

EPREUVE DE TIPE-PARTIE D

TITRE : L'IMPLANTATION IONIQUE

Temps de préparation : 2 h 15

Temps de présentation devant le jury : 10 minutes

Entretien avec le jury : 10 minutes

GUIDE POUR LE CANDIDAT :

Le dossier ci-joint comporte :

Document principal : 11 pages + glossaire

Travail suggéré au candidat :

Le candidat fera la synthèse du document. Il expliquera en particulier les phénomènes d'interactions entre les ions et la matière.

CONSEILS GENERAUX POUR LA PREPARATION DE L'EPREUVE :

- Lisez le dossier en entier dans un temps raisonnable
- Réservez du temps pour préparer l'exposé devant le jury.

L'IMPLANTATION IONIQUE

L'implantation ionique est utilisée depuis longtemps dans l'industrie électronique. L'idée est de Schockley (un des inventeurs du transistor) qui proposa l'implantation ionique pour le dopage des semi-conducteurs dès 1951. A partir de 1971, le procédé fut industrialisé pour la fabrication des circuits intégrés. Proposé dès 1973 pour des applications mécaniques il fut rapidement utilisé avec succès. Des applications ont vu le jour dans l'industrie mécanique, aéronautique, biomédicale...

10

Interaction des faisceaux d'ions avec la matière

L'implantation ionique est un procédé qui consiste à modifier la composition superficielle des matériaux en faisant pénétrer des ions possédant une énergie suffisante. Cette énergie est fournie par accélération dans un champ électrique.

L'implantation ionique utilise des faisceaux d'ions d'énergie comprise entre 10 et 400 keV pour introduire pratiquement n'importe quel élément dans n'importe quel solide.

La dose d'implantation est définie par la fluence et correspond au nombre total d'ions implantés

par unité de surface :
$$\Phi = \frac{I.t}{q.A}$$

I étant le courant implanteur, t le temps d'implantation, q la charge de l'électron et A la surface d'implantation.

Les ions possédant une énergie supérieure à quelques centaines d'eV (500 eV à 300 keV) peuvent traverser la surface en provoquant une succession de collisions avec les atomes du matériau.

Sous l'effet de ces collisions, les ions ont une trajectoire en « zigzag » mais à chaque collision les atomes heurtés peuvent reculer et entrer eux-mêmes en collision avec d'autres atomes ; un seul ion d'une centaine de keV peut rencontrer une bonne centaine d'atomes et provoquer, directement ou indirectement, la formation d'un millier de défauts cristallins (*lacunes* et *interstitiels*).

Par ailleurs, si le faisceau ionique est suffisamment intense, des atomes superficiels seront éjectés, c'est le phénomène de pulvérisation. Le taux de pulvérisation, Y_p , peut être voisin de 1, c'est-à-dire que pour chaque ion incident on aura un atome éjecté ; on peut l'exprimer plus exactement par :

$$Y_p = \frac{k}{E_L} F_p(M_i, M_m, \theta) S(E_0)$$

35 E_L : énergie de liaison des atomes de la cible

F_p : fonction de pulvérisation dépendant de la masse M_i des ions incidents, de la masse M_m des atomes du matériau cible et de l'angle θ entre les particules incidentes et la normale à la surface.

$S(E_0)$: pouvoir d'arrêt du matériau pour les ions incidents d'énergie E_0

40 Au cours de la pulvérisation du matériau en surface, diverses émissions (atomes, ions, électrons, photons...) ont lieu. La figure 1 montre l'ensemble des phénomènes en surface.

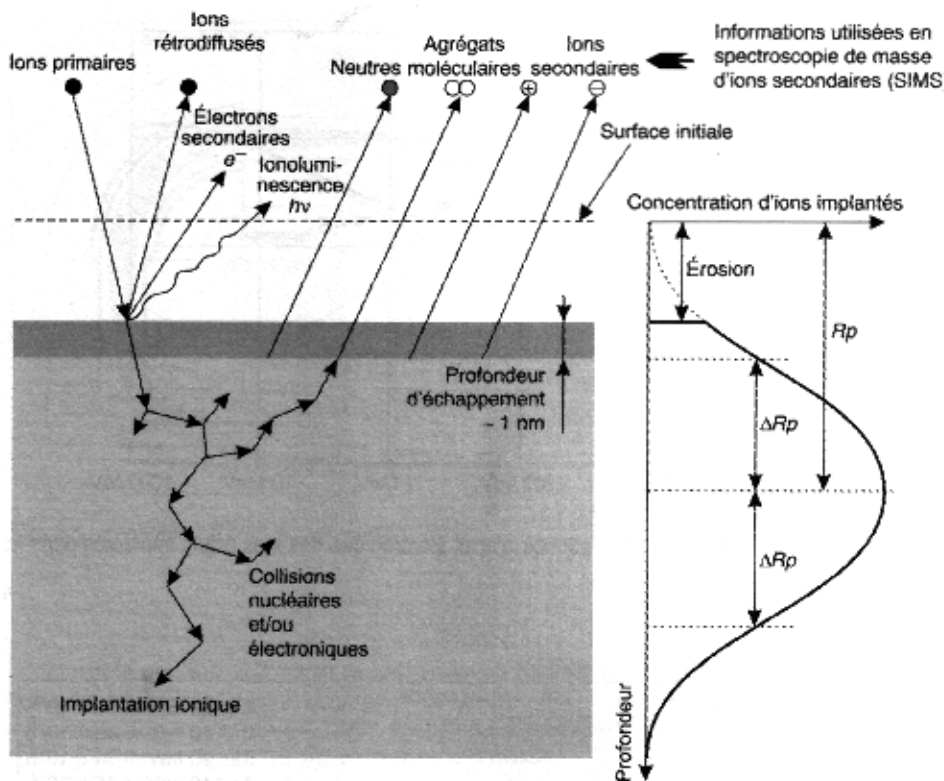


Figure 1 : phénomènes de surface en implantation ionique

45 Les ions incidents qui ne sont pas rétro diffusés pénètrent dans le matériau où ils subissent des interactions avec la matière. Ils perdent leur énergie selon deux processus décrits par la théorie LSS, due à Lindhard, Scharff et Schiott :

- Collisions élastiques directes avec les atomes du matériau qui donnent lieu à des changements rapides de quantité de mouvement ainsi que des transferts important d'énergie cinétique.
- 50 • Interactions avec le cortège électronique qui peuvent être traitées comme une force de frottement sur la particule en mouvement. Elles peuvent donner lieu à des ionisations et/ou excitations.

La perte d'énergie par unité de longueur, ou pouvoir d'arrêt, s'écrit :

$$-\frac{dE}{dx} = N(S_n(E) + S_e(E)) = NS(E)$$

55 où N est la densité atomique de la cible, $S_n(E)$, $S_e(E)$, et $S(E)$ sont les sections efficaces de ralentissement nucléaires, électroniques et totale. Dans le cas d'un matériau polyatomique, la section efficace totale de ralentissement se calcule en faisant la somme pondérée des contributions des différents éléments :

$$S(E) = \sum_i N_i S_i(E)$$

60 La figure 2 montre un exemple de pouvoir d'arrêt des ions d'argon par le cuivre.

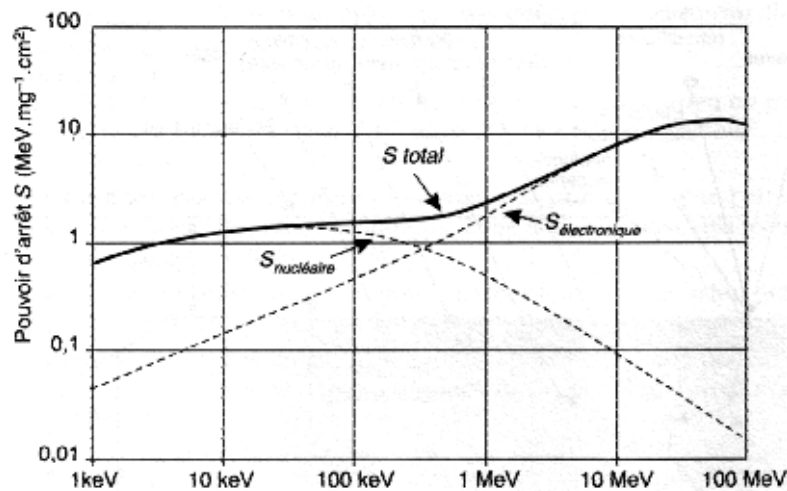


Figure 2 : Pouvoir d'arrêt des ions Ar^+ par le cuivre

La séquence des collisions nucléaires est un processus stochastique et par conséquent les
65 parcours des ions seront donnés par une distribution de probabilité qui permet de déterminer le profil de concentration des ions implantés. Pour des fluences Φ faibles, ce profil peut être représenté par une Gaussienne caractérisée par un parcours projeté R_p et l'écart-type ΔR_p :

$$C_{(x)} = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi N \Delta R_p}} \exp\left(-\frac{(x - R_p)^2}{2 \Delta R_p^2}\right)$$

Dans la pratique, les valeurs de R_p et ΔR_p , ainsi que les profils de concentration se calculent à
70 l'aide de programmes de simulations. On peut calculer des conditions d'implantation « multiénergies » telles que le profil résultant corresponde à une concentration constante comme le montre la figure 3.

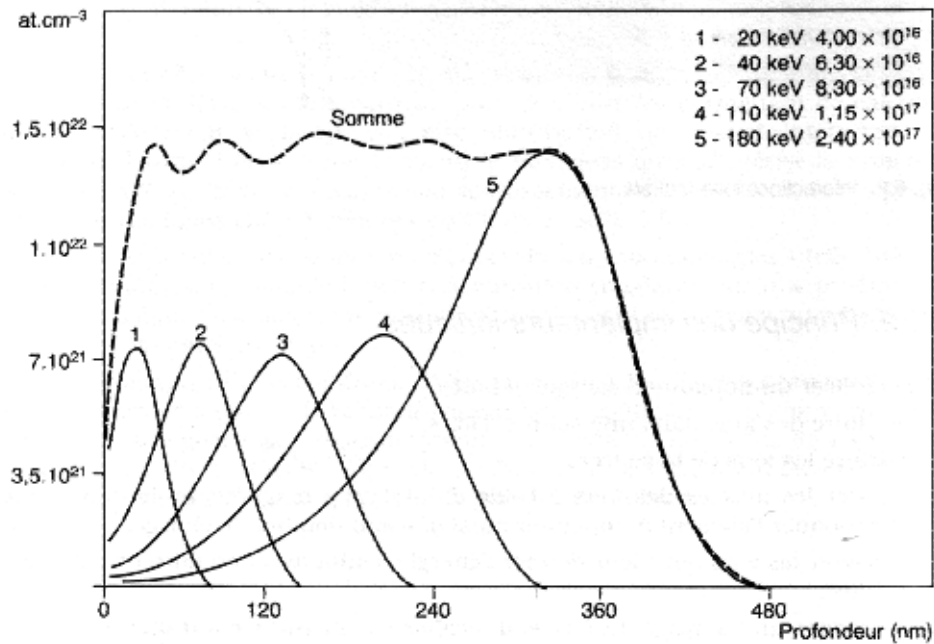


Figure 3 : Profil de concentration pour une implantation multi-énergies d'azote dans le titane

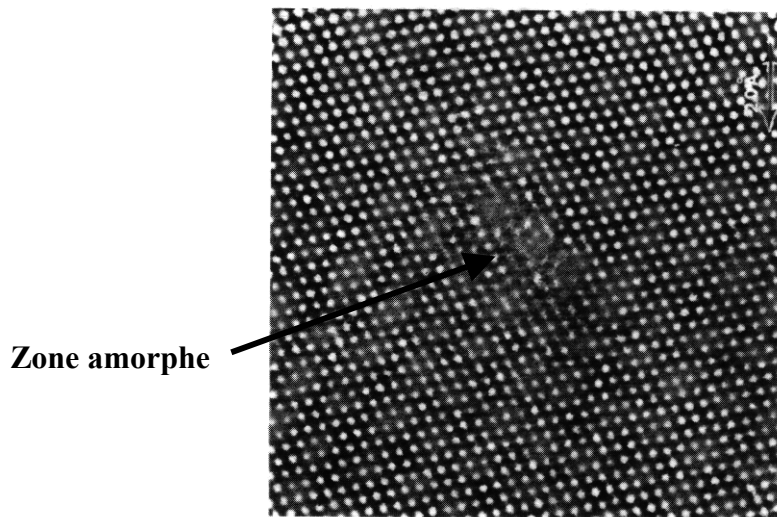
75

L'énergie transférée par l'ion incident peut parfois excéder une valeur limite qu'on appellera énergie de déplacement E_d . L'atome heurté peut alors être déplacé. Cet atome peut aussi acquérir suffisamment d'énergie cinétique pour lui-même déplacer d'autres atomes. On obtient alors des déplacements en cascade et ce tant que les énergies transférées sont supérieures à E_d .

80 L'énergie transférée T à un atome cible s'écrit :

$$T = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_1 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

85 Les ions implantés provoquent ainsi sur leur passage des cascades de déplacement d'atomes du réseau. Dans le cas de cascades de plusieurs keV, ce qui sera presque toujours le cas, les simulations mettent en évidence à l'issue de la phase collisionnelle une structure désordonnée analogue à celle d'un liquide. Les températures estimées de 10^3 à 10^4 K dépassent la température de fusion et des vitesses de trempe de 10^{15} K s⁻¹ sont atteintes. Les états obtenus après implantation ionique ne sont en général pas caractéristiques de l'équilibre thermodynamique. On obtient des états métastables présentant de nombreux défauts (lacunes, interstitiels...), des phases microcristallisées voire amorphes comme l'illustre la figure 4.



90

Figure 4 : Zone amorphe créée par implantation d'ions Si^+ (100 keV, $1.10^{14} \text{ cm}^{-2}$) dans du Si

Principe des implanteurs ioniques

95

Le principe de fonctionnement d'un implanteur ionique est schématisé sur la figure 5.

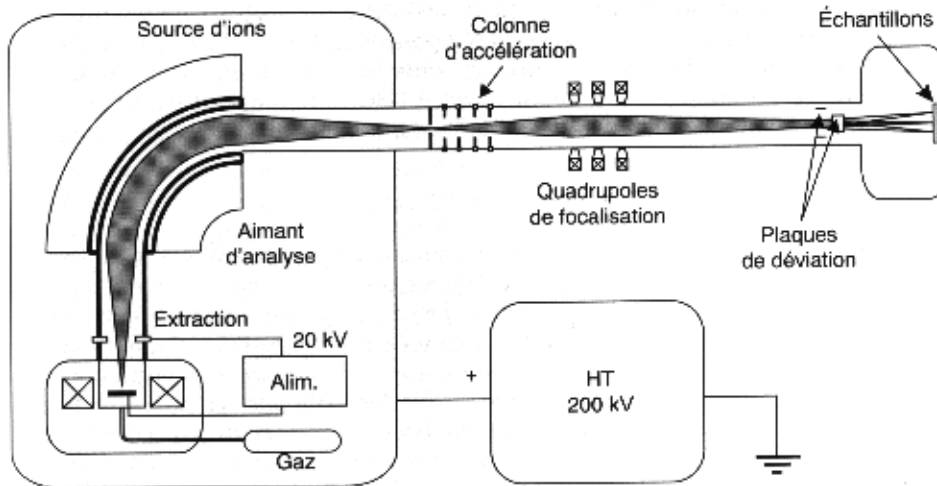


Figure 5 : Schéma d'un implanteur avec séparateur de masses

100

Les ions sont créés dans la source à partir de composés gazeux ou d'éléments métalliques vaporisés ou pulvérisés. La figure 6 schématise le principe d'une source d'ions de type Freeman. Les éléments à implanter sont introduits dans la chambre d'ionisation sous forme de composés gazeux. Dans le cas des espèces métalliques, les composés peuvent être obtenus par chloruration : le passage du gaz réactif (Cl_2) sur le métal placé dans un creuset produit, du fait des températures élevées atteintes dans la chambre, des composés volatils, qui sont ensuite dissociés et ionisés au niveau du filament. Le faisceau d'ions est extrait de la source, focalisé

105

puis accéléré à une énergie intermédiaire (10 à 40 keV). Il passe ensuite dans un aimant qui assure un tri des ions suivant leur masse et permet de sélectionner l'espèce désirée qui subit l'accélération finale. L'accélération finale se situe entre 10 et 400 keV pour les équipements d'implantation classiques. Le faisceau est ensuite balayé sur la surface du matériau soit électrostatiquement, soit mécaniquement par balayage par déplacement du porte-échantillon, de manière à assurer un traitement uniforme. Les pièces à traiter sont généralement fixées sur des montages refroidis pour évacuer l'énergie thermique apportée par le faisceau d'ions. L'implantation est effectuée sous des vides de l'ordre de 10^{-4} Pa. Les courants de faisceau délivrés varient de quelques microampères à quelques milliampères.

Applications de l'implantation ionique

L'implantation ionique a été d'abord utilisée dans la microélectronique pour le dopage des semi-conducteurs (voir annexe). Par la suite l'industrie mécanique a utilisé cette technique pour le traitement des surfaces.

Dopage des semis conducteurs : exemple du transistor J.FET

L'implantation ionique est utilisée dans la technologie de fabrication des transistors J.FET (abréviation de *Jonction Field Effect Transistor*). Un transistor J.FET comporte les différents éléments suivants (voir figure 7) :

La *porte* (*G* pour « *gate* ») : constituée d'un semi-conducteur de type p, fortement dopé (bore) donc de type p^+

Le *canal* qui est un espace situé entre la porte et le substrat, il est constitué d'un semi-conducteur de type n

Deux zones appelées *source* et *drain* (« *S* » et « *D* »), semi-conducteurs de type n^+ c'est-à-dire des semi-conducteurs fortement dopés à l'arsenic ou au phosphore.

Le dopage est réalisé par implantation ionique. Pour le dopage n^+ du silicium, on utilise des fluences de 10^{16} . cm^{-2} et des concentrations en arsenic ou phosphore de l'ordre de 10^{17} à 10^{18} cm^{-3} .

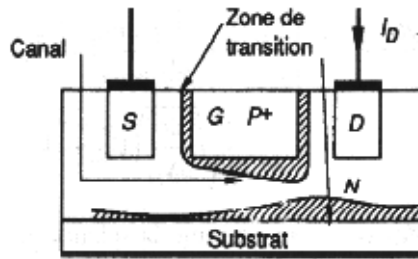


Figure 7 : Schéma d'un transistor J.FET

140

Application pour des pièces mécaniques

L'implantation ionique est utilisée sur les métaux, les céramiques et les polymères pour améliorer des propriétés aussi variées que l'usure, la fatigue, la corrosion...

145

Métaux

Il est nécessaire d'obtenir des concentrations atomiques importantes de l'ordre de 20 % (doses de 10^{17} à 10^{18} ions.cm⁻²) pour modifier microstructure et propriétés mécaniques. On obtient des améliorations intéressantes de la tenue à l'usure, à la fatigue, à la corrosion et à l'oxydation ; le champ des applications couvre les outillages de mise en forme (poinçons, matrices, moules d'injection, matrices d'extrusion), les composants pour l'aéronautique, les applications biomédicales (prothèses orthopédiques, instruments chirurgicaux)...

150

155 Tenue à l'usure

Dans les aciers, le système le plus étudié est l'implantation d'azote qui améliore les performances des alliages déjà prévus pour résister à l'usure (il faut la présence d'éléments d'addition susceptibles de former des précipités). Ainsi pour des aciers de construction déjà résistants et utilisés dans des conditions d'usure pas trop sévères, on observe une amélioration vis-à-vis de la tenue à l'usure adhésive et abrasive douce (de quelques % à 20 fois) et de la tenue à l'usure par petits débattements. Avec des aciers à outils martensitiques, on observe des augmentations de dureté pouvant atteindre 200 % ; on augmente la résistance à l'usure sous forte charge par formation de nitrures et d'oxynitrures. Ces augmentations sont limitées à une température de 300°C maximum.

160

165

Exemple d'implantation ionique utilisée en biomédical

Les biomatériaux utilisés en chirurgie ostéo-articulaire se dégradent comme toutes les pièces mécaniques : corrosion, usure, fatigue ; la biocompatibilité est également recherchée.

170 Considérons par exemple la prothèse de hanche (voir figure 8). Cette prothèse est généralement fabriquée dans un alliage de titane (alliage ayant de bonnes propriétés mécaniques, de corrosion et de faible densité). L'amélioration de la résistance en fatigue est atteinte par implantation ionique d'azote. Le dispositif utilisé ici est un bio-incrusteur, c'est-à-dire un implanteur direct ne comportant pas de dispositif magnétique de séparation de masses (voir figure 9). En raison de la
175 non séparation des masses, le faisceau contient des particules chargées N^+ , N^{2+} ... , en fait un large spectre d'énergies. On obtient en surface une solution solide saturée en azote.

On peut obtenir une amélioration de la limite de fatigue de 20%.

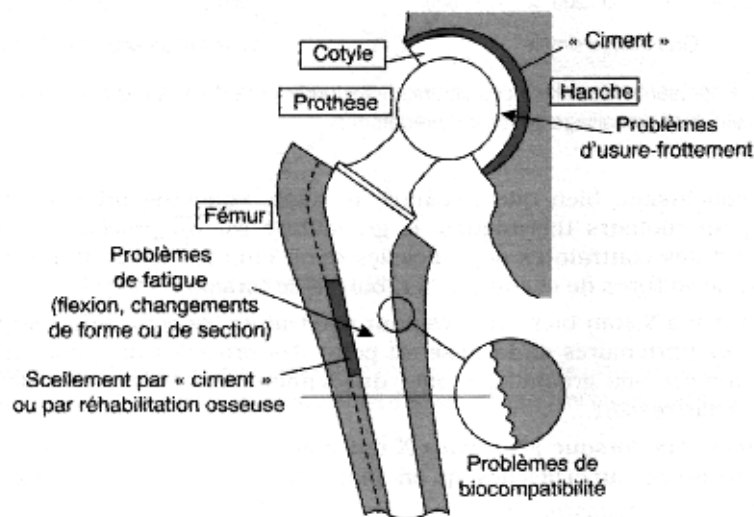


Figure 8 : Prothèse de hanche

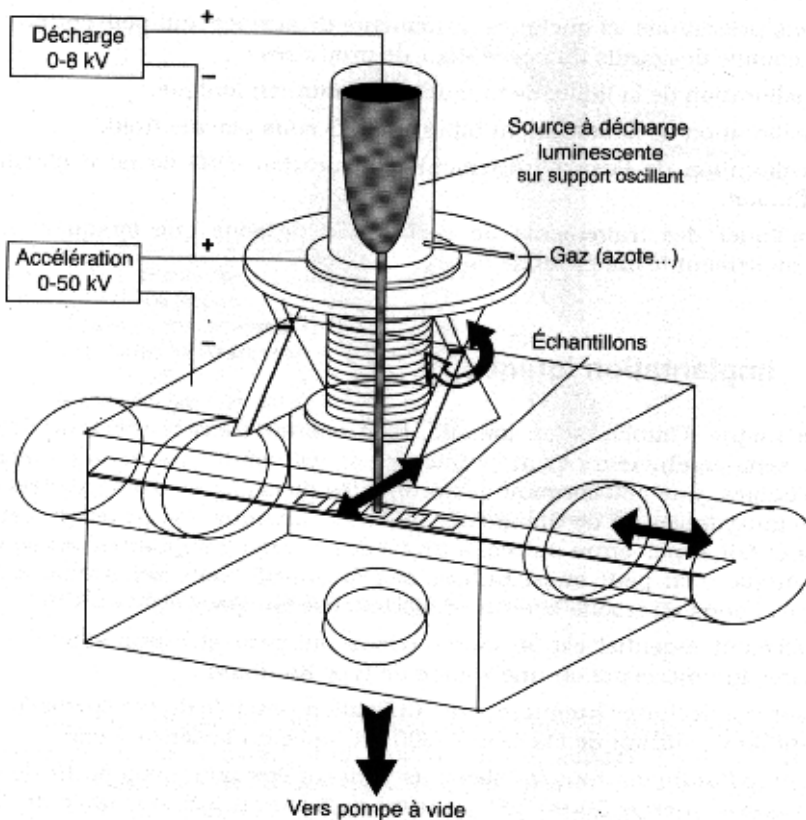


Figure 9 : Schéma d'un bio-incrusteur

180

Tenue à la corrosion et à l'oxydation

Il est possible d'introduire des ions (12 à 18 % Cr dans un acier ou Pd dans Ti) favorisant la formation d'un film passif (film protecteur vis-à-vis de la corrosion), ou d'amorphiser les surfaces et ainsi supprimer les joints des grains métalliques (les joints de grains sont des zones plus sensibles aux phénomènes de corrosion). Certains éléments limitent l'oxydation à haute température, par exemple l'yttrium et les terres rares dans les aciers au chrome. De même l'implantation d' Al^+ dans des alliages fer-chrome peut diviser par 10 le taux d'oxydation à 1100°C.

190

Céramiques

Les céramiques sont des matériaux particulièrement fragiles. La plupart des ruptures s'amorcent en surface. Il est possible de les consolider (SiC , Si_3N_4 , Al_2O_3 ,...) par implantation d'ions métalliques (Cr, Ti, Zr, Fe...). Les céramiques peuvent être cristallines ou amorphes ; les liaisons sont covalentes ou ioniques.

195

200 Dans les céramiques cristallines, l'implantation agit par formation d'une solution solide dans laquelle peuvent précipiter des phases durcissantes lors d'un traitement thermique post-implantation.

Dans les céramiques amorphes, l'implantation ionique génère des contraintes mécaniques dans le matériau (contraintes de compression) qui augmentent la résistance mécanique.

Polymères

205

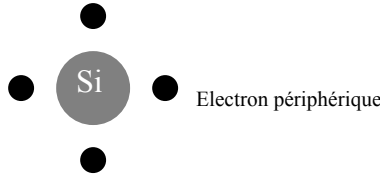
Les modifications des propriétés de surface des polymères sont la conséquence de celles appliquées aux liaisons sous l'effet de l'énergie apportée par les ions. On peut rompre les chaînes ou au contraire en créer des nouvelles, provoquer des réticulations. Les principaux effets possibles sont l'augmentation de la conductivité électrique (jusqu'à 14 fois) rendant les polymères semi-conducteurs voire conducteurs, l'amélioration des propriétés mécaniques, chimiques, optiques, de la tenue au vieillissement. On peut modifier l'énergie de surface rendant le polymère biocompatible, ou permettant une adhérence métal/polymère.

210

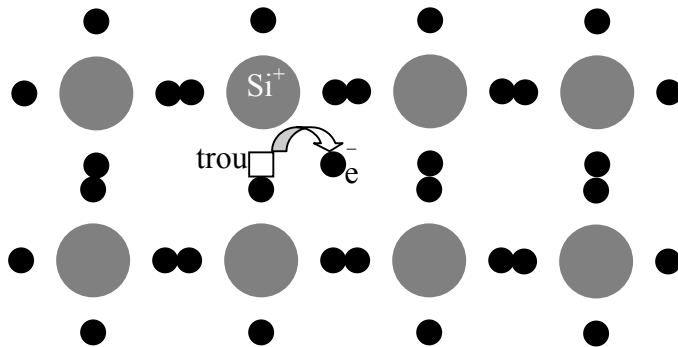
ANNEXE : Notions de semi-conducteurs

Semi-conducteur intrinsèque

Les semi-conducteurs intrinsèques (silicium et germanium) possèdent 4 électrons sur leurs couches périphériques. On peut les représenter de la manière suivante :



Dans la structure du silicium, les atomes mettent en commun leurs électrons périphériques avec quatre autres atomes de silicium. Ils forment des liaisons covalentes. Le semi-conducteur est alors isolant à 0 K car aucun électron n'est libre. Sous l'effet de l'agitation thermique, au dessus de 0 K, il peut y avoir rupture de certaines liaisons covalentes. Des électrons sont ainsi libérés, et ils laissent des *trous* électroniques au voisinage des ions positifs qui apparaissent dans le cristal (on parle d'ionisation thermique). Les électrons libres peuvent alors se déplacer dans le matériau autorisant ainsi le passage du courant électrique. Ce phénomène n'intéresse qu'un très faible nombre d'atomes (3 sur 10^{13} pour le silicium à 27 °C), le matériau est un très mauvais conducteur, on parle ainsi de semi-conducteur :



Un autre phénomène a lieu simultanément, la recombinaison. Un électron libre arrivant au voisinage d'un ion positif de silicium peut être capté et reformer un atome neutre. Il y a équilibre entre ionisations et recombinaisons. A une température donnée, le nombre n_i d'électrons libre dans un semi-conducteur est donné par la relation :

$$n_i = AT^2 e^{-\frac{W_i}{2kT}}$$

A : constante

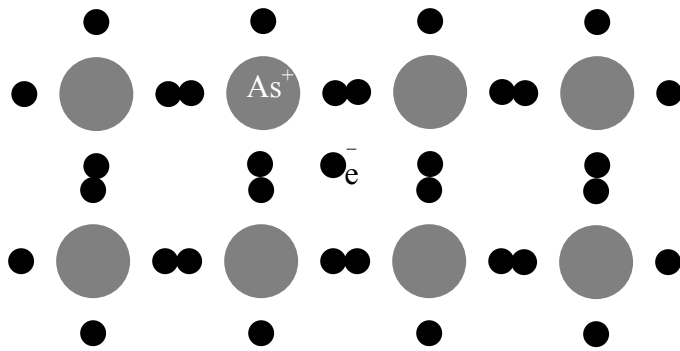
k : constante de Boltzman

W_i : énergie d'ionisation d'un atome

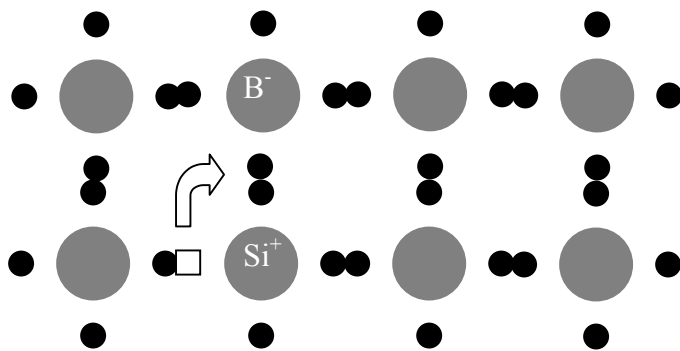
T : température en K

Semi-conducteur extrinsèque

On obtient des semi-conducteurs extrinsèques de type N en incorporant (dopage) dans du silicium des atomes qui possèdent cinq électrons sur leur couche périphérique (phosphore ou arsenic par exemple). Quatre des cinq électrons forment des liaisons covalentes alors que le cinquième, très faiblement lié à l'atome pourra facilement être libéré. Ce phénomène se superpose au phénomène d'ionisation/recombinaison thermique :



On obtient un semi-conducteur extrinsèque de type N en incorporant des atomes dont la couche périphérique comporte trois électrons (bore, indium). Des trous libres apparaissent alors :



La conductivité électrique d'un semi-conducteur extrinsèque est majoritairement due aux atomes implantés. En effet, à température ordinaire, la quasi-totalité de ces atomes sont ionisés (il y a autant d'électrons ou trous que d'atomes introduits). Or la concentration en atomes implantés dans le silicium est de l'ordre de 1 pour 10^5 à 10^8 atomes de silicium alors que l'ionisation thermique ne libère que qu'une paire électron-trou pour 10^{13} atomes de silicium à 27 °C.