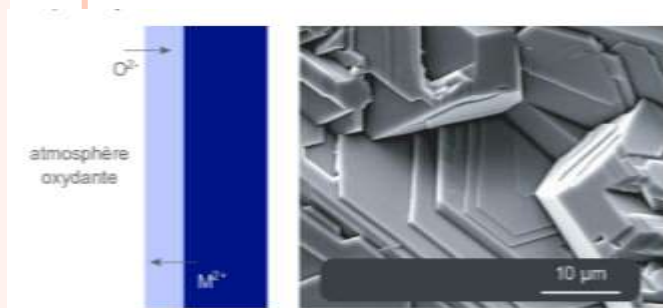


Volmer-Weber
(nucléation 3D)



Stranski-Krastanov
(nucléation 2D sur une
ou plusieurs couches
puis nucléation 3D)





Annexe partiel:
Aperçu sur le phénomène de la diffusion
et l'oxydation du silicium

GÉNÉRALITÉS SUR LA DIFFUSION



COUCHES MINCES

NOTIONS DE BASE SUR LA DIFFUSION

Définition

La diffusion de la matière dans un système désigne la **tendance naturelle** de ce système à rendre **homogènes les concentrations** des différents espèces chimiques présentes en son sein.

Cause de la diffusion

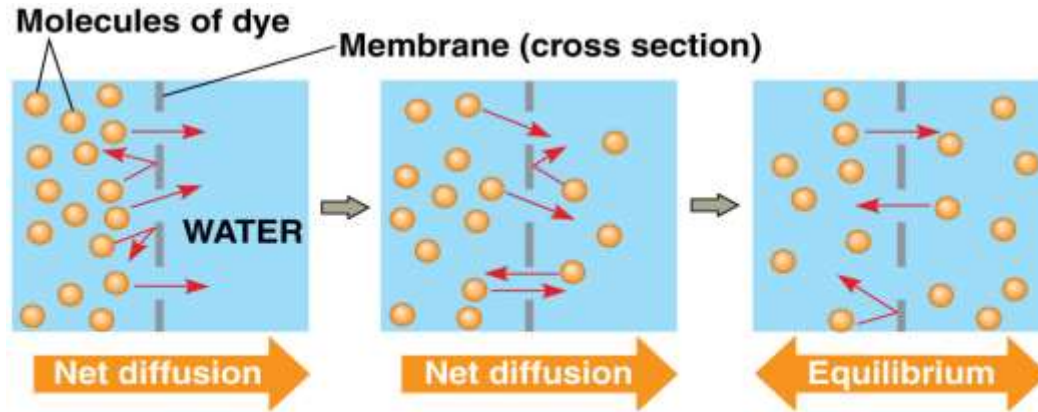
La diffusion est due à l'immigration des espèces chimiques sous l'effet de l'agitation thermique qui conduit au **déplacement des constituants** des zones de **forte concentration** vers celles de **faible concentration**.



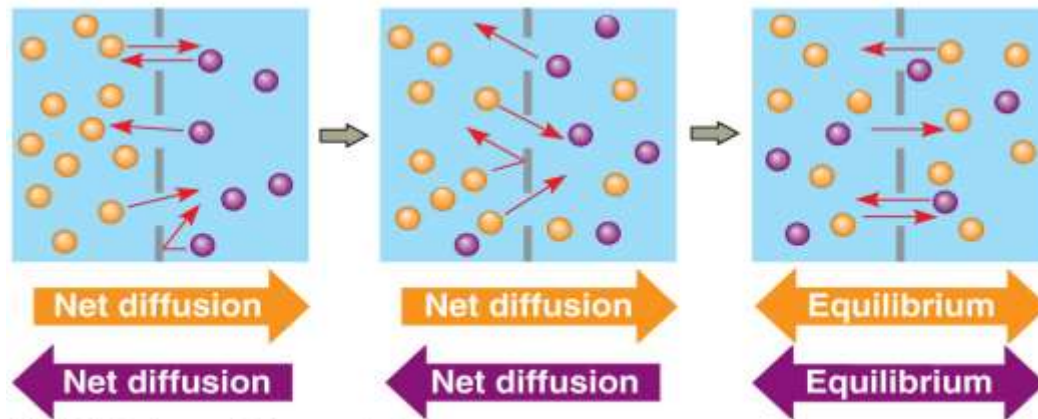
COUCHES MINCES

NOTIONS DE BASE SUR LA DIFFUSION

Illustration
schématique
du phénomène
de diffusion



(a) Diffusion of one solute



(b) Diffusion of two solutes



COUCHES MINCES

NOTIONS DE BASE SUR LA DIFFUSION

Vocabulaire de base

- **Migration:** C'est le déplacement des atomes, ions ou molécules dans un milieu solide (cristallin ou amorphe), liquide ou gazeux.
- **Diffusion:** Désigne les transferts obéissants aux lois de Fick.
- **Autodiffusion:** C'est le phénomène se produisant quand un atome se déplace parmi des atomes de même nature.
- **Interdiffusion:** Désigne la pénétration d'un matériau dans l'autre quand deux matériaux sont fortement accolés



COUCHES MINCES

NOTIONS DE BASE SUR LA DIFFUSION

Lois de Fick

Le phénomène de diffusion est régi par les deux lois de Fick.

Première lois de fick: Le flux de diffusion est proportionnel au gradient de concentration.

Si on considère un milieu B dans lequel diffuse une espèce chimique A , on a:

$$\vec{j}_A = -D_{AB} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C_A \quad \text{à 3 dimensions}$$

$$j_{Az} = -D_{AB} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad \text{à 1 dimension (selon l'axe z par exemple)}$$

D_{AB} est le coefficient de diffusion (m^2s^{-1}) de l'espèce A dans le milieu B considéré. Il dépend de la **température**, du **milieu** et de **l'espèce diffusante A** .



COUCHES MINCES

NOTIONS DE BASE SUR LA DIFFUSION

Lois de Fick (suite)

Deuxième lois de fick: Elle est la conséquence de la conservation d'une espèce i dans un volume unitaire.

Cette deuxième de Fick se traduit par l'équation de conservation des espèces:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \text{div} \vec{j}_i = 0 \quad \text{à 3 dimensions}$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial j_i}{\partial x} = 0 \quad \text{à 1 dimension (selon l'axe } x \text{ par exemple)}$$

D_{AB} est le coefficient de diffusion (m^2s^{-1}) de l'espèce A dans le milieu B considéré. Il dépend de la **température**, du **milieu** et de **l'espèce diffusante A** .

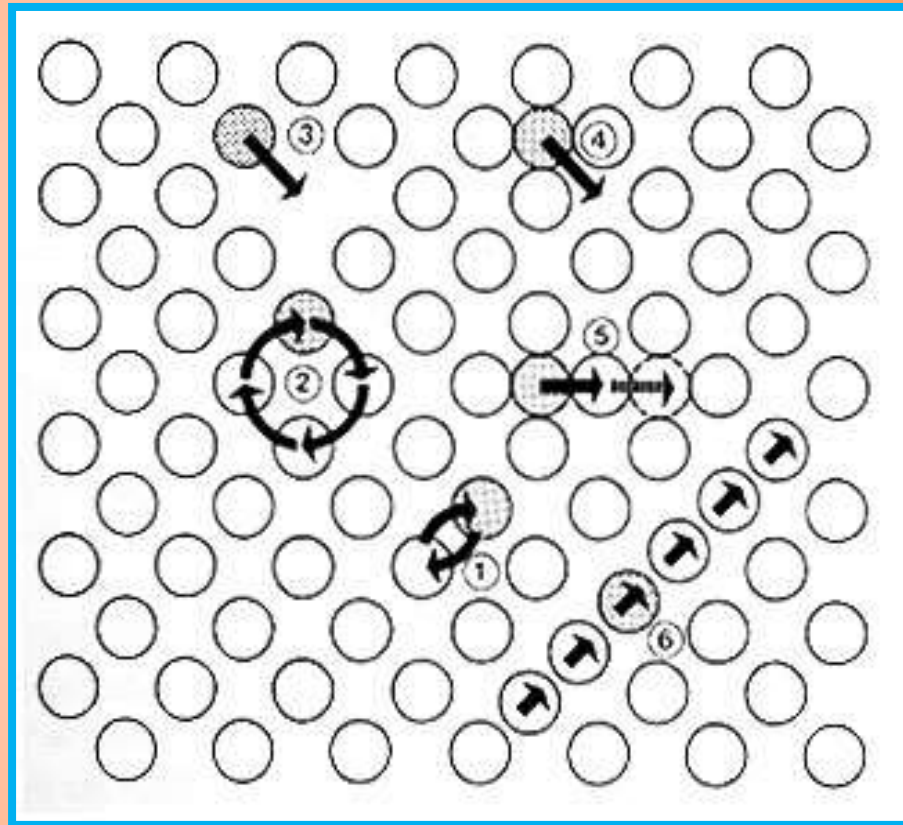


COUCHES MINCES

NOTIONS DE BASE SUR LA DIFFUSION

Mécanismes de la diffusion

- 1) échange simple
- 2) Échange cyclique
- 3) Lacunaire
- 4) interstitiel direct
- 5) interstitiel indirect
- 6) « crowdion ».



COUCHES MINCES

NOTIONS DE BASE SUR LA DIFFUSION

Unités

$$N = -D \frac{dc}{dx}$$

Diagram illustrating the units for the diffusion equation $N = -D \frac{dc}{dx}$. Arrows point from the units to the corresponding terms in the equation:

- $kg.m^{-2}.s^{-1}$ points to N
- $kg.m^{-3}$ points to c
- m points to dx
- $m^2.s^{-1}$ points to D

Remarque: On peut avoir mol au lieu du kg

Ordre de grandeur pour le coefficient de diffusion

- Gaz dans gaz à 20 °C: $10^{-5} - 10^{-3} m^2 / s$
- Liquide dans liquide à 20 °C : $10^{-10} - 10^{-9} m^2 / s$
- Gaz dans solide à 20 °C : $10^{-15} - 10^{-13} m^2 / s$
- Solide dans solide : 20°C : $10^{-34} - 10^{-19} m^2 / s$



COUCHES MINCES

NOTIONS DE BASE SUR LA DIFFUSION

Facteurs affectant le coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion dépend de:

- L'état physique des espèces diffusant et du milieu;
- La taille des espèces diffusants (masse molaire);
- La concentration;
- La température.

$$D = D_0 \exp(-\Delta E/kT)$$

D_0 : Coefficient de diffusion à une température de référence

ΔE : énergie d'activation du processus de diffusion (quelques eV)

k : constante de Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K)

T : température du milieu en °K



COUCHES MINCES

NOTIONS DE BASE SUR LA DIFFUSION

les éléments dopants les plus utilisés dans le silicium

Elément	Bore	Phosphore	Arsenic	Antimoine
D_0 (cm ² /s)	0,76	3,85	23	0,21
E (eV)	3,46	3,66	4,1	3,65

On constate que les éléments de petite dimension, tels que le bore et le phosphore, diffusent plus facilement dans le cristal, car l'énergie d'activation ou la barrière énergétique qu'ils doivent franchir étant plus basse.

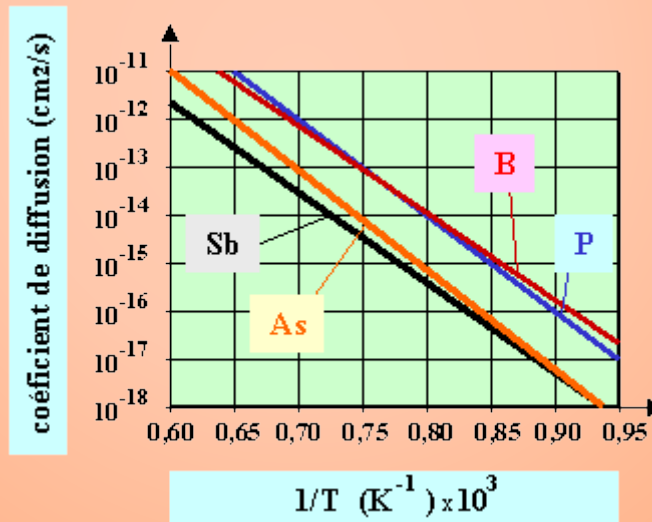


COUCHES MINCES

NOTIONS DE BASE SUR LA DIFFUSION

Des courbes en coordonnées semi-logarithmiques, représentées sur la figure ci-dessous, mettent en évidence l'effet de la température sur les coefficients de diffusion.

On constate que les coefficients de diffusion du bore et du phosphore sont supérieurs, dans toute la gamme de température, à ceux de l'arsenic ou de l'antimoine.



APPLICATION DE LA DIFFUSION THERMIQUE À LA RÉALISATION DES COUCHES ACTIVES



COUCHES MINCES

ÉLABORATION DES COUCHES ACTIVES

L'élaboration des couches actives se fait selon l'une des méthodes suivantes :

- Fort dopage des régions superficielles du substrat ;
- Croissance par épitaxie d'une couche monocristalline sur le substrat.

La première méthode peut être réalisée par l'une des techniques suivantes :

- La diffusion thermique ;
- L'implantation ionique.

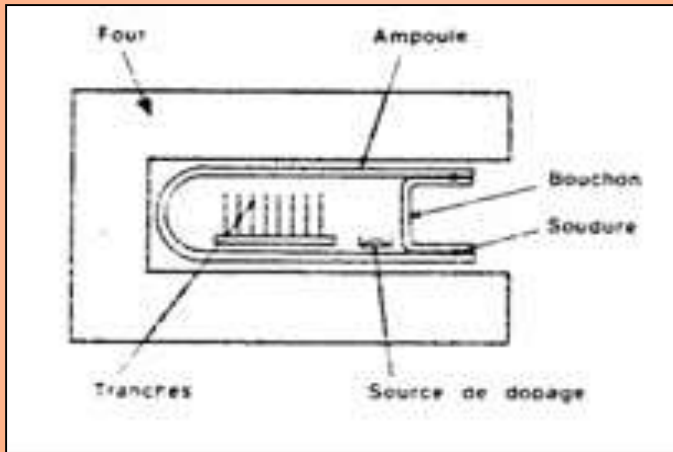
Dans ce qui suit, on se limitera à la diffusion thermique.



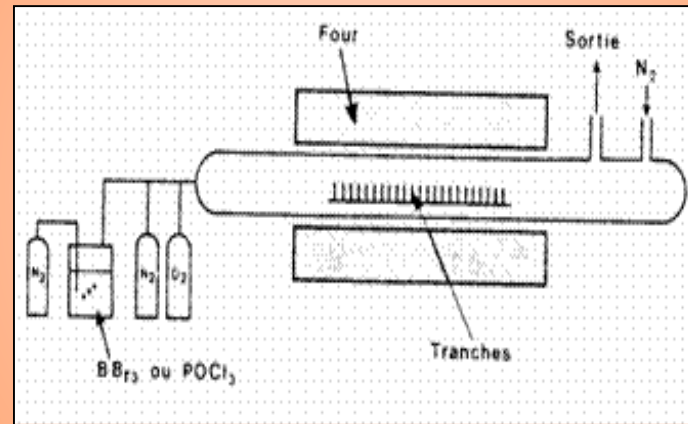
COUCHES MINCES

LES DEUX MÉTHODE D'ÉLABORATION DES COUCHES ACTIVES
PAR LA DIFFUSION THERMIQUE

Diffusion en ampoule scellée



Diffusion en tube ouvert



COUCHES MINCES

ETAPES DE LA DIFFUSION THERMIQUE

Étape de dépôt ou prédépôt

- Le dopant diffuse sur une profondeur de l'ordre du $1/10\mu\text{m}$ lorsque le four est porté à une température de l'ordre de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ pendant un temps $t=60\text{mn}$
- Pendant cette étape, il se forme une couche du verre de silice dopée avec l'oxyde de phosphore (P_2O_5) ou de bore (B_2O_3)

Étape de redistribution

Au cours de cette étape:

- on arrête l'introduction du dopant
- on laisse les substrats dopés subir un traitement thermique sous une atmosphère neutre pour faire pénétrer plus profondément les dopants



COUCHES MINCES

ETAPES DE LA DIFFUSION THERMIQUE

Phase de dépôt

$$N(x) = N_s \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

N_s : est la concentration sur la surface égale à la solubilité limite de l'impureté à la température de diffusion ($N_s = \text{atomes/cm}^3$)

Dans cette expression, la fonction erfc représente la fonction erreur complémentaire définie par l'expression :

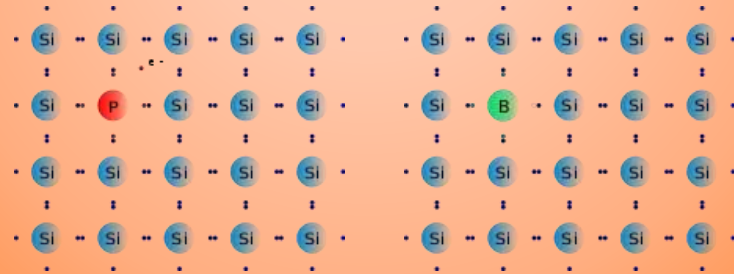
$$\operatorname{erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^{\infty} e^{-t^2} dt$$

Phase de redistribution

- ans cette étape, le profil de dopage est donné par :

$$N(x) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

- Q est la quantité totale d'impuretés (atomes/cm^2)
- Le profil de dopage est donc gaussien.



APPLICATION DE L'OXYDATION DU SILICIUM À LA PASSIVATION



COUCHES MINCES

INTÉRÊT DES COUCHES DE PASSIVATION

La technologie silicium doit son succès à la qualité de son oxyde qui joue le premier rôle en technologie MOS, CMOS et la passivation.

Les couches de passivation jouent divers rôles :

- Elles jouent **le rôle d'un masque** pour des diffusions, des implantations ou épitaxies localisées ;
- Elles assurent **l'isolement électrique** des couches actives vis-à-vis des grilles et des interconnexions métalliques.



COUCHES MINCES

LES COUCHES DE PASSIVATION

Caractéristiques requises

- Avoir une **bonne adhérence** sur le semi-conducteur ;
- Constituer une **barrière efficace** aux **impuretés de dopage** au cours des traitements de diffusion ou d'implantation ;
- Posséder de bonnes propriétés diélectriques tels que :
 - Une **résistivité très élevée** ($\rho > 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$) ;
 - Un **champ de claquage très élevé** ($E > 10^6 \text{ V/cm}$) ;
 - **Pertes diélectriques faibles** ;
 - **Absence de charges mobiles** ;
 - Densité de **charges fixes** $< 10^{11} \text{ charges/cm}^2$.
- Être **facile à graver**.



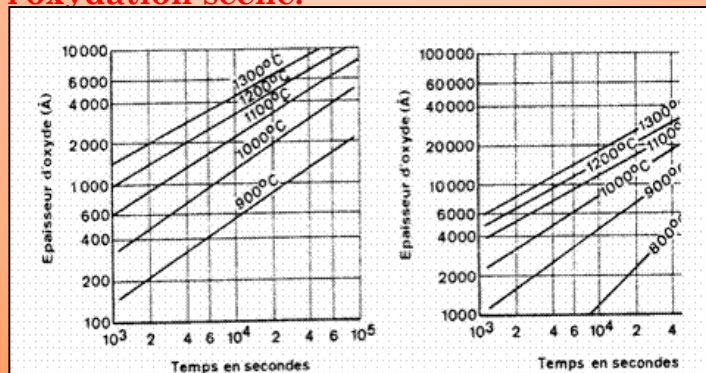
COUCHES MINCES

RÉALISATION DES COUCHES DE PASSIVATION

Passivation par oxydation

- Oxydation sèche (on utilise uniquement de l'oxygène sec) ;
- Oxydation humide (on utilise de l'oxygène saturé en vapeur d'eau).

N.B.: Pour la même température, la vitesse d'oxydation humide est supérieure à celle de l'oxydation sèche.



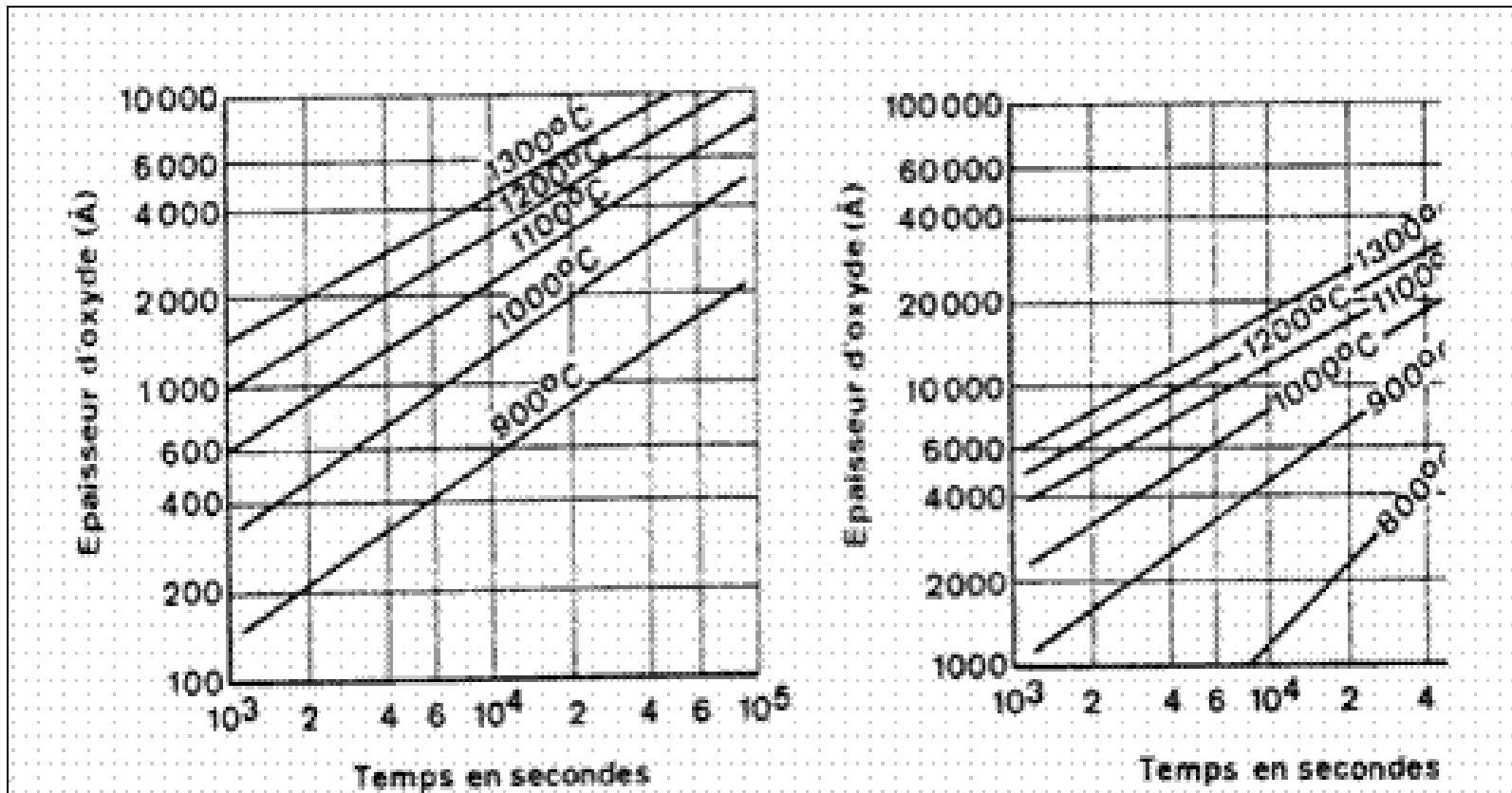
- Passivation par déposition d'un matériau diélectrique
- Décomposition chimiques en phase vapeur (CVD). Exemple : pyrolyse du silane SiH₄ en présence d'oxygène selon la réaction :



- Pulvérisation cathodique.
- **Exemple :** Pulvérisation d'une **cible de silicium polycristallin** par un plasma d'azote pour obtenir **Si₃N₄**

COUCHES MINCES

RÉALISATION DES COUCHES DE PASSIVATION



Oxydation sèche

Oxydation humide



COUCHES MINCES

RÉALISATION DES COUCHES DE PASSIVATION

Effet de l'orientation sur la vitesse d'oxydation

Lorsque les plans sont plus denses, la vitesse d'oxydation est légèrement supérieure.

C'est le cas de l'oxydation d'un substrat orienté (111) comparé à celui orienté (100).

