
Généralités sur l'électronique de spin et la diffusion réactive

1) L'électronique de spin

1.1. L'histoire et les enjeux de l'électronique de spin

1988 représente une année révolutionnaire pour l'électronique de spin, elle date la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) dans les empilements multicouches, simultanément par les équipes du Pr. Albert Fert [1] en France, et du Pr. Peter Grünberg [2] en Allemagne. Cette découverte est honorée par le Prix Nobel de la physique en 2007, mais bien avant cela en 1925 un autre lauréat du Prix Nobel Wolfgang Pauli, avait introduit la notion de spin de l'électron [3] formalisé peu après par Goudsmit et Uhlenbeck [4], pour expliquer ainsi l'expérience de Stern et Gerlach de 1922 [5] mais aussi l'effet Zeeman anomal observé en 1896 [6]. La première utilisation de la dépendance du spin dans des conducteurs électriques, était proposée par Nevill Francis Mott en 1936 dans des métaux ferromagnétiques [7]. Cependant il faudra attendre la découverte de la GMR en 1988 dans des multicouches Fe/Cr pour conduire véritablement à l'émergence d'un domaine de recherche récent, la spintronique (acronyme de l'électronique de spin). La figure 1.1 illustre le principe de base du transport polarisé en spin qui est relativement simple : si un courant d'électrons circule dans un conducteur ne présentant pas de propriétés magnétiques intrinsèques, on ne parle que des charges transportées par ce conducteur. Il y a donc une symétrie de densité d'états de spin up et down, et nous avons à travers le conducteur une population symétrique constante de spin. Si les électrons passent par un conducteur ayant l'ordre ferromagnétique à température ambiante (par exemple Fe, Ni ou Co), ces électrons circulent de façon normale mais avec une direction préférée de spin, car sous l'effet d'un champ magnétique externe l'arrangement magnétique des couches devient parallèle ou antiparallèle, et induit ainsi une variation de la résistance électrique ; les électrons qui ont alors la même orientation avec le champ magnétique local sont majoritaires, ce qui permet d'avoir une résistance dans une direction plus faible que dans l'autre. La circulation des électrons est modélisée par une conduction à travers deux canaux (figure 1.1). Dans ce modèle [7], le courant peut être conduit par un seul canal (canal 1 en configuration parallèle), celui de plus faible résistance (polarisation en spin), de plus, ce modèle peut aussi être utilisé pour quantifier la magnétorésistance.

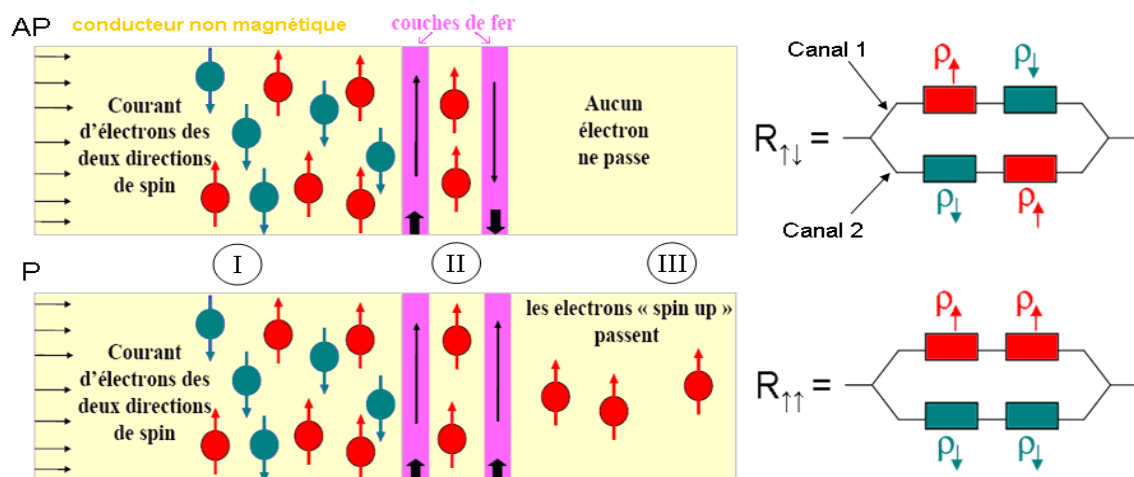


FIGURE 1.1 Principe du transport dépendant de spin pour la configuration Antiparallèle (AP) et Parallèle (P). La résistance équivalente $R_{\uparrow\downarrow}$ est supérieure à la résistance équivalente $R_{\uparrow\uparrow}$ (avec $\rho_{\downarrow} > \rho_{\uparrow}$).

Il est à noter que la structure présentée en figure 1.1 peut opérer de façon correcte, uniquement si le «spin flip» (basculement de spin) dans le conducteur non magnétique III (en sortie) est suffisamment lent, pour que l'orientation du spin des électrons injectés dans ce conducteur soit conservée. C'est-à-dire qu'il faut que, dans ce conducteur, la longueur de diffusion de spin soit importante, et que le temps de relaxation de spin soit grand pour avoir un transport quasi balistique.

Le phénomène de la GMR est très utile pour la réalisation de capteurs ultrasensibles de champ magnétique, et en particulier pour les têtes de lecture de disques durs d'ordinateurs. L'industrie des disques durs connaît ainsi une révolution au niveau des capacités de stockage, mais aussi au niveau de la miniaturisation poussée.

La figure 1.2 illustre une augmentation de la densité surfacique d'enregistrement dans les disques durs. Cette augmentation atteint en 2006 une multiplication par 10^7 depuis le premier exemplaire de disque dur vendu par IBM en 1957 [8]. Les disques durs ayant les capacités les plus importantes sur le marché en 2012 dépassent les 4 To (Téraoctets : 10^{12} octets) [9].

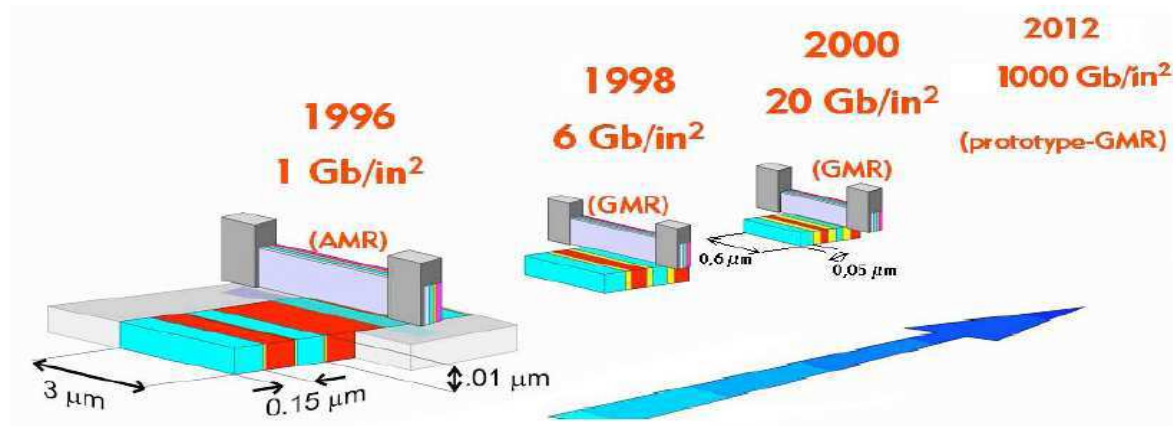


FIGURE 1.2 Evolution de la densité surfacique d'enregistrement et des dimensions des têtes de lecture depuis 1996 à nos jours.

D'autres utilisations du spin de l'électron dans les nanotechnologies sont possibles, notamment dans les domaines des mémoires non volatiles (MRAM), des capteurs de champs magnétiques, des composants pour les télécommunications et dans l'électronique traditionnelle. Pour cette dernière qui n'exploite que la charge des porteurs (électrons + trous) dans les semiconducteurs, la polarisation en spin, apporterait un degré de liberté supplémentaire et améliorerait les performances des dispositifs électroniques (grande vitesse d'exécution [10]). En plus, l'aspect non-volatil du spin permettrait de réduire d'une manière considérable la consommation énergétique des circuits [11], car chaque fois qu'on éteint ou allume un ordinateur, on n'aurait plus besoin de fermer ou d'ouvrir les applications.

Le premier dispositif combinant un matériau ferromagnétique et semiconducteur a été réalisé par Datta et Das en 1990 [12], qui ont proposé un concept de transistor à effet de champ à spin. La figure 1.3 illustre ce transistor constitué par une source et un drain ferromagnétiques séparés par un canal semiconducteur de conduction, ce dernier étant constitué d'un gaz bidimensionnel d'électrons (2DEG). Un courant polarisé en spin est émis par la source ferromagnétique, dans le canal où il est manipulé, par une tension de grille, et est dirigé vers un drain ferromagnétique. Les électrons qui arrivent dans le drain portent deux informations : la charge et la polarisation en spin. La réalisation expérimentale de ce type de spin-FET (spin-Field Effect Transistor) a été obtenue en 2009 [13], mais les performances de ce transistor restent encore à améliorer [14].

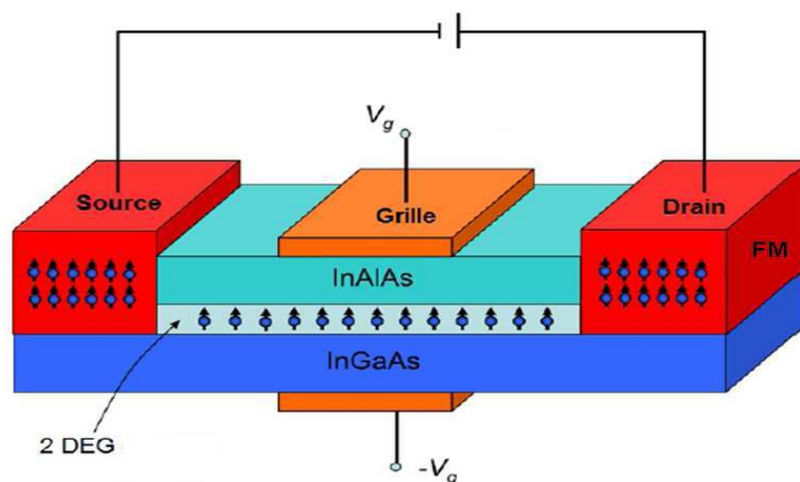


FIGURE 1.3 Transport polarisé en spin à travers un canal semiconducteur dans un transistor sous une tension de grille V_g , et avec un drain et une source ferromagnétiques [12].

Parmi les autres dispositifs semiconducteurs, nous pouvons citer la diode, qui peut être aussi dépendante du spin : on l'appelle alors diode à spin ou spin-LED (spin-Light Emitting Diode). Ces nouveaux dispositifs dépendant du spin sont des candidats potentiels pour améliorer ou succéder à la technologie CMOS [15] (Complementary Metal Oxide Semiconductor) actuelle.

Pour pouvoir réaliser ainsi des composants pour la spintronique, il faut maîtriser l'injection des électrons polarisés en spin dans un semiconducteur. Ceci exige de contourner plusieurs difficultés liées aux étapes d'injection, de manipulation et de détection d'un courant polarisé en spin dans les semiconducteurs.

1.2. Injection de spin dans les semiconducteurs

L'injection d'un courant d'électrons polarisé en spin, dans un semiconducteur est un exemple du passage de ce courant d'un Matériau FerroMagnétique (M-FM) à un Matériau Non Magnétique (M-N-M), puisque aucun semiconducteur n'offre de propriétés ferromagnétiques. Les matériaux ferromagnétiques présentent au niveau de Fermi, une densité électronique de spin up différente de celle de spin down, induisant ainsi une polarisation de spin au niveau de Fermi, et créant un moment magnétique permanent dans ces matériaux.

La figure 1.4 décrit l'asymétrie des densités d'états $n(E)$ selon l'état des électrons up ou down. Un courant traversant un M-FM est polarisé en spin, et dans le cas de cette figure les électrons majoritaires sont de spin up. De plus, selon le modèle de Mott [7], la manipulation séparée des deux canaux (spin up (\uparrow) et spin down (\downarrow) figure 1.4 (b)), peut être réalisée en négligeant les renversements de spins à l'échelle des phénomènes étudiés.

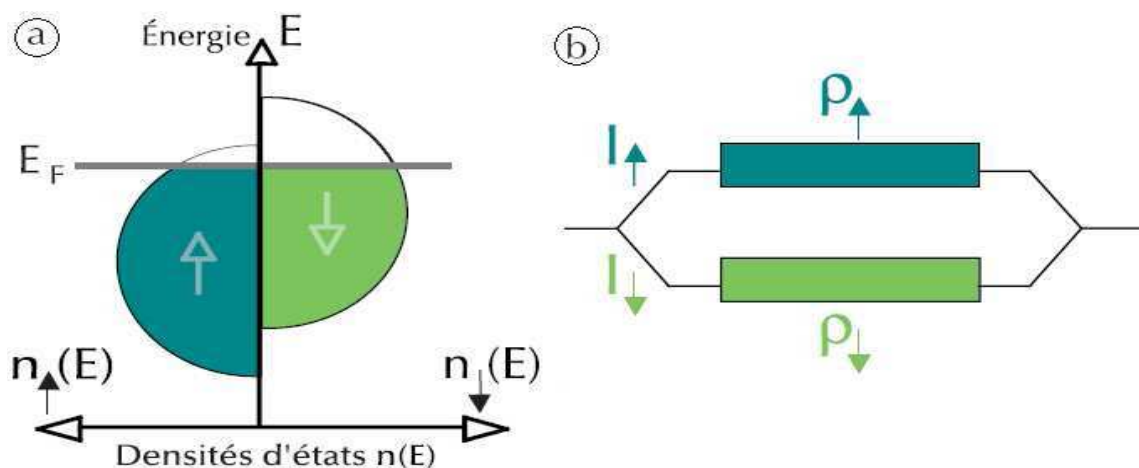


FIGURE 1.4 Asymétrie de spin au niveau de Fermi: (a) différence des densités d'états up et down (b) modèle à deux canaux de conduction de Mott.

Le courant de spin peut être assimilé à cette différence entre les électrons de spin up et ceux de spin down [16], et deux résistivités différentes peuvent être définies par :

$$\rho_{\uparrow} = \frac{m_{\uparrow}}{N_{\uparrow} e^2 \tau_{\uparrow}} \text{ et } \rho_{\downarrow} = \frac{m_{\downarrow}}{N_{\downarrow} e^2 \tau_{\downarrow}} \text{ avec } \frac{1}{\tau_{\uparrow(\downarrow)}} \propto |V_{\uparrow(\downarrow)}^2| n_{\uparrow(\downarrow)}(E_F) \quad (1.1)$$

où $N_{\uparrow(\downarrow)}$, $m_{\uparrow(\downarrow)}$, $\tau_{\uparrow(\downarrow)}$, $V_{\uparrow(\downarrow)}$, $n_{\uparrow(\downarrow)}(E_F)$, désignent respectivement le nombre d'électrons par unité de volume, la masse effective, le temps de relaxation, le potentiel diffuseur (impuretés), et la densité d'états au niveau de Fermi du canal de spin up (down), et e la charge élémentaire. L'asymétrie de spin η ainsi que la polarisation en spin P dans un métal ferromagnétique sont définies comme suit :

$$\eta = \frac{\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}} \text{ et } P = \frac{n_{\uparrow}(E_F) - n_{\downarrow}(E_F)}{n_{\uparrow}(E_F) + n_{\downarrow}(E_F)} \quad (1.2)$$

Une fois qu'un courant dépendant du spin est créé dans le métal ferromagnétique, d'autres phénomènes sont mis en jeu à l'interface ferromagnétique/semiconducteur [17]. L'influence de cette interface est importante sur l'effet transistor de la structure, en particulier, elle affecte l'injection des électrons polarisés en spin du métal vers le semiconducteur, ainsi que leur transport jusqu'à une distance finie dans le semiconducteur.

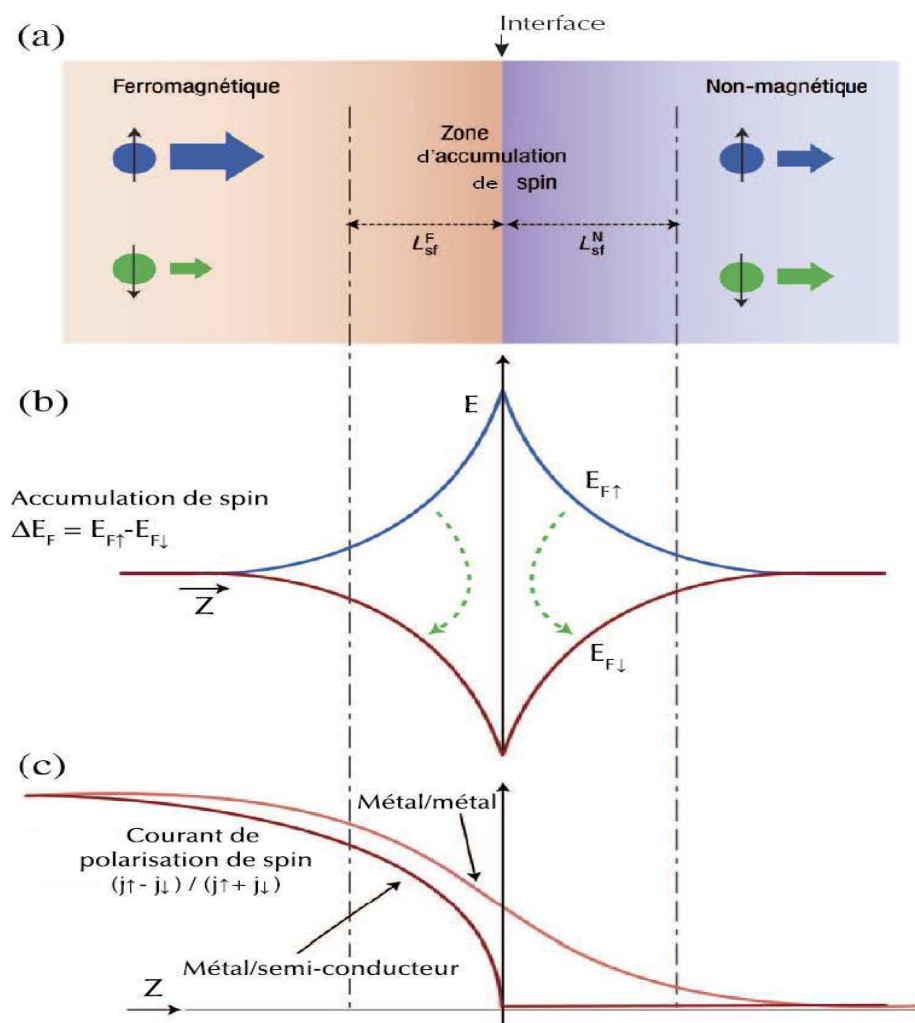


FIGURE 1.5 Accumulation de spin à l'interface ferromagnétique - matériau non magnétique. (a) la zone d'accumulation de spin, et les électrons de spin up et down loin de l'interface. (b) Cas métal-métal : dissociation des énergies de Fermi à l'interface, et renversements de spin (spin-flip) dans la zone d'accumulation de spin. (c) Comparaison de la variation du courant de polarisation en spin dans le cas métal/métal et dans le cas métal/semiconducteur.

Un obstacle qui s'oppose à l'injection de spin entre un M-FM et un M-N-M, est l'existence d'une zone d'accumulation d'électrons de spin majoritaire à l'interface, cette zone représente pour les électrons de spin minoritaire une zone de déplétion. Elle est due à un compromis

entre les spins accumulés par le courant polarisé issu du M-FM, et les renversements de spins (spin flips) qui se réalisent dans le M-N-M. La zone ainsi formée entre le M-FM et le M-N-M est appelée zone d'accumulation de spin, elle est schématisée dans la figure 1.5 (a).

A l'interface entre un M-FM et un métal N-M, la zone d'accumulation de spin s'étale sur une longueur de diffusion de spin L_{sf}^F dans le M-FM et sur une distance L_{sf}^N dans le M-N-M. La figure 1.5 (b) montre une décroissance de l'accumulation de spin de part et d'autre de l'interface sur une longueur de cohérence L_{sf} (longueur de diffusion de spin). Loin de l'interface, on a soit une asymétrie de spin du côté M-FM (figure 1.4 (a)), soit une symétrie de spin du côté M-N-M.

Dans le cas d'une interface M-FM/semiconducteur (en supposant des densités d'états équivalentes de part et d'autre de l'interface), les renversements de spins étant très rapides et très importants du côté du semiconducteur, on peut montrer [18] que le temps de relaxation de spin est réduit et que le nombre de renversements augmentent près de l'interface du côté du M-FM. Comme montré sur la figure 1.5 (c), les électrons perdent totalement leur polarisation en spin avant de dépasser l'interface M-FM/semiconducteur, et il n'y a quasiment aucune polarisation en spin dans le semiconducteur.

1.3. Etat de l'art sur l'injection/détection de spin

Près d'une interface M-FM/M-N-M, le nombre de renversements de spin du côté M-FM est supérieur à celui du côté du M-N-M [19]. Dans le cas d'une interface M-FM/semiconducteur, les électrons se dépolarisent lorsqu'ils sont injectés dans le semi-conducteur. Cependant, si la résistivité du M-N-M est proche de celle du M-FM, le nombre de renversements du côté du M-N-M est moindre. Par conséquent, il a été proposé d'utiliser des couples M-FM/M-N-M présentant des résistivités similaires pour avoir des renversements de spin proches des deux côtés de l'interface [20]. Si cela n'est pas possible, l'injection de spin (électrons polarisés) à travers l'interface peut tout de même être améliorée en introduisant un nouveau matériau entre le M-FM et le M-N-M. Dans ce cas, un matériau très résistif faisant office de barrière tunnel et ayant peu d'influence sur le courant polarisé en spin est souvent utilisé afin d'avoir des renversements similaires dans les deux zones (côté M-FM et côté M-N-M). Ce matériau est en général un oxyde, par exemple un oxyde amorphe comme AlO_x dans l'hétérostructure (CoFe/ AlO_x /AlGaAs/GaAs) [21], ou un oxyde cristallin comme MgO dans le système (CoFe/MgO/AlGaAs/GaAs) [22]. Dans le cas d'un semi-conducteur, la barrière tunnel peut

aussi être réalisée en choisissant un M-FM formant un contact Schottky à l'interface M-FM/semiconducteur. Les électrons polarisés en spin sont alors injectés directement à travers la barrière de Schottky, ce qui permet de s'affranchir du dépôt de l'oxyde à l'interface.

En 2001, Zhu *et al.* ont été les premiers à mettre en évidence le phénomène d'injection d'électrons polarisés en spin et une détection optique dans une diode de type Fe/InGaAs/GaAs [23]. La figure 1.6 illustre un schéma d'une spin-LED, dont le principe est le suivant : les électrons polarisés en spin sont injectés dans le semiconducteur et la recombinaison a lieu dans le puits quantique i-GaAs, émettant ainsi une lumière polarisée circulairement. Les effets de confinement dans le puits de GaAs, provoquent une levée de dégénérescence des trous lourds et des trous légers dans la bande de valence, ce qui permet, en sélectionnant les recombinaisons vers les trous lourds, de mesurer une polarisation circulaire de la lumière égale à la polarisation en spin d'un courant injecté dans le semiconducteur. Dans ce cas, une polarisation circulaire de la lumière de 2% est détectée à température ambiante, sans avoir besoin d'une barrière d'oxyde. C'est donc un transport tunnel à travers une barrière Schottky à l'interface Fe/GaAs qui a lieu, et ceci confirme la possibilité d'injection directe d'électrons polarisés en spin dans un semiconducteur.

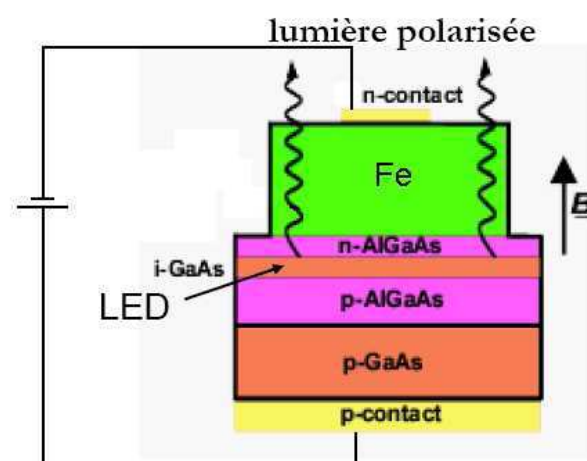


FIGURE 1.6 Structure d'une spin-LED Fe/n-(Al,Ga)As/i-GaAs/p-(Al,Ga)As.

Hanbicki *et al.* ont mesuré, avec une méthode similaire une polarisation 32% à 4,5 K en utilisant un système Fe/AlGaAs/GaAs [24]. Adelman *et al.* ont trouvé une polarisation en spin de 6% pour le même système à température ambiante [25]. Cette méthode d'injection à travers la barrière Schottky, n'est efficace que lorsque l'interface entre matériau ferromagnétique et semiconducteur est bien contrôlée (sans formation d'alliages), en plus il

faut avoir un taux de dopage fort dans la région proche de l'interface du côté du semiconducteur, dans le but d'obtenir une zone de déplétion de quelques nanomètres, qui soit la barrière tunnel.

La méthode d'injection à travers une barrière d'oxyde a permis à Motsnyi *et al.* [21] et à Jiang *et al.* [22] de détecter des polarisations du courant injecté dans GaAs, de 9% à 80 K et de 32% à 290 K respectivement. D'autres techniques sont aussi utilisées pour l'injection/détection de spin dans les semiconducteurs telles que l'imagerie Kerr, utilisée par Crooker *et al.* [26] et par Stephens *et al.* [27] pour montrer l'accumulation de spin dans des structures latérales semiconductrices Fe/AlGaAs et MnAs/n-GaAs respectivement, ou aussi le transport par électrons chauds, utilisé par Appelbaum *et al.* [28], Huang *et al.* [29] ainsi que Li *et al.* [30] pour injecter et détecter un courant polarisé en spin dans Si.

1.4. Hétérostructures pour injection dans les semiconducteurs du groupe IV

L'injection de spin dans les semiconducteurs du groupe IV, présente un avantage important, du fait que ces semiconducteurs (Si et Ge) sont bien étudiés et sont aussi utilisés comme matériaux de base de l'électronique actuelle. Pour pouvoir injecter des électrons polarisés en spin dans des semiconducteurs du groupe IV (Ge ou Si) deux approches ont été étudiées.

La première est l'utilisation de semiconducteurs ferromagnétiques dilués (DMS pour « Diluted Magnetic Semiconductor ») comme polariseur de spin, le DMS est alors un semiconducteur dans lequel est incorporée une quantité diluée d'éléments magnétiques, afin de conserver la structure cristalline dans le semiconducteur, et de lui donner la propriété ferromagnétique. Des études ont été réalisées sur plusieurs semiconducteurs [31,32,33] dont les semiconducteurs du groupe IV (Si et Ge) [34,35,36,37]. Généralement, les DMS cités dans la littérature présentent une température de Curie relativement basse ($T_C < 200$ K). La température de Curie, est la température de passage d'un ordre ferromagnétique (les spins peuvent être alignés) à un ordre paramagnétique (les spins sont en désordre à champ nul), ce passage étant le résultat d'une compétition entre l'énergie d'échange (énergie qui tend à aligner les spins suivant une certaine direction) et l'agitation thermique. Les DMS présentent aussi, une faible concentration d'éléments magnétiques à cause de leur faible solubilité dans la matrice du semiconducteur. Le dépassement de la limite de solubilité, génère la formation d'agrégats ou de précipités (magnétiques ou non), ce qui limite leur incorporation dans des dispositifs pour l'injection de spin.

La deuxième méthode est l'utilisation d'hétérostructures métal ferromagnétique sur semiconducteur. Cette méthode introduite ci-dessus (paragraphe I.1.3), consiste à injecter des électrons polarisés en spin à partir d'un métal ferromagnétique. Outre l'obstacle de l'injection/détection du spin, un deuxième problème consiste à former un ferromagnétique (F-M) sur un semiconducteur, sans perdre les propriétés ferromagnétiques semiconductrices à l'interface entre les deux matériaux. Fe/GaAs [38,39] est une des quelques seules hétérostructures qui ne présente pas de réactions aux interfaces. Dans le cas de Si et Ge, la plupart des métaux de transitions ferromagnétiques (Fe, Co, Ni), vont former des siliciures ou germaniures à l'interface.

L'étude de l'injection de spin dans le Si, [40,41] a mis en évidence une injection d'électrons polarisés en spin du Fe dans une structure de Si, avec une faible polarisation, principalement à cause de l'utilisation d'un oxyde amorphe (AlO_x) à l'interface. Dans le cas d'injection dans le Ge, Shen *et al.* [42] ont, de leur côté, obtenu un transport de spin entre le Ni et le Ge, avec une faible efficacité d'injection. L'objectif de ce travail de thèse étant d'étudier la formation de germaniures à propriétés magnétiques, il nous faut maîtriser l'élaboration de ces films et comprendre les mécanismes sous jacents mis en jeu dans leur formation.

L'élaboration de germaniures (ou de siliciures) par des réactions entre un métal et le Germanium (ou le Silicium), représente un exemple de "diffusion réactive". Deux phénomènes essentiels entrent en jeu dans la diffusion réactive: la diffusion des éléments à travers la phase qui se forme, et la réaction entre les éléments à l'interface. Il est à noter que plusieurs autres mécanismes ont un rôle sur la diffusion réactive (par exemple l'effet des contraintes, des défauts...). Nous présenterons, par la suite, ces deux principaux phénomènes dont la compréhension fine est nécessaire pour notre étude.

2) La diffusion

2.1. Mécanismes de diffusion

La diffusion représente un processus thermiquement activé correspondant à la migration des particules (atomes, ions, électrons libres...) à l'intérieur d'un système [43,44]. Le déplacement effectif de ces particules est engendré par un gradient de potentiel, qui peut être d'origine thermique (gradient de température), mécanique (gradient de contraintes), électrique (champ électrique), ou chimique (gradient de potentiel chimique). Ce gradient représente la force motrice de la diffusion [45].

Dans un réseau cristallin, le mouvement des atomes est devenu possible par l'existence de défauts ponctuels (lacunes, sites interstitiels) ou étendus (dislocations, joints de grains). Les principaux mécanismes de migration des atomes dans un cristal sont les suivants (figure 1.7) :

- Mécanisme lacunaire direct : dans un matériau, les lacunes correspondent à des sites substitutionnels non occupés par des atomes, ces sites vacants permettent la migration d'atomes plus au moins rapide selon leur concentration et la nature de l'atome qui se déplace.
- Mécanisme interstitiel direct : l'atome se déplace en sautant d'un site interstitiel à un autre. Ce mécanisme de diffusion assure une migration très rapide des atomes puisqu'il n'est pas limité par un nombre de défauts utilisables, et il concerne surtout les éléments de petite taille qui se dissolvent en position interstitielle (H, C, N dans Si par exemple).

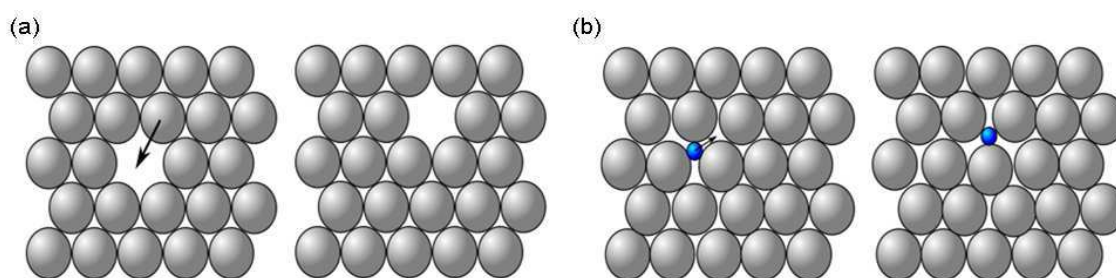


FIGURE 1.7 Principaux mécanisme de diffusion : (a) mécanisme lacunaire direct (b) mécanisme interstitiel direct.

2.2. Lois de diffusion

2.2.1. Loi de Fick

Adolf Fick, en 1855 [46], fut le premier à proposer des lois phénoménologiques, pour décrire la diffusion (en s'inspirant de la loi de Fourier pour la chaleur), ces lois étant démontrées par la suite par Albert Einstein en 1905 avec ses travaux sur la loi stochastique, et vérifiées expérimentalement en 1908 par Jean Perrin.

En se basant sur l'hypothèse que le flux de matière par unité de surface et de temps est proportionnel au gradient de la concentration ($\partial C/\partial x$), Fick introduisit sa première loi :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.3)$$

où J représente le flux atomique en $\text{at.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, D le coefficient de diffusion en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$, C la concentration en at.cm^{-3} et x la position en cm.

En considérant un flux dépendant du temps t en s (régime non permanent), une équation décrivant la conservation de la matière diffusante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (1.4)$$

En prenant en compte les équations (1.3) et (1.4) avec un coefficient de diffusion D indépendant de la concentration C (D homogène et isotrope), on obtient l'équation de diffusion appelée aussi deuxième équation de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.5)$$

L'équation (1.5) est une équation aux dérivées partielles du second ordre, pour la résoudre, on doit déterminer les conditions initiales et les conditions aux limites, ainsi que le coefficient de diffusion D . Dans l'expérience, cette équation est correcte pour décrire la diffusion dans le cas d'une solution solide (matrice + impureté) idéale ou bien pour une solution solide très diluée. Le phénomène de diffusion étant un phénomène thermiquement activé, lorsque ce phénomène a lieu sur un même domaine de température T (en K), et suivant un seul mécanisme, le coefficient de diffusion D suit une loi dite loi d'Arrhénus :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1.6)$$

où D_0 est le facteur pré-exponentiel en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$, E_a l'énergie d'activation de la diffusion en eV (ou en J) et k_B la constante de Boltzmann qui est égale à $8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$ ($1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$).

2.2.2. Loi de Nernst-Einstein

Basée seulement sur la relation entre le flux d'atomes et le gradient de concentration, la loi de Fick ne tient pas compte d'autres phénomènes qui peuvent agir sur la diffusion, notamment quand une force extérieure est appliquée sur les atomes en mouvement. Darken *et al.* avaient mis en évidence cette limitation [47], en réalisant une expérience sur un couple de diffusion FeC/FeCSi avec la même concentration de carbone des deux cotés. La loi de Fick ne prévoit aucun déplacement des atomes de carbone puisque le gradient de concentration est nul pour

cette espèce chimique. Mais après recuit, un appauvrissement de la concentration en carbone du côté de FeCSi au profit de FeC, fut observé. La figure 1.9 illustre cette expérience, qui peut être expliquée par le fait que le silicium augmente l'activité thermodynamique du carbone qui se déplace donc vers la région pauvre en silicium.

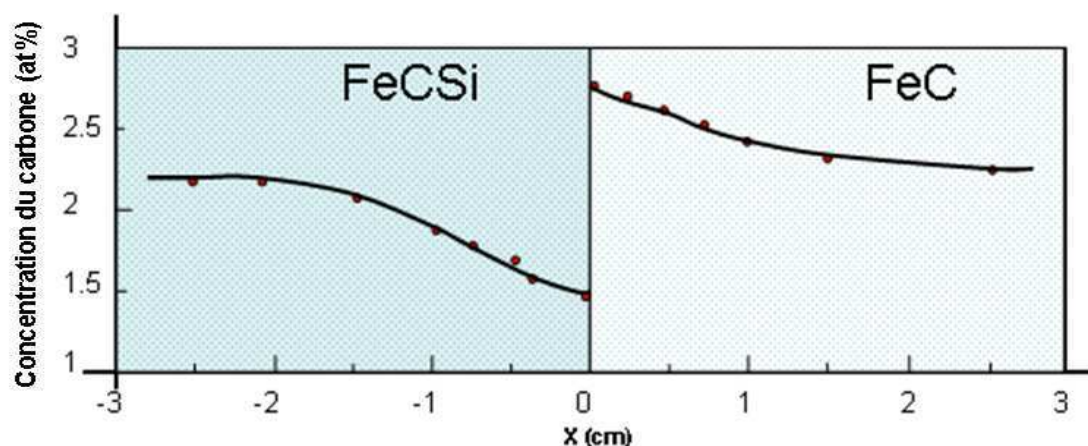


FIGURE 1.8 Expérience de Darken : redistribution du carbone dans un couple de diffusion FeC/FeCSi après un recuit à 1050°C pendant 13 jours.

Pour décrire le mouvement des atomes dans un couple de diffusion, il est nécessaire de prendre en compte le gradient de potentiel chimique de l'élément diffusant dans les deux phases du couple, or ici, le potentiel chimique de C dans FeSi est supérieur à celui dans Fe (car le potentiel chimique étant proportionnel à l'activité thermodynamique).

La vitesse de déplacement de l'espèce diffusante v en $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ soumise à une force est décrite par Nernst-Einstein comme :

$$v = \frac{DF}{k_B T} \quad (1.7)$$

où F est la force agissant sur l'espèce diffusante (en 10^2 N). Le flux d'une espèce diffusante est ainsi défini comme $J = vXN$ où X la fraction atomique du soluté (sans unité) et N est la densité atomique (en $\text{at}\cdot\text{cm}^{-3}$). En utilisant le gradient de potentiel chimique comme unique force ($F = d\mu/dx$) on obtient l'équation de Nernst-Einstein à une dimension :

$$J = -XN \frac{D}{k_B T} \frac{\partial \mu}{\partial x} \quad (1.8)$$

où $\frac{\partial \mu}{\partial x}$ est le gradient de potentiel chimique de l'espèce dans la phase (en $\text{eV}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Le potentiel chimique peut s'écrire sous la forme :

$$\mu = k_B T \ln(a) = k_B T \ln(\gamma X) \quad (1.9)$$

où a est l'activité thermodynamique de l'espèce (sans unité) et γ le coefficient d'activité thermodynamique (sans unité). L'équation de Nernst-Einstein peut avoir ainsi la forme suivante :

$$J = -XND \left(\frac{d\gamma}{dX} \frac{1}{\gamma} + \frac{dX}{dx} \frac{1}{X} \right) \quad (1.10)$$

ou aussi en prenant $C = NX$:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \left(1 + \frac{d\gamma}{dC} \frac{C}{\gamma} \right) \quad (1.11)$$

Dans le cas d'une solution infiniment diluée, comme dans le cas d'une solution idéale, on peut considérer que $\gamma = 1$, on retrouve alors la loi de Fick (équation (1.3)). Dans les autres cas, pour lesquels $\gamma < 1$ et $\gamma = f(C)$, le potentiel chimique de l'impureté dans la solution est plus difficile à déterminer. Pour prendre en compte l'écart à l'idéalité des solutions quelconques, on préfère ajouter un terme de transport (effet d'une contrainte, d'un champ électrique) à l'équation de Fick plutôt que d'utiliser directement le gradient de potentiel chimique. On écrit alors :

$$J = -D \frac{dC}{dx} + \frac{D}{k_B T} FC \quad (1.12)$$

où F est une force motrice supplémentaire (pression, champ électrique...) agissant sur l'impureté (en eV.cm⁻¹).

2.2.3. Cas d'un semiconducteur

Dans le cas des semiconducteurs comme le Ge, il existe des défauts ponctuels sous différents états de charge, un défaut ponctuel peut alors repousser un dopant (A) s'ils ont le même signe de charge, ou l'attirer s'ils ont des signes de charge opposés. La concentration des défauts chargés dépend du niveau de Fermi alors que celle des défauts non chargés en est indépendante. En prenant C^{j-} et C^{j+} comme étant les concentrations d'un défaut ponctuel donné chargé respectivement j fois (-) et j fois (+) lorsque le dopage dépasse n_i la

concentration des porteurs intrinsèques, avec C_i^{j-} et C_i^{j+} les concentrations de ce défaut sous les mêmes configurations de charge lorsque le dopage est inférieur à n_i , on a :

$$\frac{C^{j-}}{C_i^{j-}} = \left(\frac{n}{n_i}\right)^j, \quad \frac{C^{j+}}{C_i^{j+}} = \left(\frac{p}{n_i}\right)^j \quad (1.13)$$

où n et p sont les concentrations des porteurs libres : électrons et trous ($np = n_i^2$). La diffusion du dopant dépend ainsi, de la concentration des dopants ionisés, et le gradient de cette concentration implique un champ électrique interne qui rajoute une composante à la diffusion. Par exemple, l'équation de diffusion pour un dopant de type N devient alors :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = C_A D_{eff}^A \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\ln \left(C_A \frac{n}{n_i} \right) \right) \quad (1.14)$$

où C_A est la concentration du dopant A , et D_{eff}^A est son coefficient de diffusion effectif prenant en compte les différents états de charge du défaut utilisé pour diffuser. Pour un dopant de type N , ce coefficient peut s'écrire :

$$D_{eff}^A = \sum_{j=0} D_{A^+X^j} \left(\frac{n}{n_i}\right)^j \quad (1.15)$$

où $D_{A^+X^j}$ est le coefficient de diffusion du dopant ionisé (A^+) lorsque $n < n_i$, utilisant pour se déplacer le défaut X ayant une charge j .

2.3. Solutions de la deuxième équation de Fick

La solution de l'équation (1.5), dont l'expression analytique dépend des conditions aux limites du système étudié, donne la forme des profils de concentration $C(x,t)$. Les principales solutions seront décrites selon les cas :

2.3.1. Cas d'un milieu infini et d'une source instantanée en volume

Si la quantité de matière disponible en volume est limitée et si elle est consommée dans un temps court par rapport au temps de diffusion, on a les conditions initiales suivantes : à $t = 0$

et $x \geq 0$: $C(x,0) = M \delta(x)$ où δ est la distribution de Dirac, et $M = \int_{-\infty}^{+\infty} M \delta(x) dx$ est la quantité

de matière par unité de surface (en at.cm^{-2}). Le profil de concentration a la forme d'une gaussienne [48] :

$$C(x,t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) \quad (1.16)$$

La source se trouve, dans ce cas, dans le plan $x = 0$. La quantité $L = 2\sqrt{Dt}$ est une longueur caractéristique de diffusion (en cm), pour laquelle la concentration décroît de $1/e$, et est utilisée fréquemment dans les problèmes de diffusion [49].

2.3.2. Cas d'un milieu semi-infini et d'une source superficielle instantanée

Si la quantité de matière limitée est en surface, on a les mêmes conditions initiales que le cas précédent (paragraphe I.2.3.1), avec $0 < x < \infty$.

L'équation de Fick a dans ce cas une solution de forme $1/2$ gaussienne :

$$C(x,t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) \quad (1.17)$$

2.3.3. Cas d'un milieu semi-infini et d'une source superficielle constante

Si la concentration en soluté est constante à la surface du solide semi-infini, on peut définir les conditions suivantes : à $t = 0$ et $x > 0$: $C(x,0) = C_0$ et $\forall x > 0$ avec $x = 0$: $C(0,t) = C_s = \frac{C_0}{2}$

L'équation de Fick admet alors comme solution :

$$C(x,t) = C_s \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (1.18)$$

avec $\operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z)$ et erf représente la fonction erreur ou l'intégrale de Gauss : $\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-u^2) du$.

2.3.4. Cas d'un polycristal

La diffusion dans les polycristaux fut l'objet de nombreux travaux [50,51,52]. Le modèle de Fisher [53] décrit la diffusion d'une impureté dans un polycristal à partir d'une source de diffusion localisée sur la surface du polycristal. Ce modèle considère une géométrie à deux dimensions, comprenant un joint de grains perpendiculaire à la surface, dont le coefficient de

diffusion est D_j , dans un milieu représentant le volume des grains et dont le coefficient de diffusion est D_v . Les atomes provenant initialement de la source en surface ont la possibilité de diffuser soit directement en volume, soit plus rapidement dans les joints de grains. Les atomes qui diffusent par les joints de grains peuvent aussi diffuser en volume dans les grains en quittant les joints de grains. La figure 1.8 illustre alors, le profil d'isoconcentration autour d'un joint de grains dans le cas d'une source de soluté surfacique. La taille latérale des grains d est supposée constante, ainsi que celle des joints de grains δ (0,5 nm généralement).

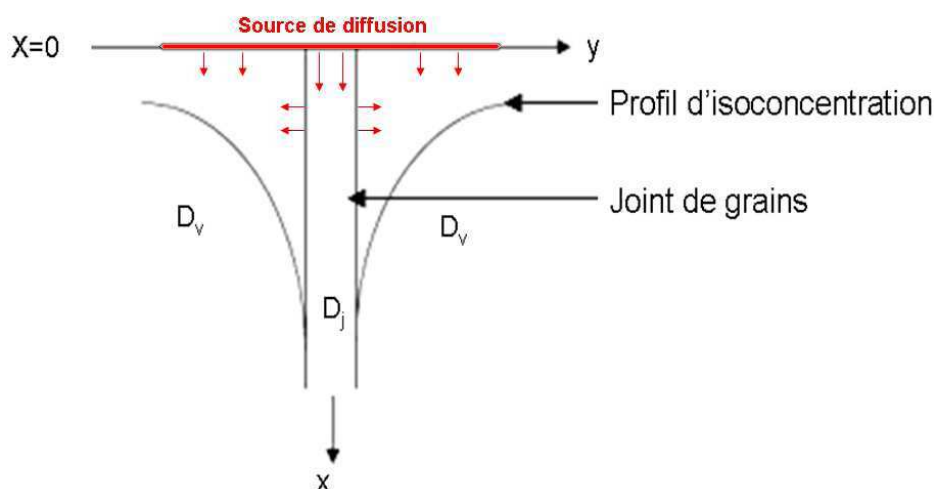


FIGURE 1.9 Un joint de grains entouré par un profil d'isoconcentration dans les grains selon le modèle de Fisher.

Comme l'indique la figure 1.8, un champ de diffusion apparaît autour du joint de grains et selon la longueur de diffusion en volume, plusieurs approximations sont envisageables. Ainsi trois régimes de diffusion ont été introduits par Harrison [54] :

Régime A : dans ce régime, selon Harrison, nous avons la condition $\sqrt{D_v t} \geq d/0,8$. La pénétration volumique est très supérieure à la taille des grains. Le front de diffusion est unidimensionnel et en utilisant les solutions de l'équation de Fick 1D (équations 1.17 ou 1.18) on peut mesurer un coefficient de diffusion effectif D_{eff} donné par l'équation de Hart :

$$D_{\text{eff}} = (1 - f)D_v + fD_j \quad (1.19)$$

où f est la fraction volumique de sites cristallins situés dans les joints ($f = \frac{g\delta}{d}$ où g est un facteur qui dépend de la forme des grains, et qui est égal à 1 pour des joints parallèles).

Régime B : dans ce régime, la diffusion a lieu simultanément dans les joints et en volume à partir de la source surfacique. De plus, les atomes diffusent aussi latéralement depuis les joints vers le volume. Les limites du régime B sont définies telles que : $s\delta \ll \sqrt{D_v t} \ll d$ où s est le coefficient de ségrégation de l'espèce diffusante aux joints de grains. Les solutions du modèle de Fisher [53] permettent de déterminer le coefficient de diffusion dans les joints de grains connaissant le coefficient de diffusion dans les grains.

Le triple produit $s\delta D_j$ peut être écrit dans le cas d'une source instantanée en surface :

$$s\delta D_j = 1,308 \sqrt{\frac{D_v}{t}} \left(-\frac{d\bar{C}}{dx^{6/5}} \right)^{-5/3} \quad (1.20)$$

Ce triple produit devient, dans le cas d'une source constante en surface :

$$s\delta D_j = 1,322 \sqrt{\frac{D_v}{t}} \left(-\frac{d\bar{C}}{dx^{6/5}} \right)^{-5/3} \quad (1.21)$$

où \bar{C} est la concentration moyenne par couche selon le cas de la source (instantanée ou constante).

Régime C : pour un budget thermique faible, la pénétration volumique devient très inférieure à celle dans les joints de grains. Dans ce cas, on est dans un matériau quasiment homogène de type « joints de grains », et on peut à nouveau utiliser les solutions unidimensionnelles de l'équation de Fick (équations 1.17 ou 1.18) pour déterminer directement le coefficient de diffusion intergranulaire.

3) Formation de phases en films minces par réaction à l'état solide

Pour former une phase par réaction à l'état solide entre deux films minces, certains phénomènes entrent en jeu [55] : ces phénomènes peuvent rentrer principalement dans deux étapes, la germination et la croissance. Le gain d'énergie libre associé à la formation des phases constitue la force motrice de cette réaction, pour cela nous présentons dans cette partie

quelques équations correspondant aux phénomènes mis en jeu, ainsi qu'une description de chacun d'eux.

3.1. Germination

La germination, comme son nom l'indique, correspond à la création de germes avant l'étape de croissance. Elle constitue l'étape initiale de la formation d'une phase, et est associée à un gain énergétique (du système total). Pour avoir germination, le gain d'énergie associé à la formation de la phase en question, doit être supérieur ou égal à l'énergie de l'interface supplémentaire créée entre le germe et la matrice. La germination représente une étape importante lors de la formation des phases, particulièrement en films minces [56]. Pour la germination en volume, l'enthalpie libre correspondant à la formation d'un germe sphérique de rayon r peut être décrite par :

$$\Delta G(r) = -ar^3 \Delta G_f + br^2 \Delta \sigma \quad (1.22)$$

où a et b sont des facteurs géométriques liés à la forme du germe, ΔG_f l'énergie associée à la formation du composé et $\Delta \sigma$ l'énergie d'interface.

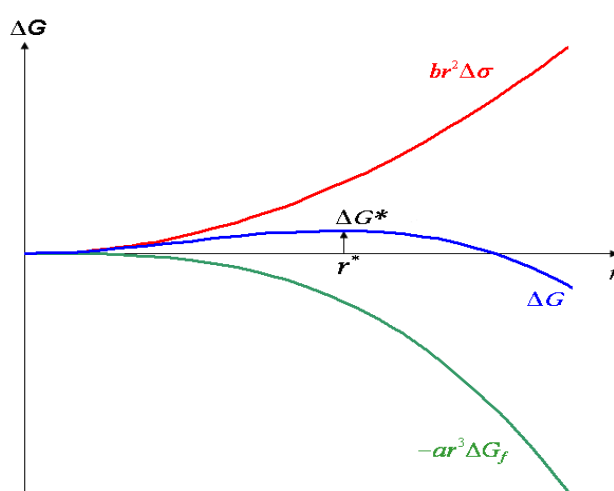


FIGURE 1.10 Evolution de l'énergie libre du système en fonction du rayon du germe.

La figure 1.10 représente la variation de l'enthalpie libre du système en fonction du rayon du germe. ΔG^* est la barrière de germination correspondant au rayon critique r^* . Une fois que le germe a dépassé son rayon critique, sa croissance commence. Les signes des deux termes dans l'équation (1.22), illustrent ainsi clairement les « gains » et « pertes » d'énergies correspondant aux deux contributions. Avant d'atteindre sa taille critique ($r < r^*$), le gain

d'énergie volumique n'est pas assez élevé par rapport au coût énergétique des interfaces, le germe est alors souvent qualifié d'agrégat "hors équilibre" et non de germe "d'équilibre" [57], car dans ce cas, la taille de l'agrégat peut diminuer et l'agrégat peut même disparaître.

Dans le cas de la réaction d'un film mince α avec un substrat semi-infini β , si on considère que les énergies des interfaces des différents composés sont du même ordre de grandeur, le gain d'énergie dépend principalement des phases créées, et des phases consommées (présentes avant la germination des nouvelles phases). Ceci est illustré par la figure 1.11 qui présente les courbes d'énergies volumiques de plusieurs phases à température T donnée. D'après la figure 1.11, lorsque les phases α et β sont en contact, les formations des phases γ ou δ sont respectivement associées aux gains d'énergie ΔG_1 ou ΔG_2 . Une nouvelle phase (γ ou δ) peut germer d'autant plus facilement que le gain d'énergie associé (ΔG_1 ou ΔG_2) est grand. Cependant, dans le cas où γ est la première phase à germer (diffusion réactive), une fois γ en contact avec β , le gain d'énergie associé à la formation de δ , à l'interface entre γ et β , n'est plus égal qu'à $\Delta G_2' < \Delta G_2$. On a alors une diminution du gain d'énergie associée à la germination de la phase δ , la germination est donc plus difficile.

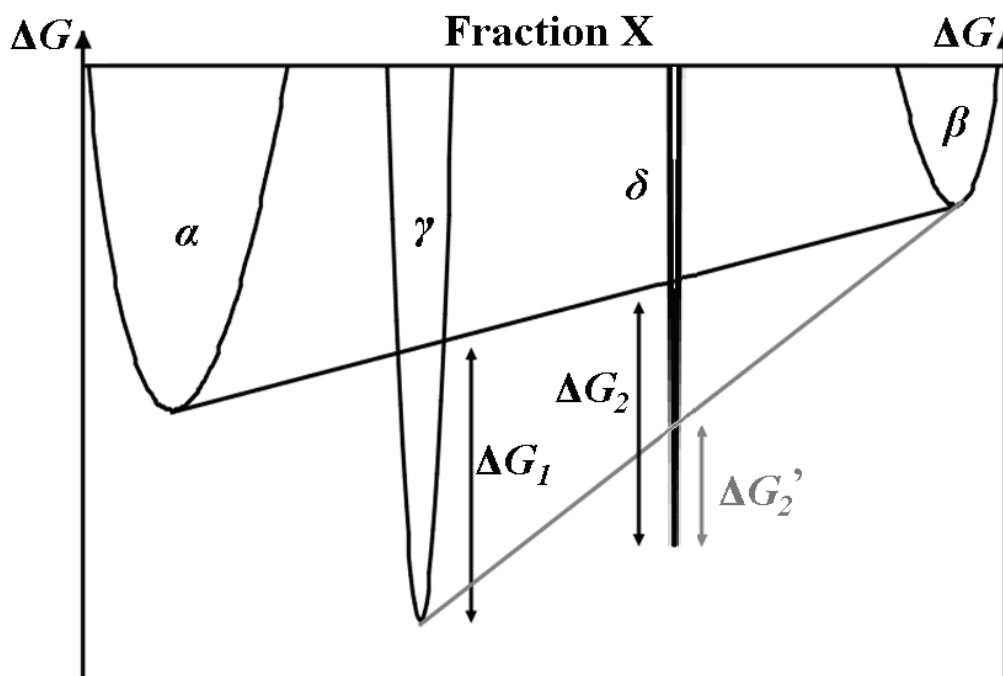


FIGURE 1.11 Courbes d'enthalpie des phases α , β , γ et δ . A l'interface entre les phases α et β , les gains d'énergie associés à la formation des phases γ et δ sont égaux à ΔG_1 et ΔG_2 successivement. Après formation de γ , le gain d'énergie associé à la formation de δ à l'interface entre γ et β est égal à $\Delta G_2'$.

3.2. Croissance linéaire-parabolique

Dans le cas de la réaction de films minces, la germination des phases a généralement lieu à l'interface des phases préexistantes. Après avoir germés, les germes peuvent croître latéralement le long de l'interface (ou croissance dite parallèle) jusqu'à coalescer pour former une couche fine continue [58]. Une fois cette couche formée, la croissance de la phase peut continuer grâce à la diffusion d'au moins un réactif au travers de la phase formée et à la réaction à l'interface, réalisant ainsi une croissance dite normale. Lors de la croissance normale d'une phase, deux régimes de croissance sont généralement observés : i) un régime linéaire, le volume de la phase augmente linéairement avec le temps, et ii) un régime parabolique, le volume de la phase augmente en racine carrée du temps. Cette transition de régime peut être expliquée grâce à un modèle du type « Gas et d'Heurle » [59] ou « Deal et Grove » [60].

D'après le modèle de Deal et Grove, la croissance de la phase formée perpendiculairement à la surface se fait par deux processus, la diffusion d'au moins un élément à travers la couche et la réaction à l'autre interface. C'est le processus le plus lent qui limitera la cinétique de croissance, et permettra de la définir. Au départ, la croissance est limitée par la réaction entre A et B avec une épaisseur de la phase en croissance linéaire avec le temps. Tandis que l'épaisseur augmente, la distance que les atomes A et B doivent parcourir avant d'atteindre l'interface de la réaction, devient moins négligeable. La croissance de la phase n'est plus limitée par la réaction, mais par le flux d'atomes à travers la phase en croissance. L'épaisseur de la phase suit dans ce cas, une loi en racine carrée du temps, ce phénomène étant limité par la diffusion. C'est la croissance « linéaire-parabolique ».

Cette loi a été introduite par Evans [61] en 1924 et observée par Deal et Grove [60] en 1965 dans le cas de l'oxydation du silicium. Elle prend en compte les deux phénomènes qui régissent la croissance : la diffusion et la réaction aux interfaces.

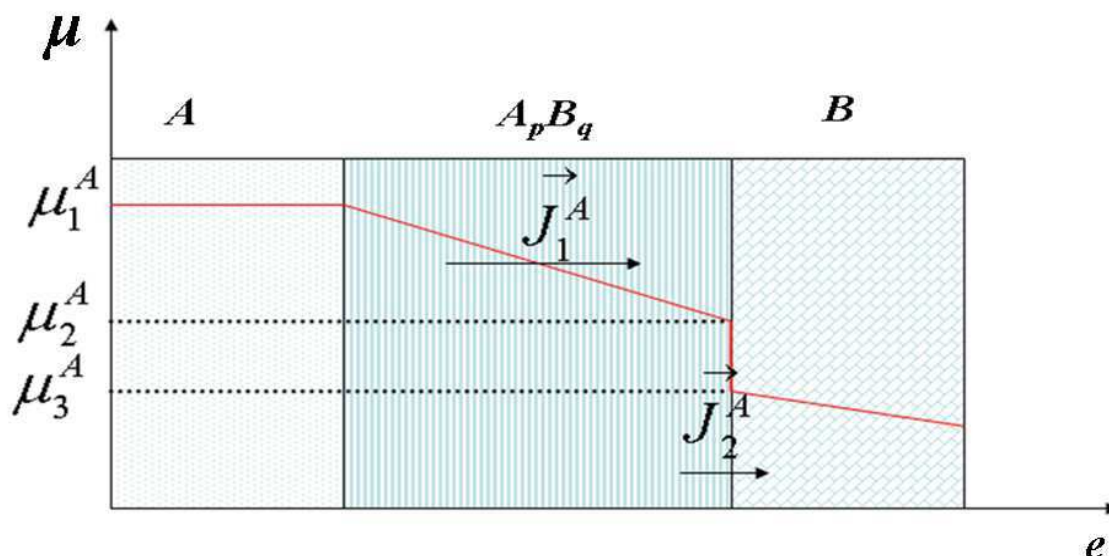


FIGURE 1.12 Evolution du potentiel chimique de A en fonction de la distance e dans un couple de diffusion A/B . J_1^A et J_2^A sont les flux de A dans $A_p B_q$ et à l'interface $A_p B_q/B$.

Dans ce modèle, supposons que, dans un couple de diffusion A/B dans lequel la phase $A_p B_q$ est en équilibre entre A et B , A est l'unique espèce mobile. La variation du potentiel chimique de A dans les différentes phases en fonction de l'épaisseur e est représentée sur la figure 1.12. Considérant que la croissance ne se fait que dans la direction perpendiculaire à la surface, le flux de A dans cette phase $A_p B_q$ s'écrit d'après (1.8) :

$$J_1^A = -X_A N \frac{D_A}{k_B T} \frac{(\mu_2^A - \mu_1^A)}{e} \quad (1.23)$$

où X_A est la fraction atomique de A , N le nombre total d'atomes par unité de volume dans la phase et D_A le coefficient de diffusion de A dans la phase $A_p B_q$.

Le flux d'atomes de A à travers l'interface $A_p B_q/B$ s'écrit :

$$J_2^A = -X_A N v_A \frac{(\mu_3^A - \mu_2^A)}{k_B T} \quad (1.24)$$

où v_A est la vitesse de réaction à l'interface. Sous régime permanent, les flux J_1^A et J_2^A sont égaux, nous pouvons donc comparer les équations de flux et exprimer μ_2^A en fonction de μ_1^A et μ_3^A :

$$\mu_2^A = \frac{(v_A e \mu_3^A + D_A \mu_1^A)}{D_A + v_A e} \quad (1.25)$$

En prenant en compte (1.24) et (1.25), nous obtenons l'expression du flux en fonction de μ_1^A et μ_3^A suivant la relation suivante (1.26) :

$$J^A = -\frac{X_A N}{k_B T} \frac{v_A D_A}{D_A + v_A e} (\mu_3^A - \mu_1^A) \quad (1.26)$$

en outre, l'augmentation de l'épaisseur de la phase $A_p B_q$ est proportionnelle au flux :

$$J^A = \frac{1}{\Omega} \frac{de}{dt} = -\frac{X_A N}{k_B T} \frac{v_A D_A}{D_A + v_A e} (\mu_3^A - \mu_1^A) \quad (1.27)$$

où t est le temps et Ω le volume atomique (en $\text{cm}^3 \cdot \text{at}^{-1}$).

En supposant qu'à $t = 0$, l'épaisseur de la phase est nulle ($e = 0$), et en intégrant (1.27), nous aurons :

$$\int_0^e (D_A + v_A e) de = \int_0^t -\frac{\Omega X_A N D_A v_A}{k_B T} (\mu_3^A - \mu_1^A) dt \quad (1.28)$$

ce qui en résulte cette expression :

$$\frac{e^2}{2} + \frac{D_A e}{v_A} = -\frac{\Omega X_A N D_A v_A}{k_B T} (\mu_3^A - \mu_1^A) t \quad (1.29)$$

lorsque l'épaisseur e est très faible on a $\frac{e^2}{2} \ll \frac{D_A e}{v_A}$ et (1.29) nous donne :

$$e = -\frac{\Omega X_A N v_A}{k_B T} (\mu_3^A - \mu_1^A) t = K_r t \quad (1.30)$$

ainsi nous avons une croissance linéaire : aux faibles épaisseurs (début de formation), c'est la réaction qui limite la formation du composé, avec K_r la constante de réaction associée (en $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$).

Par contre, pour de grandes épaisseurs, $\frac{e^2}{2} \gg \frac{D_A e}{v_A}$ l'expression de l'épaisseur devient :

$$e^2 = -\frac{2\Omega X_A ND_A}{K_B T} (\mu_3^A - \mu_1^A) t = K_d t \quad (1.31)$$

dans ce cas l'épaisseur a une variation en racine carré du temps, et c'est la diffusion qui limite la formation de la phase, avec K_d la constante de réaction associée (en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). La croissance est parabolique, et on a donc deux régimes de croissance différents pour les petites et grandes épaisseurs. Le passage d'un régime au suivant est progressif, mais on peut définir une épaisseur caractéristique ($e_{1/2}$ en cm) pour la transition de régime de croissance :

$$e_{1/2} = \frac{K_d}{K_r} \quad (1.32)$$

Nemouchi *et al.* [62,63] ont montré que la formation de certains germaniures et siliciures de nickel peut suivre principalement la loi linéaire parabolique. D'Heurle *et al.* [64] suggèrent que l'application de la loi linéaire-parabolique peut être généralisée et notamment à la formation des germaniures et siliciures métalliques, les germaniures de manganèse font donc partie de cette généralisation. Cependant, cette loi est considérée comme interprétation macroscopique ne prenant pas en compte la germination des phases, et n'est pas si certaine à l'échelle atomique. Des récents travaux [65,66] montrent par exemple, que la croissance linéaire de la phase correspond au processus de germination de la phase localement dans un environnement dont la composition est proche de sa stœchiométrie.

Le processus de germination n'est pas pris en compte dans le modèle de Deal et Grove. Dans ce modèle, toutes les phases sont présentes au départ, et on prend en compte les différences de vitesses de croissance des différentes phases en présence pour expliquer l'existence de certaines et la disparition d'autres. Par exemple, dans certains cas (notamment dans le cas de films épais), plusieurs phases peuvent croître simultanément. Les réactions, les flux de diffusion et les vitesses de croissance dépendent des caractéristiques de toutes les phases présentes. La figure 1.13 illustre le cas d'un système de deux phases (A_2B et AB) coexistants à un temps donné entre A et B et dans lesquelles A est la seule espèce mobile. On a alors, J_1 et J_2 les flux de A à travers A_2B et AB , et $L_1(t)$ et $L_2(t)$ les épaisseurs des phases A_2B et AB respectivement.

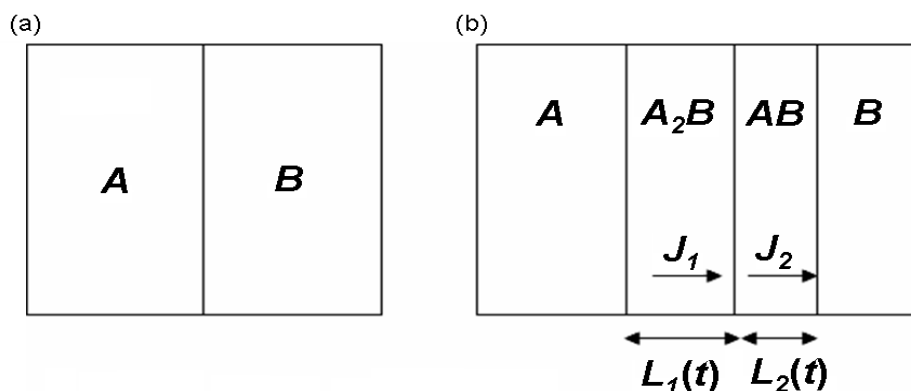
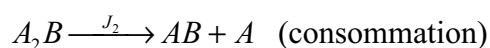


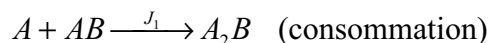
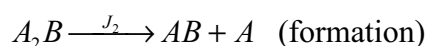
FIGURE 1.13 Schéma (a) d'une réaction à l'état solide entre deux éléments A et B avec une seule interface, donnant lieu à (b) une croissance simultanée de deux phases A_2B et AB avec trois interfaces.

La croissance de A_2B se produit à l'interface A_2B/AB par la réaction $A+B \rightarrow A_2B$ tandis que la croissance de AB se produit aux deux interfaces A_2B/AB et AB/B . La réaction $A_2B \rightarrow AB+A$ à la première interface, donne des atomes libres A qui traversent AB pour donner une réaction $A+B \rightarrow AB$ à l'interface AB/B . Les vitesses de ces trois réactions sont liées aux flux J_1 et J_2 .

L'évolution de l'épaisseur $L_1(t)$ de A_2B est régie par :



L'évolution de l'épaisseur $L_2(t)$ de AB est régie par :



On trouve ainsi pour la croissance de A_2B et AB successivement:

$$\frac{dL_1}{dt} \propto J_1 - J_2 \quad \text{et} \quad \frac{dL_2}{dt} \propto 2J_2 - J_1 \quad (1.33)$$

Ces équations montrent le couplage existant entre les vitesses de croissance des différentes phases. Les flux J_1 et J_2 sont contrôlés par plusieurs processus (réaction aux interfaces ou diffusion), on peut ainsi imaginer la complexité de la croissance dans le cas de formations simultanées.

3.3. Formation séquentielle des phases

Le résultat de la réaction entre un film de taille finie et un substrat semi-infini peut être différent en fonction de l'épaisseur du film et de la nature des couches. Notamment, pour certains systèmes binaires, les phases peuvent apparaître les unes après les autres (formation dite séquentielle) dans le cas de films minces (< 100 nm pour les siliciures), ou apparaître en même temps (formation dite simultanée) dans le cas de films plus épais. Le phénomène de la croissance séquentielle a été évoqué par Gösele *et al.* [67] ainsi que d'Heurle *et al.* [68]. En utilisant le même modèle que précédemment, ce phénomène peut être expliqué par une instabilité cinétique due à la compétition entre la diffusion dans les phases en croissance et les vitesses de réaction aux interfaces. Cette instabilité peut se présenter de cette façon : quand deux phases croissent simultanément, leurs épaisseurs respectives sont données par les équations (1.33). Si on suppose que chacune des phases a une croissance linéaire-parabolique, et que le flux de la phase *I* est limité par un processus de diffusion tandis que celui de la phase *II* est contrôlé par le taux de réaction. En prenant α et R_{II} tels que $J_I = \alpha/L_I$ et $J_2 = R_{II}$:

$$\frac{dL_I}{dt} \propto \frac{\alpha}{L_I} - R_{II} \quad \text{et} \quad \frac{dL_{II}}{dt} \propto 2R_{II} - \frac{\alpha}{L_I} \quad (1.34)$$

La phase *II* commencera à croître quand : $\frac{dL_{II}}{dt} > 0$ c'est-à-dire lorsque $L_I > \frac{\alpha}{2R_{II}}$.

Ce modèle montre donc l'existence d'une épaisseur critique que la phase *I* doit atteindre avant que la phase *II* n'entame sa formation et avant que la croissance ne se poursuive simultanément. Pour la réaction en film mince, l'un des réactifs peut être consommé avant que l'épaisseur critique ne soit atteinte. La croissance est alors complètement séquentielle [69]. Cependant des études théoriques récentes à l'échelle atomique [65], montrent que ce phénomène peut aussi être expliqué différemment, non pas par la compétition entre réaction à l'interface et diffusion dans le volume des phases, mais plutôt par une interdiffusion asymétrique résultant soit d'un effet de taille entre film et substrat, soit d'une compétition entre la diffusion des différents éléments dans le volume des différents composés.

La sélection des phases lors de la diffusion réactive de films minces n'est toujours pas tout à fait comprise. Cependant certaines règles ont été énoncées pour prévoir la première phase qui se forme dans le cas des films minces, l'une de ces règles, formulée par d'Heurle *et al.* [70] et