

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA

RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :

Série :

THÈSE PRÉSENTÉE POUR OBTENIR
LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Physique « sciences des matériaux »

THEME

*Étude de l'interaction entre un métal de transition et silicium :
effet de la température et de l'implantation ionique*

Par :

Mme Gamra Tellouche

Soutenue le : 06/03/2012

Devant le jury :

Président : K. MIROUH
Rapporteur : A. BOUABELLOU
Examineurs : M. BENKERRI
R. AYACHE
Directeur de thèse : R. HALIMI*
Codirecteur de thèse : D. MANGELINCK
Tuteur : K. HOUMMADA

Prof. Univ. Mentouri - Constantine
Prof. Univ. Mentouri - Constantine
M. C. (A) Univ. Sétif
M. C. (A) Univ. Batna
Prof. Univ. Mentouri - Constantine
D. R. IM2NP- Marseille
M. C. IM2NP-Marseille

* Décédé en Décembre 2009

SOMMAIRE

Introduction	5
Chapitre I : Formation des siliciures par diffusion réactive à l'état solide	8
I.1 Diffusion.....	8
a. Equation de la diffusion	8
b. Expérience de Darken	9
I. 2. Croissance d'une seule phase.....	11
a. Germination	12
b. Croissance	15
b. 1. Croissance latérale.....	15
b. 2. Croissance normale	16
I.3 Croissance de deux phases	17
a. croissance simultanée	18
b. croissance séquentielle	19
I. 4 Prédiction du premier siliciure formé	19
a. Concept cinétique : règle AuCu ₃	20
b. Concept thermodynamique	20
I. 5 Développement des contraintes dans le système M/Si	22
I.5.1 Origine des contraintes	22
I. 5.2 Modèle de Zhang et d'Heurle	22
I. 5.3 Force des contraintes : cas des siliciures.....	23
I. 6 Revue sur la formation des siliciures	25
I. 6.1 Principe de fonctionnement du transistor	25
I. 6.2 Historique sur l'utilisation des siliciures	25
I. 6.3 Séquence de formation des phases.....	27
I. 6.4 La réaction entre film mince de Ni et un substrat épais Si	28
I. 6.5 La réaction entre film mince de Si et un substrat épais Ni	32
I. 6. 6 La réaction en massif et en couple de diffusion.....	32
I. 7. Effet des dopants (As et B) sur la siliciuration	32
Chapitre II : Méthode expérimentales	35
II. 1 Préparation des échantillons	35
II. 2 Techniques de caractérisation	36
II. 2.1 La diffraction des rayons x in situ.....	36
a) Principe de mesure par DRX.....	36
a.1 Identification des phases	37
a. 2 Effet de la taille des grains	38
a.3 Etude de la cinétique de croissance des phases	38
b) Description du dispositif.....	39
II.2. 2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	40
a) Principe de mesure par DSC	40
b) Description du dispositif de DSC	40
c) Analyse en film minces par DSC.....	41
II. 2. 3 Mesure de résistivité des quatre pointes (Rs).....	42

a) Principe de mesure	43
b) Dispositif utilisé pour les mesures de Rs	43
II.2.4 La sonde atomique tomographique assisté par laser	44
a) Principe de caractérisation par SAT.....	44
a.1 Principe de caractérisation par sonde atomique classique (SA) : analyse chimique.....	45
a. 2 Principe de caractérisation par sonde atomique tomographique : multidétecteur 3D.....	46
b) Principe de caractérisation par sonde atomique tomographique femtoseconde assisté par laser	47
c) Préparation des échantillons.....	47
d) Appareillage utilisé.....	49
II. 2. 5 Microscopie électronique en transmission (MET)	49
a) Diffraction électronique d'un cristal	49
b) Principe de la microscopie électronique en transmission	50
c) Image bidimensionnelle	50
d) Préparation des échantillons.....	51
Chapitre III : Résultats expérimentaux	52
A. Réaction entre un film mince de Ni avec un substrat de Si(100)	52
III. A. 1 Caractérisations par diffraction des rayons X in situ	52
a) Phases formées lors des recuits isochrones : effet de l'épaisseur de Ni.....	53
a.1 Réaction de 50nmNi avec Si(100).....	53
a.2 Faibles épaisseurs de Ni : réaction de 15nmNi avec Si(100)	59
a. 3 Grandes épaisseurs de Ni : réaction de 130nmNi avec Si(100)	60
b) Cinétique de croissance des phases et évolution de la déformation lors du recuit isotherme....	60
III. A.2 Caractérisations par DSC.....	66
III. A. 3 Mesures de Rs	69
B. Réaction entre un film mince de Ni avec Si dopé	71
III. B. 1 Effet du dopage homogène sur la siliciuration de Ni	71
a) Préparation des échantillons	71
b) Phases formées lors des recuits isochrones	72
b.2 Caractérisations par DSC	74
III.B.2 Effet de l'implantation ionique sur la siliciuration de Ni.....	75
a) Préparation des échantillons	75
b) Caractérisations par DRX lors des recuits isochrones	76
b.1 Réaction de 50nmNi avec Si(B+)	76
b.2 Réaction de 50nmNi avec Si(As+)	77
c) Caractérisations par DRX lors des recuits isothermes.....	79
b.1 Réaction de 50nmNi avec Si(B+)	79
b.2 Réaction de 50nmNi avec Si(As+)	81
III.B.3 Paramètres influent la stabilité thermique de la phase θ -Ni ₂ Si.....	84
a) Effet du type des dopants	84
b) Effet de la concentration des dopants	84
III. B. 4 Effet des dopants sur la cinétique de croissance de NiSi	89
a) Effet du dopage homogène.....	90
b) Effet de l'implantation ionique	91

III.B.5 Caractérisations par Rs	92
C. Redistribution des dopants au cours de la croissance des phases	95
III.C.1 Caractérisations en SAT : choix de l'échantillon	95
a) Caractérisations après dépôt	97
c) Caractérisations après recuits thermique à 230°C.....	98
Chapitre IV : Discussions	110
A. Réaction entre un film de Ni avec un substrat Si(100).....	110
IV. A. 1 Mécanisme de formation des phases riches en Ni.....	111
a) Identification de la phase Ni_xSi_y	111
b) Etude thermodynamique à basse température : enthalpie de formation de $\theta-Ni_2Si$..	112
c) Croissance « simultanée » de $\theta-Ni_2Si$ et $\delta-Ni_2Si$	113
d) Mécanisme de croissance de la phase $\theta-Ni_2Si$	114
d.1 Concept thermodynamique	115
d.2 Concept cinétique	117
e) Mécanisme de consommation de la phase $\theta-Ni_2Si$	121
f) Formation de Ni_3Si et/ou croissance des grains	123
B. Réaction entre un film mince de Ni et un substrat de Si dopé.....	125
IV.B.1 Effet du dopage homogène sur la siliciuration de Ni	125
IV. B. 4 Effet de l'implantation ionique sur la siliciuration de Ni	128
a) Les limites de solubilité des dopants dans $\delta-Ni_2Si$	128
b) Effet du dopage en B sur la siliciuration.....	129
c) Effet de l'As sur la siliciuration.....	130
d) Etude de la redistribution de l'As par SAT.....	132
Caractérisations après recuit à 230°C.....	132
Formation d'amas riches en As.....	134
Précipitation d'une phase ternaire.....	135
e) Effet des dopants sur la croissance de $\theta-Ni_2Si$	136
C. Effet des dopants sur l'évolution de Rs	138
D. Effet des dopants sur l'évolution de la déformation.....	139
Conclusion générale	143
Références	147

REMERCIEMENT

Ce travail de thèse a été réalisé dans les Laboratoires Couches Minces et Interfaces (LCMI) à Constantine et à l'Institut de Matériaux Microélectroniques Nanosciences de Provence (IM2NP) à Marseille. Je remercie tout d'abord Mr Rachid Halimi directeur de LCMI et Mr Rachid Bouchakour directeur de l'IM2NP de m'avoir accueillis dans leurs établissements.

Cette thèse a été réalisée sous la direction de Rachid Halimi, Professeur à l'université de Constantine, une pensée toute particulière à sa mémoire. Que Dieu nous rassemblera dans son vaste paradis. J'aimerais vous exprimer ma très cordiale gratitude pour vos conseils, soutien et encouragements qu'il m'ont sans cesse dispensés depuis que je vous ai connue.

Je remercie également Dominique Mangelinck, codirecteur de cette thèse, Directeur de Recherche à l'IM2NP à Marseille et directeur de l'équipe RDI, qui m'a favorablement accueilli au sein de son équipe. Ces connaissances dans le domaine des siliciures et diffusion réactive et sa clairvoyance ont contribué à mener au bien mon travail. Je crois que ne le remercierai jamais assez pour son soutien et encouragements constants le long de mon séjour à Marseille et notamment durant les durs moments de décès de Mr Halimi.

Ce travail a été financé par l'université Mohamed Boudiaf de M'sila - Algérie, que tout le personnel soit remercié pour son disponibilité et bonne humeur.

Que Mr Bouabellou professeur à l'Université de Constantine-Algérie soit remercié pour avoir accepté d'être un rapporteur de ce travail et consacré un peu de son temps précieux pour le jugement de cette thèse.

Je tiens à remercier Mr Mirouh professeur à l'Université de Constantine en Algérie qui a bien voulu accepté une surcharge de travail et présider le jury.

J'adresse mes remerciements à Mr Benkerri maître de conférences à l'université de Sétif et à Mr Ayache maître de conférences à l'université de Batna en Algérie, qui ont accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier tous les membres de l'équipe RDI pour leur gentillesse et soutien constant qui m'ont permis de s'intégrer facilement dans leur monde.

Un remerciement tout particulier à Khalid Hoummada maître de conférences à l'université Paul Cézanne mon tuteur, pour la formation sur la DSC, ses conseils précieux lors de la réalisation des expériences sur les différentes techniques de caractérisation et pour les discussions fructueuses des résultats obtenus. Je tiens à le remercier vivement pour les analyses de SAT présentées dans ce travail : de la préparation des échantillons par FIB jusqu'au traitement des données.

Je tiens à remercier également A. Portavoce chargé de recherche au CNRS pour la formation sur AFM, ses connaissances dans le domaine de la diffusion ont contribué à éclaircir beaucoup de résultats obtenus dans le cadre de cette thèse.

Je remercie C. Perrin maître de conférences à l'université de Paul Cézanne, pour la formation sur diffraction des rayons X, pour sa disponibilité et sa bonne humeur. Je tiens notamment à remercier Dainiche ingénieur d'études et B. Duployer technicien à l'université de Paul Cézanne pour les formations sur les mesures de résistivité quatre pointes et pulvérisateur et pour leurs compétences techniques.

Que toute l'équipe de B. Billia soit remerciée de m'avoir accueilli dans leur bureau, je tiens à remercier particulièrement Mr Bernard et Mme Nathalie Noël pour leur gentillesse, et qui m'ont considéré comme membre de leur équipe.

J'adresse mes remerciements également au doctorant I. Blum qui s'est montré tout le temps disponible, merci pour les discussions que nous avons eu ensemble et qui ont contribué à enrichir ce travail.

Je tiens à remercier mes amies Mounira, Fanta, Yaojouan et Julie pour leur sympathie et aide.

A mes parents pour leurs soutiens depuis toujours, j'espère que je puisse donner à mes enfants autant qu'ils m'ont donné.

Mes profonds remerciements vont à Achour pour sa présence précieuse dans les durs moments et pour sa longue patience,

à ma famille et à mes enfants,

à tous ceux qui ont participé à ce travail de près ou de loin

INTRODUCTION

Les technologies de l'information ont pénétrées tous les aspects de la vie quotidienne tout en devenant indispensables, grâce aux progrès de la microélectronique qui ont permis de réaliser des fonctions de plus en plus complexes par une miniaturisation poussée permettant un gain en vitesse, en consommation ainsi qu'en taille et en poids.

Les transistors CMOS « Complementary Metal Oxide Semiconductor » trouvent leurs applications dans les circuits intégrés. Le transistor est constitué d'un substrat de Si dopé sur lequel on dépose une couche métallique. Suite à un certain protocole de recuit thermique et attaque chimique « appelé procédé Salicide » le siliciure se forme. Les performances du transistor dépendent fortement des caractéristiques de ce siliciure formé.

Plusieurs siliciures en compétition (TiSi_2 , CoSi_2 et NiSi) pour l'application du procédé salicide, le monosiliciure de Ni (NiSi) reste le plus prometteur, en effet, il présente un meilleur compromis entre les exigences physiques et économiques imposées par la technologie : faible consommation de Si, faible résistivité de contact, faible budget thermique. De plus et contrairement aux autres siliciures, la formation de NiSi est contrôlée par la diffusion du nickel ce qui diminue la rugosité de l'interface et par conséquent diminue les courants de fuites.

Cependant, l'intégration du siliciure NiSi dans la technologie CMOS est limitée à haute température. En effet vers 700°C , le siliciure NiSi s'agglomère puis se transforme en NiSi_2 qui augmente la résistivité du contact. Plusieurs travaux de recherche sont consacrés pour améliorer la stabilité morphologique (agglomération) et thermique (transformation en NiSi_2) de NiSi . Récemment, cette limite a été surmontée par l'ajout d'une faible quantité de Pt au film de nickel.

Les études ultérieures sur la séquence et la cinétique de formation des siliciures de Ni ont montré que, la réaction entre un film mince avec le substrat de Si mène à une formation séquentielle des phases : Ni_2Si , NiSi puis NiSi_2 . Des contraintes importantes se développent lors de la formation de nouvelles phases. Ces contraintes influent sur les énergies de phases et par conséquent modifient les séquences et les cinétiques de formation et croissance des phases. Généralement, la formation des premiers siliciures est contrôlée par diffusion. La formation séquentielle des phases diminue l'énergie du système et par conséquent la formation des dernières phases à lieu à haute température doit être contrôlée par germination.

Jusqu'à très récemment, les études ont montré la formation de nouveau(x) siliciure(s) riche(s) en Ni pouvant influencer les caractéristiques du monosiliciure NiSi. En effet, il a été montré que la formation de la phase non stoechiométrique θ -Ni₂Si relaxe le film du siliciure résultant et améliore sa résistivité. Du point de vue technologique, l'intégration des siliciures demande une bonne compréhension des mécanismes de formation du siliciure NiSi.

Cette étude, à caractère fondamental, s'inscrit dans ce contexte, notre but principal est de donner plus de détails sur la séquence, les mécanismes de formation des phases et leurs cinétiques de croissance, notamment les phases riches en Ni qui sont jusqu'à présent mal connues. L'effet des dopants et leur redistribution sur la formation et la croissance des phases ont été également étudiés.

Le chapitre I résume la théorie de la réaction à l'état solide, et présente des généralités relatives aux mécanismes de formation et croissance des siliciures de Ni. Un bref rappel sur l'évolution des contraintes au cours des changements de phases est aussi présenté.

Les techniques de caractérisation et la préparation des échantillons ont fait l'objet du 2^{ème} chapitre. Nous avons couplé plusieurs techniques in-situ et ex-situ La diffraction des rayons X in situ et la sonde atomique tomographique sont particulièrement décrites. En effet, elles sont les plus utilisées pour les caractérisations des phases qui se forment et pour l'étude de la redistribution des dopants.

Le chapitre III décrit l'ensemble des résultats obtenus. Nous avons commencé par les résultats obtenus sur la formation et la croissance des phases lors de la réaction de Ni avec Si(100) dite état de référence. Nous présentons le mécanisme de formation de la phase θ -Ni₂Si, et l'aspect transitoire observé de cette phase. Nous avons abordés par la suite l'effet des dopants implantés dans le substrat avant le dépôt métallique sur la formation des phases, en le comparant aux résultats obtenus dans un échantillon référence. Finalement, on présente les caractérisations par SAT sur la redistribution des dopants lors de la croissance des phases.

Le chapitre IV est consacré aux discussions des résultats obtenus en essayant de dégager quelques conclusions et explications des mécanismes cinétiques de la croissance des phases.

Finalement nous avons terminé par une conclusion générale de cette thèse.

Chapitre I : FORMATION DES SILICIURES PAR DIFFUSION REACTIVE A L'ETAT SOLIDE

Les siliciures métalliques sont des composés binaires du silicium incluant un métal, ils sont bien adaptés à la technologie CMOS. En effet, les siliciures de métaux réfractaires constituent une bonne solution pour l'inter connexion. Alors que, les siliciures des métaux de transition sont préférables pour les contacts.

En technologie CMOS, les siliciures se forment et croissent par diffusion réactive à partir du chauffage d'un système composé d'un film mince de métal déposé sur un substrat de Si. Cette procédure était suivie pour la préparation des échantillons utilisés dans ce travail, notre objectif est de suivre la formation et les transformations des phases lors de la réaction d'un film mince de nickel déposé par pulvérisation cathodique sur les substrats de silicium dopés différemment. Des rappels sur la diffusion et la germination ainsi sur les cinétiques de croissance seront présentés dans ce chapitre. Finalement, un résumé sur le développement des contraintes au cours de la siliciuration modélisé par Zhang et d'Heurle¹ sera présenté.

I. 1 Diffusion :

La diffusion est un processus thermiquement activé qui correspond à la migration des particules (atomes, ions, électrons libres) à l'intérieur d'un système. Cette migration est due à l'existence d'un gradient de potentiel qui peut avoir plusieurs origines (gradient de potentiel chimique, champ électrique, gradients de contraintes ou bien de températures).

a. Equations de la diffusion :

L'équilibre thermodynamique d'un système composé de deux matériaux juxtaposés (A et B) est établi par diffusion d'un flux d'atomes (A et/ou B) de la zone de forte concentration vers celle de plus faible concentration pour atteindre l'homogénéité des concentrations.

C'est la première loi de Fick (Equation I. 1) qui relie entre la diffusion du flux d'atomes (J) de l'espèce A et le gradient de sa concentration (∇C) :

$$J(A) = -D (\nabla C) \quad (\text{Equation I. 1})$$

Le signe (-) justifie le sens négatif de la diffusion : de forte concentration vers les plus faibles concentrations. D est le coefficient de diffusion qui suit une loi d'Arrhénius :

$D = D_0 \exp(-Q/KT)$ où Q est l'énergie d'activation de la diffusion.

En régime non permanent et si aucune particule n'est créée n'est détruite, il faut compléter l'équation de Fick par l'équation de l'évolution temporelle de la concentration C :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (\text{Equation I. 2})$$

En substituant l'équation I.1 dans I.2 on obtient la relation générale de la diffusion (Equation I. 2) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (-D \frac{\partial C}{\partial x}) \quad (\text{Equation I.3}).$$

Cette équation différentielle est dite deuxième équation de Fick et contient une dérivée partielle du premier ordre en t et une dérivée du deuxième ordre en x.

b. Expérience de Darken :

D'autres forces motrices peuvent intervenir sur la diffusion et qui n'ont pas été prises en considération dans la première loi de Fick. Cette limitation est illustrée par l'expression de Darken qui concerne un couple de diffusion ternaire FeC/FeCSi de même teneur en carbone. Les auteurs ont observé un appauvrissement de la concentration en C du côté de FeCSi au profit de FeC (voir figure I. 1).

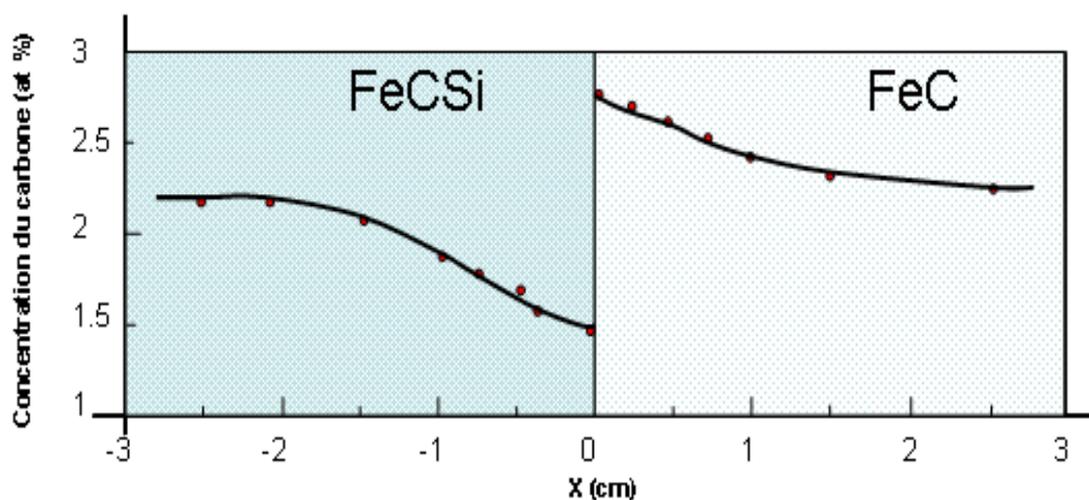


Figure I. 1 Expérience de Darken : mise en évidence de la redistribution du carbone dans un couple de diffusion FeC/FeCSi après un recuit de 13 jours à 1050°C

Ce phénomène est expliqué par le fait que, la présence du silicium accroît l'activité thermodynamique du carbone qui va donc migrer vers la région pauvre en silicium.

En général le flux des atomes est donné par l'équation I.4 :

$$\text{Flux} = (\text{concentration}) \times (\text{mobilité}) \times (\text{force motrice}). \quad (\text{Équation I.4})$$

Dans notre cas, la force motrice responsable de la diffusion atomique est le gradient du potentiel chimique (μ). En effet, l'expression du potentiel chimique est donnée par l'Equation I.5 :

$$\mu = RT \log(a) = K_B T \log(\gamma X) \quad (\text{Equation I. 5})$$

a, γ , X représentent l'activité thermodynamique, le coefficient d'activité thermodynamique et la fraction atomique de l'élément diffusant, respectivement.

K_B est le facteur de Boltzman et T la température.

Par conséquent, le flux est décrit par l'équation I. 6 dite la loi de Nernst-Einstein

$$J = C m (-d\mu/dx) \quad (\text{Equation I. 6})$$

C, m, μ sont la concentration, la mobilité et le potentiel chimique des atomes, respectivement. La mobilité des atomes m est donnée par l'équation de Nernst-Einstein (I. 7) :

$$m = D/KT \quad (\text{Equation I.7})$$

Dans le cas d'une solution solide infiniment diluée (pas d'interaction entre les éléments constituants) ($\gamma=1$), on retrouve la première loi de Fick (Equation I. 8) :

$$J = CD/KT(-d\mu/dx) \quad (\text{Equation I. 8})$$

Remarque :

La première loi de Fick est limitée dans le cas de la croissance des phases stoechiométriques et notamment les siliciures. En effet, le gradient de concentration dans ce cas est inconnu sinon négligeable. Par conséquent, le flux des atomes établis est mieux décrit par la loi de Nernst-Einstein (Equation I. 8).

Dans le cas des phases stoechiométriques (pas de gradient de concentration), C, D et J sont des constantes et si on considère que le gradient du potentiel chimique est constant, par intégration sur toute l'épaisseur de la phase L, nous avons :

$$d\mu/dx = \Delta G/L \quad (\text{Equation I. 9})$$

où ΔG est l'enthalpie libre de formation du nouveau siliciure.

I. 2 Croissance d'une seule phase :

La mise en contact de deux matériaux A et B forme un système hors équilibre. Au cours du recuit, le système peut évoluer pour minimiser son énergie libre par la formation d'une nouvelle phase (voir figure I. 2). La formation d'un nouveau composé passe par les étapes suivantes : l'interdiffusion des deux constituants A et B, formation de nouvelles liaisons chimiques, une germination éventuelle d'un nouveau composé et sa croissance.

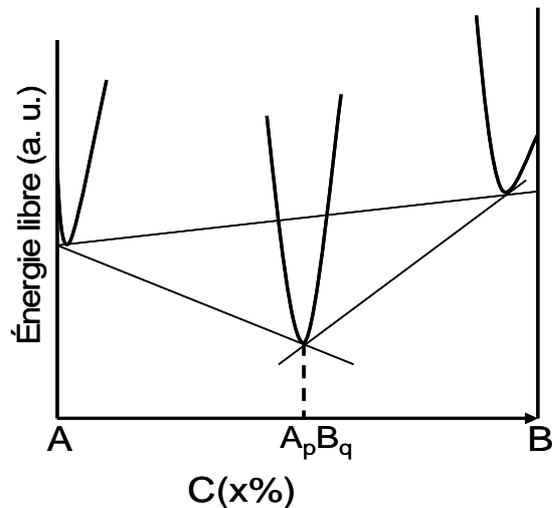


Figure I. 2 L'énergie libre d'un système A/B en fonction de la composition

Dans cette partie nous détaillons les deux dernières étapes : germination et croissance. La cinétique de croissance d'une phase est contrôlée par le processus le plus lent car c'est lui qui limite la croissance.

a. Germination :

La germination est la première étape dans la formation d'une nouvelle phase, elle correspond à la création d'embryons puis l'accroissement de leur taille pour devenir des germes stables. En effet, le germe se forme dès le début avec la composition et la structure cristalline du composant final.

La formation de nouveaux germes nécessite la création d'interfaces supplémentaires qui cause une augmentation de l'énergie libre du système. Cependant, la création d'un volume V de la phase engendre une diminution de l'énergie du système. La germination aura lieu si la variation d'enthalpie libre totale du système, donnée par l'équation I.10, (la somme des deux énergies) est négative.

$$\Delta G = -V\Delta G_v + A\gamma \quad (\text{Equation I. 10})$$

Où : A est l'aire de chaque interface et γ est la variation d'énergie d'interface qui s'écrit : $\gamma = \Delta\sigma$ où σ est l'énergie de chaque interface.

Si on suppose que les germes ont une forme sphérique avec un rayon de courbure r , la variation de l'enthalpie libre totale devient :

$$\Delta G = -4/3\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (\text{Equation I. 11})$$

La figure I. 3 montre l'évolution de l'enthalpie libre du système en fonction des rayons des germes, où ΔG^* est la barrière de germination. La figure met en évidence l'existence d'un rayon critique r^* au-dessus duquel l'enthalpie libre du germe diminue lorsque sa taille augmente et donc les germes peuvent croître.

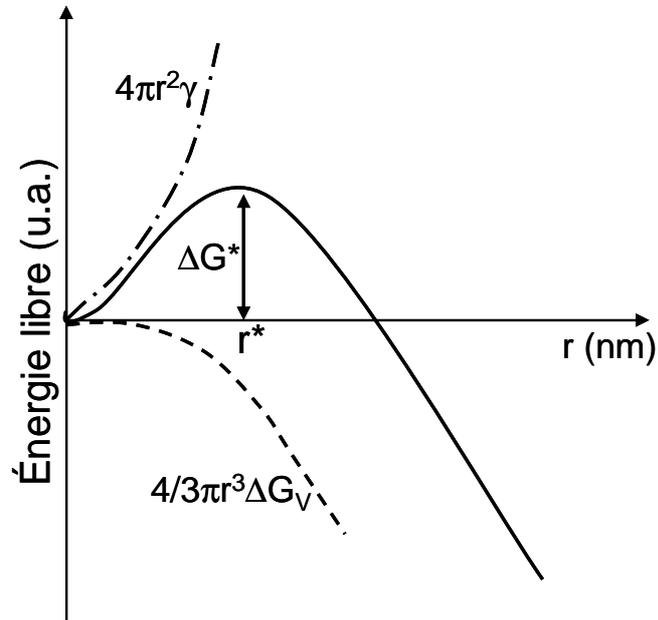


Figure I. 3 Variation de l'énergie libre en fonction du rayon du germe dans le cas d'une germination homogène

Par contre, au dessous du rayon critique, le germe augmente son énergie lorsque son rayon augmente et ne pourra entrer en régime de croissance que s'il franchit la barrière de germination ΔG^* .

La dérivation de l'équation I. 11 nous permet de déduire le rayon critique r^* du germe et aussi la barrière énergétique (ΔG^*) à franchir pour la croissance des germe:

$$r^* = 2\gamma / \Delta G_v \quad (\text{Equation I. 12})$$

$$\Delta G^* = 16\pi\gamma^3 / 3\Delta G_v^2 \quad (\text{Equation I. 13})$$

Remarque :

Dans cette partie, on s'est basé sur le principe de solidification qui prévoit des germes sphériques (petits germes). Dans le cas, où les germes ont une forme anisotrope, l'enthalpie libre totale devient :

$$\Delta G = -a r^3 \Delta G_v + b r^2 \gamma \quad (\text{Equation I. 14})$$

Où a et b sont des facteurs géométriques.

Le mécanisme de germination des phases permet d'expliquer l'absence de certaines phases (dans la séquence de formation des phases) prévues par le diagramme d'équilibre. En général, les premières phases ne rencontrent pas de difficultés de germination car le gain d'énergie libre est élevé. Mais au fur et à mesure, le système se rapproche de l'équilibre, le gain d'énergie libre est de plus en plus faible et le terme d'énergie de surface devient prépondérant. La barrière énergétique devient alors trop grande à franchir.

La figure I. 4 montre la courbe d'énergie libre de deux phases successives, la phase 1 puis la phase 2. Nous voyons que la germination est plus difficile pour la phase 2 que la phase 1. En effet, le diagramme d'énergie libre en fonction de la concentration, illustre la diminution d'énergie libre au fur et à mesure de la formation séquentielle des composés. Le gain d'énergie libre de la phase 2 est plus faible.

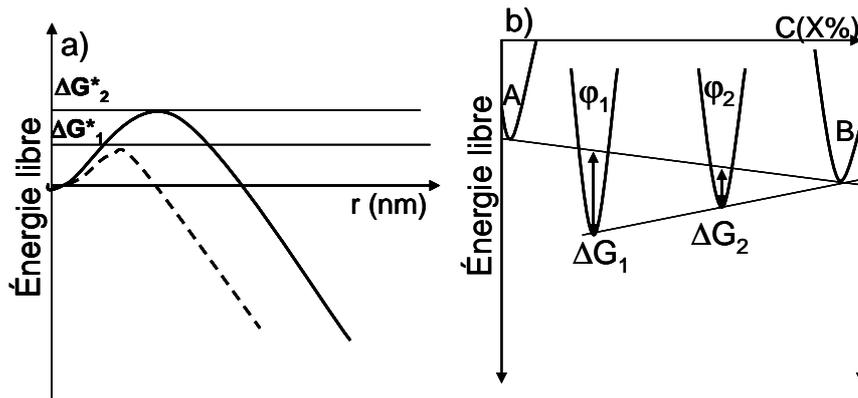


Figure I. 4 (a) Germination de deux phases successives et (b) diagramme d'énergie libre correspondant.

Dans le système Ni/Si, la germination joue un rôle important dans la formation de certaines phases stables comme NiSi_2 et phases métastables comme $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$. En effet, la barrière énergétique liée à la formation de ces phases est importante. En général, la formation de NiSi_2 est observée à hautes températures, sa formation nécessite un apport énergétique important qui permet de franchir la barrière énergétique de formation de nouvelles interfaces. En revanche, la formation de la phase métastable $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ est observée à basse température. Le faible coût énergétique de la formation de nouvelle interface a été expliqué par un héritage de texture de la phase précédente ($\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$).

b. Croissance :

La croissance est l'étape qui suit la germination. Les germes qui ont un rayon supérieur au rayon critique peuvent croître. Les germes croissent via l'un et/ou les deux processus suivants: la croissance latérale et la croissance normale. Rappelant que, généralement dans le cas de la croissance des phases stoechiométrique (cas des siliciures), que la force motrice de la croissance est la variation du potentiel chimique de l'élément le plus mobile.

b. 1 croissance latérale : la croissance latérale des germes a lieu dans deux dimensions : au début, les germes croissent sous forme d'îlots pour accroître leur rayon le long de la surface (c. f. Fig. I. 5 (a et b)), puis la coalescence des germes se poursuit jusqu'à la formation d'une couche homogène (Fig. 5 (c et d)). La figure I. 5 schématise les étapes de la croissance latérale.

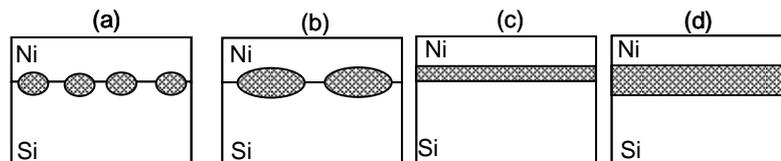


Figure I. 5 Représentations schématiques des différentes étapes de la croissance latérale des germes : (a) et (b) accroissement des rayons des germes, (c) et (d) formation d'une couche homogène

Coffey et al² ont modélisé la cinétique de croissance des phases quand elle est limitée par la croissance latérale des germes. On suppose que la forme des germes est cylindrique, de rayon r . Les germes croissent dans le plan d'origine d'interface via une augmentation de leur rayon. Le taux de croissance est donné par l'équation I. 15:

$$dr/dt = K_{i0} \exp(-Q_i/K_B T) \quad (\text{Equation I. 15})$$

Avec K_{i0} facteur pré exponentiel et Q_i l'énergie d'activation.

Cette étape de croissance est limitée par le contact des germes entre eux. Lorsqu'une couche homogène s'est formée suite à la coalescence des germes, uniquement l'accroissement de l'épaisseur de la couche formée qui aura lieu. Son expression est donnée par l'équation I. 16 :

$$dz/dt = (K_{d0}/z) \exp(-Q_d/K_B T) \quad (\text{Equation I.16})$$

Avec K_{d0} est un facteur pré exponentiel et Q_d l'énergie d'activation.

La cinétique de formation d'une phase limitée par la croissance latérale est la combinaison des deux mécanismes.

b. 2 croissance normale : ce mode de croissance décrit la croissance d'une phase qui forme une couche d'épaisseur homogène, cette étape de croissance dite « croissance normale » correspond à un accroissement de l'épaisseur de la couche homogène dans la direction perpendiculaire au plan d'interface. Elle est décrite par les deux mécanismes suivants :

- le transport de l'élément diffusant à travers la phase en formation vers l'interface de réaction
- la réaction chimique à l'interface entre l'élément diffusant et la phase consommée.

La cinétique de croissance est dans ce cas contrôlée par le mécanisme le plus lent.

b. 2. 1 croissance limitée par la réaction : au début de la croissance, l'épaisseur de la couche étant faible, l'élément diffusant est disponible à l'interface où a lieu la réaction. La croissance de la phase est limitée par la capacité des interfaces à former le nouveau composé. La variation de l'épaisseur de la couche est donnée par :

$$de/dt = K_i \quad (\text{Equation I. 17})$$

K_i est le taux de réaction à l'interface (dite aussi la mobilité d'interface), qui est activé thermiquement son expression est donnée par la loi d'Arrhenius : $K_i = K_0 \exp(-E_i/K_B T)$.

En intégrant l'équation I. 17 on trouve une dépendance linéaire entre l'épaisseur de la couche et le temps :

$$e(t) = K_i(t-t_0) + e_0 \quad (\text{Equation I. 18})$$

Avec : $e_0 = e(t=t_0)$

Dans ce cas la croissance de la phase est limitée par la réaction et la cinétique est dite linéaire.

b. 2. 2 croissance limitée par la diffusion : il a été montré que, la croissance de plusieurs siliciures est contrôlée par la diffusion. Au cours du temps, l'épaisseur de la couche augmente, l'élément diffusant a donc de plus en plus de distance à parcourir. Par conséquent, l'accroissement de l'épaisseur ralentit.

Dans ce cas, l'évolution de l'épaisseur de la phase formée (A_pB_q) est donné par l'équation I. 19 :

$$de/dt=K_d/e \quad (\text{Equation I. 19})$$

Où e est l'épaisseur de la phase en croissance, t est le temps et K_d est le coefficient de diffusion effectif (taux de diffusion). En intégrant l'équation I. 19, et en supposant que $e(t=0) = e_0$ on aura :

$$e^2(t) = 2K_d(t-t_0) + e_0^2 \quad (\text{Equation I. 20})$$

Le taux de formation est donné par l'expression : $K_d=D_A\Delta G_f^{ApBq}/K_B T$

D_A est le coefficient de diffusion : $D_A = D_0 \exp(-E_d/K_B T)$

ΔG_f^{ApBq} est l'énergie libre de formation de la phase A_pB_q qui est connue, et qui permet de déterminer le coefficient effectif de diffusion K_d .

Dans ce cas la croissance des phases est limitée par la diffusion et la cinétique est dite parabolique.

Loi de Deal and Grove : La croissance de certaines phases est en fait contrôlée par la combinaison des deux mécanismes (réaction et diffusion). La cinétique de croissance est dite « linéaire parabolique » et prend en compte la réaction et la diffusion. Cette loi est applicable notamment dans le cas de la croissance des siliciures métalliques³ particulièrement pour la croissance de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$.^{3,4}

I. 3 Croissance de deux phases :

La croissance simultanée des phases est un processus couramment lié au couple de diffusion. En effet, plusieurs travaux ont montré que, la croissance en film mince est séquentielle. C'est très récemment que, C. Lavoie et al⁵ ont reporté une formation simultanée des phases riches en Ni dans le système Ni/Si.

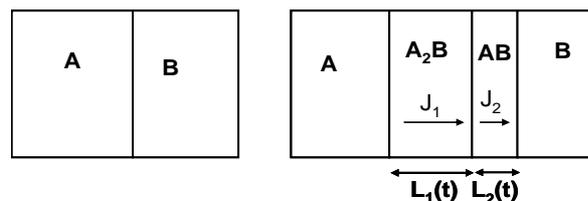


Figure I. 6 Représentation schématique de la croissance simultanée de deux phases A_2B et AB par réaction à l'état solide entre deux éléments

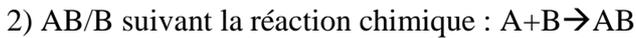
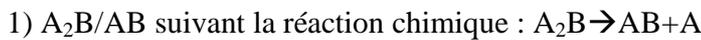
a. croissance simultanée : soit le système A/B où deux phases (A_2B et AB) se forment simultanément, avec A l'élément diffusant majoritairement dans les deux phases (Figure I. 6) :

Soient J_1 et J_2 les flux des atomes A à travers les phases A_2B et AB respectivement et rappelant que A est l'élément diffusant :

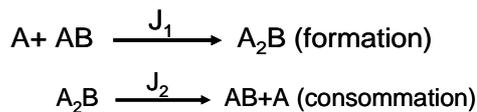
- la croissance de la phase A_2B se produit à l'interface A_2B/AB suivant la réaction :



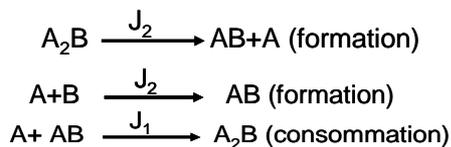
- la croissance de la phase AB se produit aux deux interfaces :



La formation de la phase A_2B est régie par la réaction :



La formation de la phase AB est décrite par les réactions :



Soient L_1 et L_2 les épaisseurs des deux phases A_2B et AB respectivement, les variations de ces épaisseurs sont déduites à partir des bilans des réactions décrites ci-dessous :

$$dL_1/dt = J_1 - J_2 \quad (\text{Equation I. 21})$$

$$dL_2/dt = 2J_2 - J_1 \quad (\text{Equation I. 22})$$

Ce système d'équation montre la dépendance des cinétiques de croissance de chaque phase des propriétés de l'autre phase (coefficient de diffusion, cinétique de réaction). Ce qui explique la complexité des mécanismes de croissance simultanée des phases.

b. croissance séquentielle : La formation séquentielle des phases est généralement observée dans les films minces (<100nm) c'est-à-dire lorsque l'une des deux espèces a une épaisseur faible. Soit le système A/B dont A est l'élément diffusant dans le quel la réaction entre A et B permet la formation simultanée des deux phases A₂B et AB. La cinétique de croissance de la première phase A₂B est limitée par diffusion (son épaisseur est suffisamment importante). La cinétique de croissance de la deuxième phase AB est limitée par l'interface, son épaisseur est faible. Les équations I. 23 et I. 24 présentent les expressions des flux des atomes A dans les phases A₂B et AB respectivement.

$$J_1 = K_d / e_1 \quad (\text{Equation I. 23})$$

$$J_2 = K_i \quad (\text{Equation I. 24})$$

Les variations des épaisseurs de chaque phase en fonction du temps sont déduites en substituant les équations I. 21 et I. 22 dans les équations I. 23 et I. 24 on obtient :

$$de_1/dt = K_d / e_1 - K_i \quad (\text{Equation I. 25})$$

$$de_2/dt = 2K_i - K_d / e_1 \quad (\text{Equation I. 26})$$

Pour que la phase 2 puisse croître il faut que, $de_2/dt > 0$. Autrement dit il faut que, l'équation I. 27 soit vérifiée.

$$e_1 > K_d / 2K_i \quad (\text{équation I. 27})$$

Cette équation montre bien que, la phase 2 (AB) ne peut se former que si la phase 1 atteint une épaisseur critique qui est proportionnelle au rapport entre les taux de diffusion et de réaction. Dans le cas des films minces et notamment dans le système Ni/Si, plusieurs travaux ont montré que, l'épaisseur critique de la première phase (Ni₂Si) coïncide avec la consommation totale du film de Ni.

I. 4 Prédiction du premier siliciure formé :

Les études menées sur la formation des phases lors de la réaction d'un film mince métallique avec un substrat de silicium n'ont pas encore développé une théorie claire qui permet de prévoir la première phase cristalline qui se forme lors de la diffusion réactive en film mince. En effet, le problème est complexe et il fait appel aux deux concepts : cinétique et thermodynamique :

a. Concept cinétique : règle AuCu₃

Développée par F. d'Heurle et P. Gas^{6,7}, cette règle est basée sur le mécanisme de diffusion lacunaire qui est le mécanisme prépondérant dans le cas des structures denses.

Soit le système binaire A/B constituer de plusieurs phases intermédiaires. La question est laquelle des phases intermédiaires va se former en premier. Prenons l'exemple de A₃B et AB₃ comme des phases intermédiaires. Considérant que la diffusion de A(B) dans A₃B(AB₃) doit être du même ordre de grandeur que l'autodiffusion de A dans A (B dans B), la première phase à se former sera celle dont l'élément majoritaire diffuse le plus vite. Autrement dit, si le coefficient d'autodiffusion de A est supérieur au coefficient d'autodiffusion de B alors A₃B sera la première phase à se former.

b. Concept thermodynamique :

Ce modèle a été développé par Walser-Bené⁸ et complété par la suite par le modèle de Pretorius^{9,10} basé sur le calcul de la chaleur effective de formation. Les auteurs⁹ supposent que la diffusion est limitée dans les premiers stades de formation, par conséquent la formation de la première phase est contrôlée par germination.

Le premier composé qui se forme est le composé congruent de **composition proche** à la composition de l'eutectique le plus bas. Etant donné la barrière de germination importante typique aux phases non congruentes, il a été supposé que, ces dernières ne se forment pas.

Les auteurs reportent qu'au début de la réaction une couche amorphe se forme avec une composition proche de celle de l'eutectique le plus bas. Au cours du recuit, le système évolue vers la formation de phase cristalline qui est un composé congruent car il est favorisé. En effet, la couche amorphe et le composé congruent ont des compositions proches (proche de l'eutectique le plus bas), par conséquent, cette transformation nécessite une faible barrière de germination justifié par un réarrangement atomique à courte distance.

Dans le même concept, Pretorius^{9,10} propose d'utiliser la chaleur effective de formation (EHF pour Effectif Heat of Formation) donnée par l'équation (I.3). les auteurs reportent que la première phase formée est celle qui a la plus grande valeur absolue de EHF.

$$EHF = H_0 \frac{\text{concentration locale de l'élément diffusant}}{\text{concentration de l'élément diffusant dans le composant}}$$

Ho

est l'enthalpie de formation reportée dans les diagrammes de phases,

La concentration locale : c'est la concentration du minimum liquidus dans le diagramme des phases.

On présente sur la figure I. 7 EHF du système Ni/Si et le diagramme de phases. ³¹

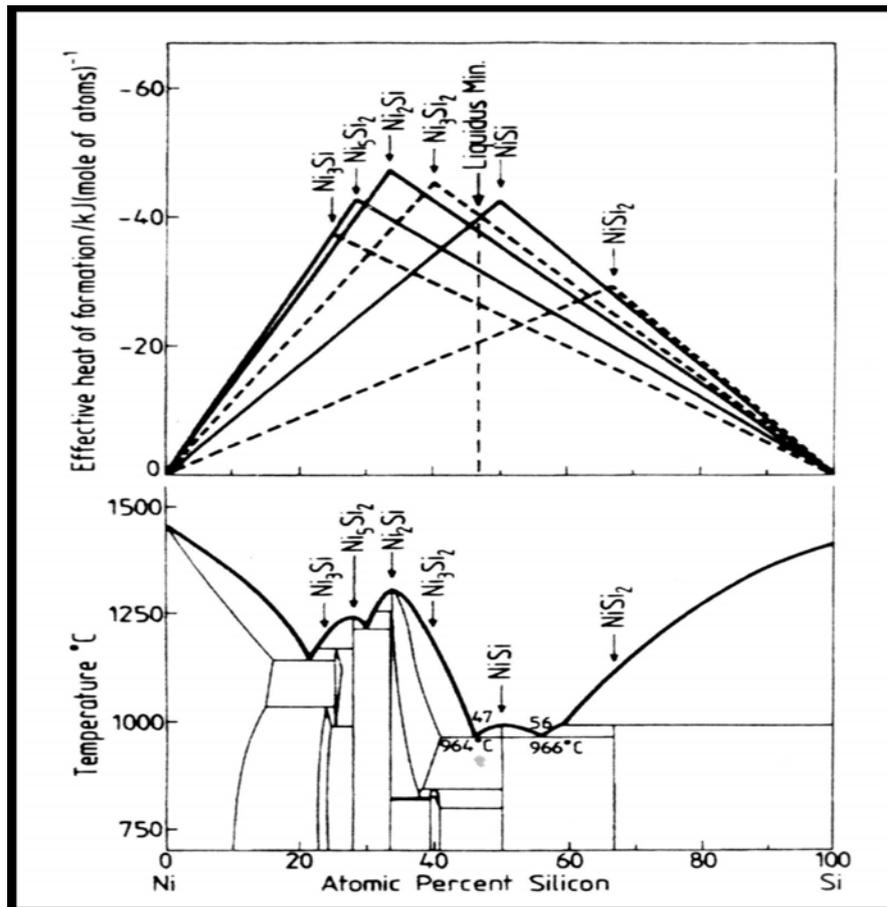


Figure I. 7 Diagramme de la chaleur effective et diagramme de phase du système Ni-Si.

I. 5 Développement des contraintes dans le système M/Si : modèle de Zhang & d'Heurle

Le développement des contraintes lors d'une réaction à l'état solide est un problème général rencontré particulièrement dans l'oxydation des métaux. En microélectronique, le suivi de l'évolution des contraintes dans le siliciure est autant intéressant que la formation des siliciures elle-même. En effet, le champ de contraintes développé au cours de la siliciuration peut altérer les performances des dispositifs, il est à l'origine de la diminution de l'adhésion du siliciure formé avec le substrat et mène aussi à la formation des dislocations dans le silicium.

I. 5. 1 Origine des contraintes

Au cours du chauffage du système métal/Si, le siliciure formé subit un certain changement de volume. Comme le film est attaché au substrat, le film ne peut pas adapter son volume totale avec le substrat : le système film/substrat se courbe et les contraintes se développent principalement dans le film.

La caractérisation des contraintes est compliquée, en effet, les contraintes développées dans un film ont pour origine possible trois composantes :

- a. les contraintes extrinsèques (contraintes thermiques) qui sont dues à la différence des coefficients de dilatation thermique entre le silicium et le film déposé.
- b. Les contraintes intrinsèques qui se développent au cours de la croissance des siliciures. Elles ont pour origine une différence de volume entre le siliciure formé et le mélange (métal déposé et silicium)¹¹. En effet, la croissance du siliciure correspond à un remplacement d'un atome de Si par une molécule de siliciure de volume différent à l'interface de réaction siliciure/Si (exp. la formation de Ni₂Si crée un changement de volume de 66%¹² dans le film).
- c. la relaxation des contraintes, qui correspondent à un réarrangement des atomes dans la maille de siliciure formé et/ou à la création/déplacement de dislocations.

I. 5. 2 Modèle de Zhang et d'Heurle

L'évolution des contraintes au cours de la croissance des siliciures a été modélisée par S. L. Zhang et F. M. d'Heurle¹. Le modèle vise à décrire l'évolution de la force au cours de la croissance des

siliciures contrôlée par diffusion lors d'un recuit isotherme. Par conséquent, la contrainte totale est la résultante des contraintes intrinsèques et de la relaxation, ces derniers sont en compétition. Le modèle de Zhang et d'Heurle souligne la différence principale entre la croissance et la relaxation. En effet, la croissance est contrôlée par la mobilité de l'espèce la plus mobile ; cependant, la relaxation est contrôlée par la diffusion de l'espèce la plus lente par conséquent la relaxation aura lieu à plus hautes températures.

I. 5. 3 Force de contraintes : cas du siliciure

Considérant la croissance d'une couche de siliciure contrôlée par diffusion du métal d'épaisseur l_0 . La force agissant sur le substrat est la somme des forces élémentaires exercées sur une couche d'épaisseur Δx sur une distance x de l'interface.

On définit les facteurs suivants :

σ_0 est une contrainte constante instantanée créée au cours de la formation du siliciure dans la direction perpendiculaire à l'interface de réaction.

σ_{rel} est une contrainte de relaxation dans la couche x , son expression est donnée par :

$$\sigma_{rel} = \sigma_0 [1 - \exp(-(t-t_x)/\tau)] \quad (\text{Equation I. 29})$$

τ est le taux de relaxation, il est inversement proportionnel au coefficient de diffusion de l'espèce lente (qui est les atomes de Si dans notre cas)

t_x est le temps nécessaire pour la croissance de la couche x (qui dépend de la loi de croissance). Dans notre cas, nous avons supposé que la croissance est contrôlée par diffusion :

$$t_x = x^2/D_1\Omega^2 \quad (\text{Equation I. 30})$$

D_1 coefficient de diffusion de l'élément rapide (métal) et Ω est un facteur géométrique.

La contrainte dans la couche x à l'instant t est donnée par l'équation I. 31 :

$$\sigma^x(t) = \sigma_0 - \sigma_{rel} = \sigma_0 \exp [-(t-t_x)/\tau] \quad (\text{Equation I. 31})$$

La force totale est donnée par l'équation I. 42 :

$$F_{\text{siliciure}} = \int_0^{l(t)} \sigma^x(t).dx \quad (\text{Equation I. 32})$$

En substituant les équations I. 30 et I. 31 dans l'équation I. 32 on a :

$$F_{\text{siliciure}} = \sigma_0 \left[\int_0^{l(t)} \exp(x^2/D_1\tau\Omega^2).dx \right] \exp(-t/\tau) \quad (\text{Equation I. 33})$$

Après consommation totale du métal :

$$F_{\text{siliciure}} = \sigma_0 \left[\int_0^{l_0} \exp(x^2/D_1\tau\Omega^2).dx \right] \exp(-t/\tau) \quad (\text{Equation I. 34})$$

Cette expression traduit la contrainte qui augmente au fur et à mesure de la formation (accroissement de l'épaisseur dx), et la relaxation de cette contrainte au cours du temps. Au début de la formation seule la contrainte est présente, au bout d'un certain temps (temps nécessaire à la migration de l'élément lent), la relaxation commence à apparaître, où les deux phénomènes (croissance/relaxation) sont en compétition jusqu'à consommation totale du film métallique. A cet instant, seule la relaxation a lieu jusqu'à relâchement complet des contraintes.

Des caractérisations in situ par mesures du rayon de courbure du substrat montrent que, la force de compression est plus importante dans le cas où le temps de relaxation est plus lent et/ou la vitesse de croissance (taux de diffusion) est plus rapide.¹³

D. Mangelinck et al¹⁴ supposent que les contraintes sont à l'origine du retard observé dans la formation de NiSi, cette dernière est contrôlée par la diffusion réactive. L'effet des contraintes observé est en bon accord avec des études théoriques menées par Johnson et Martin.^{15,16} Les auteurs ont montré que les contraintes modifient la cinétique de formation d'une phase contrôlée par diffusion réactive.

I. 6 Revue sur la formation des siliciures :

I. 6. 1 Principe de fonctionnement du transistor : la figure I. 6 présente une coupe transversale d'un transistor MOS.

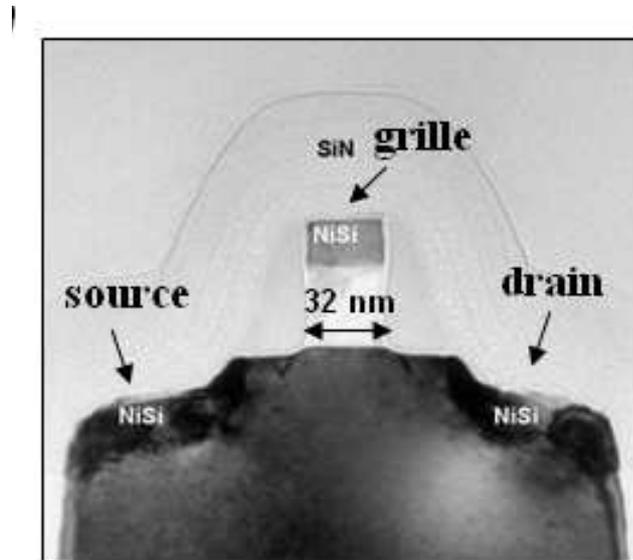


Figure I. 6 Image MET d'un transistor MOS

Le transistor MOS est un transistor dit « à effet de champ » constitué d'un substrat semiconducteur recouvert d'une couche d'oxyde sur laquelle est déposée l'électrode de grille. Par le biais d'une différence de potentiel appliquée entre grille et substrat, est créée, dans le semiconducteur, un champ électrique qui a pour effet de repousser les porteurs majoritaires loin de l'interface oxyde-semiconducteur et d'y laisser diffuser les porteurs minoritaires venus de deux flots de type complémentaire au substrat, la source et le drain. Ceux –ci forment une couche de charge mobiles appelée canal. Ces charges sont susceptibles de transiter entre le drain et la source situés aux extrémités du canal.

I. 6. 2 Historique sur l'utilisation des siliciures : La miniaturisation des composants CMOS conduit à la réduction de la largeur de grille en polysilicium prédit par Moore (nœud 32 c. a. d. la largeur de grille est de 32nm). Ainsi la vitesse de réaction augmente (moins de temps de transit). Cependant la résistance effective totale augmente considérablement avec la réduction d'échelle. L'utilisation d'un siliciure de faible résistivité est considérée comme une meilleure solution pour palier à ce problème.

Cependant, autres propriétés du siliciure altèrent les performances du transistor, nous citons : la formation de phases de haute résistivité avant ou après le siliciure en question, la rugosité à l'interface de réaction, les contraintes causées par les différences de volumes entre les phases formées et la présence des impuretés. Alors l'optimisation des performances du transistor nécessite une bonne compréhension des différents phénomènes mise en jeu. Les premiers siliciures utilisés furent des siliciures des éléments réfractaires (WSi_2) à cause de leur bonne stabilité thermique. Au fur et à mesure de la miniaturisation, WSi_2 a été remplacé par le $TiSi_2$ qui permet de former des siliciures sur des grilles jusqu'à $0,20\mu m$ à plus basse température. La transformation polymorphique de la phase haute résistive $TiSi_2$ -C49 ($60-70\mu Ohm-cm$) à la phase basse résistive $TiSi_2$ -C54 ($10-12\mu Ohm-cm$) est limitée par la germination aux joints de grains. Ce mécanisme devient une problématique avec la réduction de la zone à silicier¹⁷. Maex et al¹⁸ ont proposé d'introduire le $CoSi_2$ pour les technologies $0,25\mu m$ et au-delà. Il a été choisi pour sa faible résistivité et ses faibles contraintes de formation. Au cours du temps, ce siliciure devient inadapté avec les nouvelles architectures des transistors. En effet, la réduction de taille des dispositifs exige une diminution de l'épaisseur du siliciure. D'un autre côté, la formation de $CoSi_2$ est contrôlée par germination ce qui entraîne une rugosité de l'interface de réaction ; cette rugosité s'accroît avec la diminution de la taille (elle est de 30% pour une épaisseur de siliciure de $25nm$)¹⁹. Alors une augmentation indésirable de la résistivité de contact est observée avec l'augmentation des courants de fuite. De plus, la formation de $CoSi_2$ est limitée par la diffusion importante des atomes de Si, suite aux mécanismes de relaxation ces lacunes migrent du substrat vers l'interface de réaction où elles coalescent et forment des trous qui entraînent une augmentation de la résistivité.

Enfin, pour les générations les plus avancées $NiSi$ a été choisi à cause de sa faible résistivité, sa formation à basse température et la faible consommation de Si par rapport aux précédents siliciures. Le tableau 1 récapitule les propriétés les plus importantes des trois siliciures utilisés.

Nœud (µm)	siliciure	T formation (°C)	Si consommé/ unité métal (nm)	Rs µΩ.cm	Les limitations
0,25	C54-TiSi ₂	600-700	2,3	13-20	Détérioration du substrat
0,18	CoSi ₂	600-700	3,6	14-20	Consommation excessive de Si. Rs augmente pour les petites dimensions
65nm	NiSi	400-500	1,8	14-20	Dégradation à haute température.

Tableau I. 1 caractéristiques des différents siliciures.

Alors, du point de vue technologique l'intégration du siliciure basse résistivité nécessite une étude détaillée de la réaction qui mène à sa formation. En effet, les éléments clés qui dirige sa formation sont généralement inconnus : la rugosité de l'interface, le (s) mécanisme (s) limitant (s) la croissance des phases et l'espèce diffusante. L'effet de la variation du substrat sur la formation des phases est aussi inconnu.

I. 6. 3 Séquence de formation des phases : diagrammes des phases

Le diagramme des phases binaire Ni-Si²⁰ est présenté sur la figure I. 8, c'est un diagramme assez complexe, qui montre la formation de neuf phases plus Ni et Si. La solubilité du Ni dans Si est faible, par contre le Si est soluble à 10% dans le Ni.

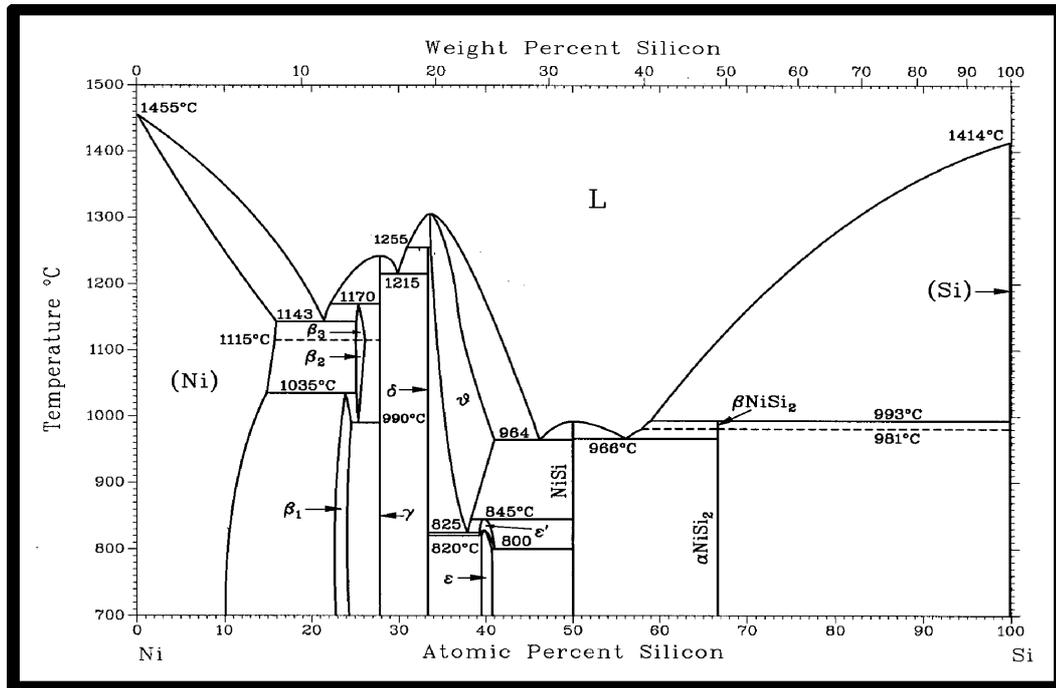


Figure I. 8 Diagramme d'équilibre de phases du système binaire Ni-Si)

I. 6. 4 La Réaction entre un film mince de Ni avec un substrat épais de Si :

L'intérêt technologique au système Ni/Si a vu le jour depuis plus de 40 ans. De très nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de la séquence et de la cinétique de formation des phases dans ce système. La majorité des travaux publiés ont utilisés, des films minces de Ni déposés par pulvérisation cathodique sur des substrats de Si de pureté 99,9%. La méthode de suivre la réaction à l'état solide et la cinétique de croissance des phases est classique, elle consiste à chauffer les échantillons à différents temps (recuit isotherme) les tremper, puis mesurer certaines propriétés physiques qui sont proportionnelles au le volume de la phase formée. Ces études utilisent généralement des recuits isothermes car ils sont mieux adaptés pour ce type d'études.

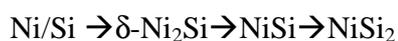
On résume dans le tableau I. 2 les caractéristiques cristallographiques des phases formées en alliant le Ni avec Si.

phase	Composition (%)	structure	Paramètre de maille (Å)			T fusion (°C)
			a	b	c	
(Ni)	0-15,8	CFC		3,52		<1455
$\beta(\text{Ni}_3\text{Si})$	22,8-24,5	CFC		3,50		<1170
$\gamma(\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12})$	26,5-29,5	hex.	6,67		1,22	<1245
$\theta(\text{Ni}_2\text{Si})$	32,5-41,5	Hex.	3,80		4,89	<1306
NiSi	49,5- 51,0	Ortho.	5,62	5,18	3,34	992
$\delta(\text{Ni}_2\text{Si})$	32,5-34,5	Ortho.	7,06	4,99	3,72	<1300
$\epsilon(\text{Ni}_3\text{Si}_2)$	39-41	Ortho.	5,62	5,18	3,34	<830
NiSi_2	66,67	CFC		5,40		<990
(Si)	100	C(diamant)		5,43		<1414

Tab
lea
u I.
2
Do
nné
es
cris
tall
ogr
aph
iqu
es
des

siliciures de Ni.ⁱ

Ces travaux ont conclus que les phases formées dans le cas de la réaction d'un couple massif (voir diagramme d'équilibre) ne sont pas toutes observées lors de la réaction en films minces. En effet, que trois phases se forme séquentiellement, sont issues de la réaction d'un film mince de nickel (de différentes épaisseurs) avec un substrat épais de silicium selon la séquence suivante .^{21- 24}



La formation des deux premières phases est contrôlée par la diffusion de Ni, alors que celle de la dernière phase (NiSi_2) est contrôlée par germination.

$\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ est le premier siliciure qui se forme vers 250°C, sa croissance suit une loi linéaire parabolique²⁵, se poursuit jusqu'à consommation totale du film de Ni. A ce moment, c'est le NiSi qui se forme et croît par consommation de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$. La cinétique de croissance de NiSi est contrôlée par diffusion. La température de formation de NiSi dépend de l'épaisseur initiale du film de Ni.

ⁱ Les paramètres de maille de la phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ correspondent aux compositions : 41 at. % Si.

Cependant, les caractérisations in situ en DRX de la réaction d'un film mince de Ni avec un substrat de Si amorphe, ont montré un retard dans la formation de NiSi par rapport à la consommation totale du film de Ni.¹⁴ Ce retard a été expliqué par le développement d'un champ de contraintes important qui limite la diffusion.

NiSi₂ est le dernier siliciure qui se forme, sa croissance est limitée par germination. Il se forme à haute température (700°C) et croît par consommation de NiSi et Si.

En revanche, des travaux récents réalisés en DRX in situ^{5, 26-28} sur différents échantillons (différentes méthodes de préparation) ont montré que, la séquence des phases est plus compliquée et mis en évidence la formation des phases riche en Ni simultanément. Ce résultat a été vérifié dans plusieurs échantillons préparés différemment. Les auteurs ont mis en évidence la formation de Ni₃Si₂ et Ni₃₁Si₁₂.

La phase Ni₃Si₂ a été observés lors de la réaction de différentes épaisseurs du film de Ni avec Si (100), sous différentes conditions de recuit. Il a été reporté que, cette phase se forme suite à une instabilité thermodynamique du film qui résulte de l'augmentation de l'énergie d'interface du système par rapport à l'énergie de volume. L'augmentation de l'énergie d'interface est la conséquence de la diminution importante de l'épaisseur de la couche de Ni₂Si consommée au profit de NiSi.²⁸ Kittl et al²⁹ ont montré que, la formation de Ni₃Si₂ est contrôlée par germination avec une énergie d'activation égale à $1,92 \pm 0,15$ eV.

La formation de Ni₃₁Si₁₂ a été observée lors de la réaction d'une épaisse couche de Ni avec Si(100) au cours du recuit isochrone avec une rampe rapide. Cette phase se forme entre Ni et δ -Ni₂Si quand ce dernier devient épais, les atomes de Ni n'ont pas suffisamment de temps pour parcourir une longue distance (couche de Ni₂Si) et arriver à l'interface de réaction pour former Ni₂Si. Alors, Ni₃₁Si₁₂ (sa composition est proche de celle de Ni₂Si) se forme entre Ni et Ni₂Si.

Plusieurs travaux sur les phases riches en Ni (références cités avant) ont reporté qu'au début de la réaction (basses températures), un pic de DRX a été détecté, il est attribué à une phase riche en Ni qui se forment et croissent simultanément avec la phase δ -Ni₂Si et qui précède la formation de NiSi. Ce pic de DRX a été observé dans différents échantillons au cours de différents recuits.

La nouvelle phase apparaît avant la formation de NiSi, juste au début de la croissance de Ni₂Si. Par conséquent, cette phase ne peut pas être Ni₃Si₂, en effet, cette dernière se forme entre Ni₂Si et NiSi suivant la réaction $\delta\text{-Ni}_2\text{Si} + \text{NiSi} \rightarrow \text{Ni}_3\text{Si}_2$.

En réalité l'identification de cette nouvelle phase est compliquée. En effet, d'après les fiches JCPDS le nouveau pic de DRX est peut être attribués à plusieurs phases riches en Ni qui diffractent dans la même position angulaire. De plus ces phases sont texturées ce qui limite le nombre de pics diffractés.³⁰

Des travaux très récents réalisés par C. Coia³¹ et par la suite S.Gaudet et al³² ont identifié cette phase comme étant la phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ stable à haute température (825°C).²⁰ Les auteurs³² confirment la formation de cette phase dans plusieurs échantillons préparés dans différentes conditions (présence des dopants, épaisseurs du film, méthode de dépôt, et conditions de recuits....).

La thermodynamique seule n'explique pas la formation de la phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$. En effet, c'est une phase métastable à basse température. Par conséquent, son énergie libre est la plus élevée que, celles des autres phases stables à basse température (Ni₃Si₂, Ni₃₁Si₁₂, NiSi, NiSi₂).

La formation de $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ est privilégié pour deux raisons :

- a. la phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ hérite la texture de la phase $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$, cette propriétés est peut être justifiée par la grande similitude des structures cristallines de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ et $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$. Donc la formation des germes de $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ nécessite une faible énergie d'interface. Par conséquent, le réarrangement atomique pour former la nouvelle phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ à partir de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ nécessite une diffusion à courte distance.
- b. La phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ peut germer dans un grand gradient de concentration à l'interface, en effet, c'est une phase non stoechiométrique ces germes même admettent un gradient de concentration.

Remarque :

Il est important de préciser que la différence entre les « anciens » et les nouveaux travaux de recherche sur le système Ni/Si remonte aux limites des techniques de caractérisations utilisées. En effet, toutes les phases riches en Ni observées récemment ont été détectées par DRX in situ au

synchrotron. Alors, qu'avant les caractérisations sont faites par des techniques ex situ. Ces techniques sont incapables de détecter les phases riches en Ni car elles ont une de courte durée de vie.

I. 6. 5 La réaction d'un film mince de Si avec un substrat épais de Ni :

Dans le cas où le film de Ni est en excès, la réaction avec Si (limités) mène à la formation de trois phases : Ni_2Si , $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ et Ni_3Si .^{33, 34} Ni_2Si se forme en premier, les phases se forment avec un ordre en augmentant la concentration de Ni.³⁵ Quand le Si est complètement consommé $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ se forme à l'interface Ni/ Ni_2Si vers 350°C. Ni_3Si se forme vers 450°C à l'interface $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ /Ni.

I. 6. 6 La Réaction en massif et en couple de diffusion :

Pour les deux configurations (massif ou couple de diffusion), toutes les phases présentées sur le diagramme d'équilibre se forment. La phase Ni_3Si_2 se forme après un long recuit ou bien à hautetempérature.³⁶⁻³⁹

Comme dans le cas de la réaction en film mince, Ni_2Si est le premier siliciure qui se forme et croît par consommation de Ni et Si. Le flux des atomes de Ni est tellement important alors il transforme tous grains d'un autre siliciure qui peut se former à l'interface de réaction en Ni_2Si .

Zhang et al³⁸ reportent que, Ni_3Si_2 se forme avant NiSi à l'interface $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{Si}$ alors que, Chen et al⁴⁰ et Gas et al⁴¹ reportent le contraire.

En résumé, la séquence des phases en massif ou en couple de diffusion est la suivante : Ni_2Si se forme en premier suivie NiSi et $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ puis Ni_3Si_2 et finalement NiSi_2 et Ni_3Si . Les phases coexistent avec différentes épaisseurs (selon les coefficients de diffusion et les constantes de réactions aux interfaces).

I. 7 Effet des dopants (As et B) sur la siliciuration :

En technologie CMOS, le siliciure NiSi est issu de la réaction d'un film de nickel avec un substrat de silicium (mono et polycristallin) fortement dopé. Les dopants sont introduits dans le silicium par implantation ionique à la surface du substrat où le siliciure va se former. Par conséquent, les dopants interviennent dans la formation des siliciures. En effet, il a été montré que le P modifie le premier siliciure de rhodium du monosiliciure (RhSi) en (Rh_2Si).⁴²

Les dopants fréquemment utilisés, en technologie, sont le bore pour le type p et l'arsenic et le phosphore pour le type n. Ils sont introduits en faible quantité, inférieures à leur limite de solubilité

dans le Si. En effet, pour des concentrations supérieures à cette limite des phénomènes de précipitation interviennent et par conséquent les dopants sont désactivés et ne fournissent plus de charge. Les limites de solubilité des dopants dans le silicium et dans le siliciure sont des facteurs qui influencent leur redistribution au cours de la croissance des siliciures.⁴³⁻⁴⁵ La diffusion des dopants dans les siliciures joue également un rôle important sur leur redistribution.⁴⁶ On présente sur le tableau I. 3 les limites de solubilité des trois dopants entre 700 et 1000°C dans le silicium :

Dopant	$C^{sol}(cm^{-3})$
As	$1,3 \times 10^{23} \exp(-0,42eV/KT)^{47}$
B	$9,2 \times 10^{22} \exp(-0,73eV/KT)^{48}$
P	$2,5 \times 10^{23} \exp(-0,62eV/KT)^{49}$

Tableau I. 3 limites de solubilité des différents dopants dans le silicium.

Il a été montré que les dopants forment des composés binaires avec le Ni avec des énergies comparables à celles de la formation des siliciures⁵⁰: NiSi(-92Kj/mol), NiB(-102Kj/mol), NiP(-133Kj/mol), NiAs(-93Kj/mol). Ainsi, une compétition cinétique est fortement probable entre la formation de Ni_xSi_y et Ni_xD_y (D est un atome dopant).

Dans la revue bibliographique qui suit on présente l'effet des dopants, principalement l'As et le B, sur la formation des siliciures de nickel et leur redistribution.

L'effet du B sur la siliciuration de Ni était l'objet de plusieurs travaux. Les résultats obtenus ont montré un décalage de la séquence de formation des phases vers les hautes températures et un ralentissement de la cinétique de croissance de Ni_2Si et $NiSi$.^{51,52}

L'étude de la redistribution des dopants était consacrée au stade de croissance de Ni_2Si . En effet, c'est le premier siliciure qui se forme et par conséquent la redistribution des dopants au cours de sa croissance influe sur leur redistribution au cours de la croissance des siliciures qui se forment après.

Il a été montré que le B diffuse aux joints de grains de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ et ségrège à l'interface siliciure/Si et à la surface du siliciure⁵³ alors que, Tokarev et al⁵⁴ montrent que le B ségrège aux joints de grains de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$. Une ségrégation du B à l'interface NiSi/SiO_2 est aussi observée par Pawlak et al.

52

Les études sur la redistribution de l'As ont montré qu'il n'y a pas d'effet snow plow d'As à l'interface siliciure/Si^{55,56} il se redistribue d'une façon homogène en volume du siliciure. Cependant, Ohdomarie et al⁵⁷ ont mentionné un rejet de l'As, lors de la croissance des deux phases $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ et de NiSi , à l'interface siliciure/silicium et profondément dans le silicium. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus récemment par Pawlak et al⁵⁸ lors de leur étude des mécanismes de redistribution de l'As lors de la croissance de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$. Les auteurs ont ajouté que, la redistribution de l'As dépend de la cristallinité des substrats. Après siliciuration totale de Ni_2Si la proportion de l'As qui s'accumule à l'interface siliciure/ SiO_2 est de 51% dans le cas du silicium polycristallin et elle est de 13% dans le cas du silicium amorphe.

Les anciens travaux sur la redistribution des dopants utilisent RBS comme technique de caractérisation. Récemment, c'est le SIMS qui devient la technique incontournable pour ce type d'étude. Nous pensons que, la différence des limites de détection entre les deux techniques utilisées qui est derrière les différences des résultats présentés dans les références 55 et 56 et les références 57 et 58.

Des résultats divergents sont obtenus lors de l'étude de l'effet d'As sur la cinétique de croissance des siliciures de Ni. Il a été montré que, l'As⁵⁶ et le P⁵⁹ stimulent la croissance de Ni_2Si . Cependant, Rinderknechet et al⁵¹ et Pawlak et al⁵² ont montré, contrairement aux résultats précédents, que l'As et le P n'ont pas d'effet important sur la cinétique de croissance de Ni_2Si . Récemment, Jiang et al⁶⁰ ont montré que, l'As modifie la cinétique de croissance de Ni_2Si . En effet, ils ont remarqué que, la réaction limite la croissance de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ au lieu de la diffusion. Dans une étude comparative entre l'effet de l'As et du B sur la siliciuration⁶¹ il a été montré que, l'As retarde la formation de NiSi : une double couche $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{NiSi}$ se forme dans le cas de l'implantation en B alors une seule couche s'est formée dans le cas de l'implantation en As.

Chapitre II : METHODE EXPERIMENTALES

Nous allons commencer ce chapitre par une description de la préparation des échantillons : le nettoyage des substrats, l'implantation ionique et les dépôt métallique. La deuxième partie sera consacrée à la présentation des techniques expérimentales utilisées. Deux buts sont envisagés dans cette thèse :

- 1) Détailler la séquence de formation des phases riches en Ni,
- 2) Mettre en évidence l'effet des dopants sur la cinétique de croissance des phases,
- 3) Etudier la redistribution des dopants au cours de leur croissance.

Pour réaliser cette étude on s'est basé principalement sur deux techniques expérimentales : pour la première partie nous avons utilisés la diffraction des rayons X *in situ* (nous allons consacré une grande partie pour décrire cette technique qui était largement utilisée dans ce travail). Les mesures par cette technique ont été complétées par des mesures de la résistivité et la calorimétrie différentielles. Dans la deuxième partie de cette thèse nous avons utilisés la sonde atomique tomographique assisté par laser qui est une technique originale et unique pour l'étude de la redistribution des dopants à l'échelle atomique.

II. 1 Préparation des échantillons :

Les échantillons utilisés dans ce travail sont principalement des couches minces de nickel avec des épaisseurs qui varie entre 15 et 150nm déposées par pulvérisation cathodique sur des wafers de silicium monocristallins sans dopants, dopés homogènes et implantés en As ou bien en B.

Le silicium s'oxyde rapidement à l'air. L'oxyde natif forme une couche de quelques nanomètres à la surface, cette dernière joue le rôle d'une barrière à la réaction entre le film de nickel déposé et le substrat et par conséquent limite la formation des siliciures.

Pour remédier à cela, avant de faire les dépôts on prépare un bain de solution d'acide fluorhydrique (HF) dilué à 5%. Cette solution permet de nettoyer les substrats de la couche d'oxyde qui peut altérer la réaction film mince/Si. On plonge les substrats pendant 1min dans cette solution. Avant de les introduire au pulvérisateur, on sèche l'HF en excès (qui reste à la surface) au N₂.

Le dépôt des couches de nickel se fait par pulvérisation cathodique magnétron dans une enceinte sous vide de base (10^{-8} mbarr). La cible de nickel est introduite dans l'enceinte à vide, elle est fixée sur une électrode refroidie (cathode) que l'on porte à une tension négative de 300 à 500V. Le porte substrat qui constitue l'anode est situé à une distance d'environ 11cm de la cathode et est maintenue à la masse. Le dépôt est réalisé sous une pression de 10^{-3} mbarr d'argon très pur qui s'ionise et forme un plasma sous l'effet du champ électrique appliqué entre les deux électrodes. Le plasma d' Ar^+ ainsi formé entre l'anode et la cathode contient des électrons qui sont attirés par l'anode et des ions positifs (Ar^+) qui sont attirés par la cathode du fait de sa polarisation négative. Sous l'effet de l'impact des ions d' Ar^+ , des atomes de Ni sont expulsés de la cible de nickel (cathode). Les atomes de Ni expulsés se condensent sur le substrat et forment une couche.

Au cours du dépôt, on tourne le porte-substrat avec une vitesse de 7tr/min, ce qui permet d'avoir une meilleure homogénéité du film.

Les conditions de dépôts utilisées dans le cadre de ce travail ont été fixées suite à plusieurs calibrations réalisées préalablement et qui permettent d'avoir des films minces moins rugueux⁶². Des mesures de réflectivités (RRX) préalables nous ont permis de contrôler l'épaisseur de la couche ainsi déposée.

II. 2 Techniques de caractérisation :

II.2. 1 La diffraction des rayons X in situ :

La diffraction des rayons X (DRX) in situ est une technique incontournable pour l'étude des transformations des phases et leur identification. En effet, contrairement à la DRX ex situ, les mesures in situ permettent de suivre avec une grande précision les transformations des phases au cours des recuits, en réduisant le temps d'acquisition, sans rater des étapes transitoires.

a) Principe des mesures par DRX :

Le principe de la diffraction des rayons X est basé sur l'interaction du rayonnement X monochromatique de longueur d'onde λ avec un matériau cristallin. Cette interaction obéit à la loi de Bragg :

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

où d est la distance interréticulaire, n est l'ordre de diffraction et θ est l'angle de Bragg (2θ est l'angle entre le rayon incident et le rayon diffracté).

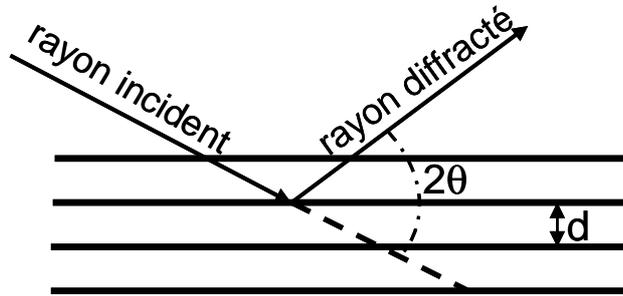


Figure II. 9 schéma du principe de la diffraction des rayons X

La figure II.1 schématise le principe de la diffraction des rayons X. la longueur d'onde du faisceau sondé est de l'ordre de grandeur de la distance réticulaire. Il est important de mentionner que, la DRX permet de confirmer la présence d'une phase, mais ne permet pas de conclure sur l'absence d'une phase dans un échantillon. La géométrie, la disposition des grains dans l'échantillon ou leur positionnement par rapport au détecteur (c. f. fig. II.1) peut faire en sorte que les conditions satisfaisant la loi de Bragg ne soient pas remplies lors de la mesure ou que l'intensité diffracté soit trop faible pour être distinguée du bruit.

La relation de Bragg se traduit d'une manière plus générale par l'expression vectorielle :

$$\vec{G} = \vec{K}d - \vec{K}i = \vec{q}$$

Où : \vec{q} est le vecteur de diffusion et \vec{G} un vecteur du réseau réciproque :

$$\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

Où : \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* sont les vecteur de base du réseau réciproque.

a. 1) Identification des phases :

Les siliciures qui se forment par réaction à l'état solide sont polycristallins avec des grains de différentes orientations. La technique de caractérisation la plus utilisée dans ce cas est la géométrie Bragg-Brentano dans laquelle l'échantillon tourne d'un angle θ par rapport au faisceau incident pendant que le détecteur tourne d'un angle 2θ . Généralement, l'identification des phases formées se fait soit par la comparaison des diagrammes obtenus (position des pics et intensités) avec la base de

données JCPDS, sinon en simulant les spectres de diffraction avec le logiciel de cristallographie « CaRine Crystallography ».

a. 2) Effet de la taille des grains :

Lorsque la taille des grains du siliciure formé est suffisamment petite, il se produit un élargissement des pics de diffraction. La relation de Sherrer⁶³ permet de remonter à la taille moyenne des grains diffractants (t) à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (ϵ) et l'angle de Bragg (θ) suivant :

$$t = \frac{\lambda}{\epsilon \cos\theta}$$

En général, en films minces les grains ont une structure colonnaire, et donc la taille des grains est égale à l'épaisseur du film.

a. 3) Etude de la cinétique de croissance des phases par DRX :

Dans ce travail, nous avons étudié la cinétique de la croissance des siliciures formés dans différents échantillons. On s'est basé principalement sur la technique de DRX in situ. Le suivi de la variation des aires sous les pics de diffraction en fonction des conditions de recuit permet de déduire la cinétique de croissance des phases. La relation entre les deux grandeurs est donnée par :

$$\frac{I(t)}{I_0} = K(\theta, T) \times \frac{V_{phase}}{V_{totale}}$$

Où I_0 est l'intensité incidente, $K(\theta, T)$ est le facteur de forme, V (totale) est le volume d'interaction sondé par les rayons X.

Le facteur de structure K dépend de plusieurs paramètres (polarisation du rayonnement, texture, l'angle de diffraction...). L'expression analytique de ce facteur est difficile à déduire dans le cas des films minces où les composants formés présentent une certaine texture. En première approximation, ce

facteur est constant au cours des recuits isothermes ou isochrones en admettant que la phase formée ne change pas de texture au cours de sa croissance. Cependant, il varie avec le temps dans le cas où la phase formée est une phase non stoechiométrique qui change de composition au cours de sa croissance et garde la même structure cristalline.

Durant ce travail, les fit des pics de DRXⁱⁱ est fait avec la fonction Pseudo-Voigt⁶⁴ (PV) qui est une combinaison linéaire de la fonction Gaussienne (qui prend en compte l'intensité et la largeur à mi-hauteur des pics) et la fonction Lorentzienne (qui prend en considération l'étalement des pics). La fonction PV a montré un meilleur ajustement entre les pics expérimentaux et les fit réalisés. La fonction PV utilisée est donnée par :

$$f(\theta) = M \left(A e^{-\frac{(\theta - \theta_0)^2}{\frac{FWHM}{2\sqrt{\ln 2}}}} \right)^2 + \frac{1 - M}{(1 + 2(\theta - \theta_0)/FWHM)^2}$$

Quatre paramètres sont pris en considération au cours des fit : la position du pic (2θ), l'intensité (I), la largeur à mi-hauteur (FWHM) et M est le coefficient de combinaison entre les deux fonctions Gaussienne et Lorentzienne et qui varie entre 0 et 1.

b) Description du dispositif de DRX :

Le dispositif utilisé est un diffractomètre commercial « Philips X'pert MDP ». Les rayonnements X sont produits à l'aide d'un tube de Cu, chauffé avec un courant électrique, son refroidissement est assuré par une circulation d'eau.

La détection des rayons X diffractés est assurée par deux détecteurs : un est utilisé pour la géométrie Bragg-Brentano (mode θ - 2θ) et l'autre est adapté à la géométrie film mince. Le diffractomètre dispose aussi de trois porte échantillons : un pour les caractérisations ex situ et deux autres, selon la température atteinte, sont dédiées aux caractérisations in situ :

- le « spinner » est désigné pour les caractérisations ex situ des poudres ou des plaquettes, le spinner permet de faire des rotations au cours des caractérisations ce qui assure une homogénéité de diffraction.

ⁱⁱ Pour les études cinétiques, les fits des pics de DRX ont été réalisés à l'aide des logiciels développés par Me Mangelinck

- les chambres « TTK450 » et « HTK1200 » permettent de réaliser des analyses de diffraction en température jusqu'à 450 et 1200°C respectivement, les caractérisations sont réalisées sous un vide de 10^{-6} mbarr.

Nous avons utilisé la géométrie Bragg-Brentanno pour suivre la formation des siliciures en fonction du temps, lors des recuits isothermes ou par palier de température, lors des recuits isochrones. La vitesse maximale de montée en température est 35°C/min, quand la température souhaitée est atteinte le diffractomètre exerce des balayages successifs de l'échantillon. Nous avons donc un suivi dans le temps de l'évolution des pics de diffraction.

II.2. 2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) :

a) Principe de mesure par DSC

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique de caractérisation in situ qui permet de mesurer le flux de chaleur qui se produit au cours du changement d'état accompagné par un échange d'énergie (chaleur absorbée ou dégagée) pendant un temps donné. Les mesures d'échange de chaleur sont délicates car il est difficile d'isoler un système. La mesure différentielle s'affranchit de ce problème puisqu'elle est différenciée par un témoin placé dans les mêmes conditions et subissent par conséquent les mêmes perturbations environnementales. Ceci engendre une nette amplification du signal détecté.

b) Description du dispositif de DSC :

Les caractérisations par DSC mesurent l'énergie nécessaire (chaleur absorbée ou dégager) pour garder l'équilibre thermique entre un échantillon, de température T_e et une référence de température T_r au cours du recuit isotherme ou isochrone.

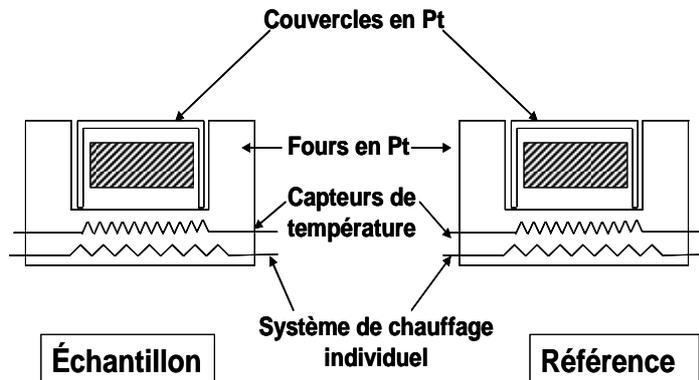


Figure II.2 schéma d'un calorimètre différentiel à balayage

Le dispositif utilisé dans cette étude est schématisé sur la figure II. 10, il est constitué de deux coupelles en platine, l'une contient l'échantillon et l'autre contient la référence. Les capteurs de températures sont fixés aux deux coupelles. Un système d'asservissement rétablit la différence de température entre les deux coupelles en mesurant la puissance nécessaire. Les recuits (isothermes ou isochrones) sont réalisés à l'aide de deux fours, l'un pour l'échantillon et l'autre pour la référence.

Les échantillons sont déposés dans des creusets d'aluminium et le tout est introduit dans la coupelle en Pt. Les mesures de DSC sont réalisées sous Ar dont le flux du gaz est contrôlé à l'aide d'un débitmètre massique. Un système de pompage est installé qui assure un vide primaire dans les cellules. Avant chaque expérience une série de purge est réalisée afin d'éviter toute oxydation lors des traitements thermiques.

c) Analyse en films minces par DSC :

En général les analyses par DSC sont désignées aux caractérisations des systèmes massifs sinon dans le cas des couches minces la technique a été utilisée pour des échantillons auto supportés⁶⁵ (sans substrats). Les analyses de la réaction des couches minces avec substrats épais (notre cas) ont montré que la chaleur fournie pour chauffer le substrat masque totalement les effets thermiques dus aux réactions. En effet, l'épaisseur du substrat est 10000 fois plus que l'épaisseur du film déposé.

Pour franchir ce problème, F. Nemouchi⁶⁶ a proposé d'amincir la face arrière du substrat par attaque chimique ce qui permet de minimiser la contribution du substrat. Cette technique a été appliquée avec succès pour l'étude cinétique de la croissance des siliciures de Ni²⁵. En effet, la

contribution du substrat a nettement diminué et les effets thermiques dus réactions sont présentées par des pics importants. Cependant, la préparation des substrats a montré beaucoup de difficultés, car elle entraîne des trous dans la plaquette de Si qui peuvent modifier les phénomènes qui engendrent la formation des siliciures.

Récemment, K. Hoummada,⁶⁷ dans le cadre de sa thèse, a proposé deux solutions pour éviter ce problème :

- utiliser des substrats minces polis mécaniquement sur les deux faces (épaisseurs 100 μm)
- réaliser des dépôts des couches métalliques sur les deux faces du substrat avec une épaisseur identique ce qui revient à déposer une couche de métal sur un substrat de 50 μm d'épaisseur.

Cette technique permet d'obtenir des thermogrammes des DSC exploitables (des signaux importants) pour des études cinétiques de la réaction des films minces métallique de différents systèmes^{68, 69} avec un substrat de silicium.

II. 2. 3 Mesures de résistivité quatre pointes :

La mesure de résistivité quatre pointes est une mesure de résistance de surface. Il existe plusieurs configurations spatiales des pointes sur la surface. La figure II. 11 représente le montage en ligne des quatre pointes qui a été retenu pour le dispositif utilisé. Les mesures ont été réalisées en continu lors de traitement thermique de nos échantillons.

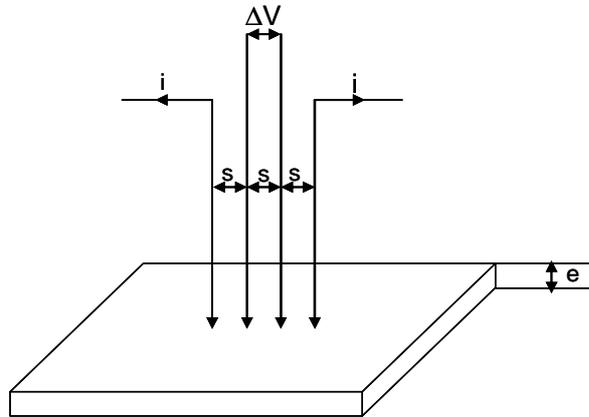


Figure II.3 montage de mesure de résistivité quatre pointes en ligne.

a) Principe de mesure de résistivité quatre pointes :

Le principe de mesure est simple, il suffit d'injecter un courant i par l'intermédiaire de deux pointes et de récupérer la tension par les deux autres pointes.

Ainsi de la loi d'Ohm ($V=RI$), nous pouvons déterminer directement la résistance carrée à partir de laquelle on peut remonter à la variation de l'épaisseur du film en croissance suivant la relation :

$$Rs = \frac{\pi}{\log 2} \times \frac{V}{I} = \frac{\rho}{e}$$

Où R_s (ohm/sq) est la résistance de surface, $V(V)$ est la tension, $I(A)$ est l'intensité du courant appliqué, $\rho(Ohm.cm)$ la résistivité et $e(m)$ l'épaisseur de la couche en croissance.

Cette relation est vérifiée dans un seul cas où le film contient une seule couche, par contre si le film est constitué de plusieurs couches la résistance mesurée est une résistance apparente de plusieurs résistances en série :

$$\frac{1}{Rs} = \frac{1}{Rs_1} + \frac{1}{Rs_2} + \frac{1}{Rs_3} + \dots$$

En raison de la facilité et la rapidité de sa mise en œuvre, cette mesure a été largement utilisée pour les études cinétiques lors de la croissance des phases^{2,12,70} dans le système Ni/Si.

b) Dispositif utilisé pour les mesures de R_s in situ:

Les mesures de R_s in situ sont réalisées sous un vide secondaire (10^{-7} mbarr) assuré par un système de pompage turbomoléculaire. On dépose les quatre pointes de W sur la surface de

l'échantillon qui doit être suffisamment grande ($2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$) ce qui permet éviter les effets de bords. On introduit les échantillons dans une canne de quartz. On injecte un courant continu d'intensité 4mA, et on récupère la tension à l'aide d'un voltmètre. L'échantillon ainsi placé est introduit dans une cellule de quartz qui est à son tour placée dans un four mobile, avec lequel on peut réaliser des recuits isotherme ou isochrones. Le dispositif contient deux thermocouples un mesure la température de l'échantillon, il est placé directement à la surface de l'échantillon avec les quatre pointes. Le deuxième mesure la température du four, il est placé à l'intérieur de celui-ci. Les données sont récupérées sur une carte d'acquisition (LABVIEW) en temps réel (1 point de mesure toutes les 0,5sec).⁶²

II. 2. 4 La sonde atomique tomographique assistée par laser :

La sonde atomique tomographique (SAT) assisté par laser est une technique unique qui permet de connaître le détail de l'arrangement des atomes en 3D selon leur nature chimique.

La sonde atomique (SA) a été inventée par Muller et al. en 1968⁷¹, c'est une combinaison d'un microscope ionique à effet de champ (FIM pour Field Ion Microscopy) et d'un spectromètre de masse à temps de vol. Cette technique repose sur deux phénomènes : l'ionisation et l'évaporation par effet de champ.

a) Principe de caractérisation par SAT :

La sonde atomique tomographique (SAT) est un microscope analytique à 3D. Son principe repose sur l'effet de pointe. Le principe général de cette sonde est schématisé en figure II. 12. La nature chimique des éléments présents dans la pointe est identifiée par spectrométrie à temps de vol comme pour les sondes atomiques classiques. De plus, la sonde atomique tomographique est dotée d'un multidétecteur à deux dimensions qui permet de construire des cartographies présentant l'arrangement des atomes à la surface de la pointe. La troisième dimension qui est la profondeur est obtenue par l'évaporation successive des atomes couche par couche.

a. 1) principe de caractérisation par sonde atomique (SA) classique : analyse chimique

L'échantillon, taillé sous la forme d'une pointe très fine, est placé dans l'enceinte d'analyse sous ultravide, la température de travail est de 20 à 80K (ce qui diminue le désordre et la diffusion dans l'échantillon et par conséquent augmente la résolution).

L'échantillon est porté à un potentiel V de plusieurs kilovolts. Le champ électrique ainsi généré au bout de la pointe est $V/\beta R$, où R est le rayon de courbure de la pointe à son extrémité, et β un facteur géométrique. Un champ électrique de 30 à 50 volts/nm peut ainsi être créé pour $R=50\text{nm}$ et $V=10\text{kV}$. Ce champ très élevé polarise les atomes de l'échantillon situé à l'extrême surface de la pointe et conduit à leur évaporation sous la forme d'ions ; sachant que le champ électrique ne pénètre pas à l'intérieur d'un matériau conducteur. En ajustant le potentiel et donc le champ appliqué, on peut évaporer d'une manière contrôlée les atomes de surface, atome par atome et finalement l'explorer en profondeur.

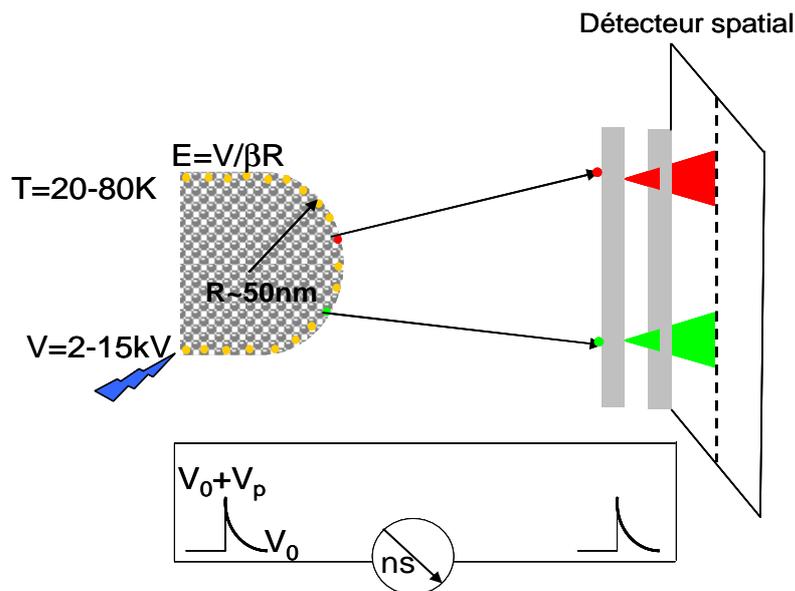


Figure II. 4 Principe général de la sonde atomique tomographique

Les atomes de la pointe sont évaporés sous l'action d'impulsion haute tension V_p (qui permet d'abaisser la barrière de potentiel liant les atomes à la surface) superposées au potentiel continu V_0 appliqué à la pointe.

C'est l'impulsion qui donne l'instant de départ, le signal fourni par le détecteur donnant le temps d'arrivée. Le détecteur est constitué d'un écran fluorescent et conducteur précédé d'un amplificateur de charges qui transforme l'impact ionique initial en un pinceau fin de quelques centaines de milliers d'électrons donnant ainsi un signal aisément détectable.

L'ion volant vers le détecteur porte deux informations essentielles : sa trajectoire et sa vitesse :

- Sa trajectoire, et donc son point d'impact sur l'écran porte l'information de position du site d'émission en surface.
- La conservation de l'énergie implique : $1/2mv^2 = neV$, avec m la masse de l'ion, v sa vitesse, e sa charge et $(V = V_0 + V_p)$ le potentiel de la pointe la mesure du temps $t = L/v$ mis par l'ion pour aller de la pointe au détecteur permet de déterminer le rapport masse sur charge m/n de chaque ion détecté. Cette spectrométrie dite « à temps de vol » permet d'identifier, par leur rapport m/n , les différents éléments chimiques présents dans la pointe.

La résolution en profondeur et latérale est d'environ 3\AA donc chaque atome est localisé avec une grande précision. Toutes les espèces chimiques et leurs isotopes sont détectés.

a. 2) Principe de caractérisation par sondes atomiques tomographiques : multidétecteurs à 3D

Dans la sonde atomique classique, des ions de même nature chimique et de même charge évaporés sur la même impulsion arrivent en même temps sur le détecteur. Une nouvelle génération de sonde, sonde atomique tomographique, a été mise au point par le Groupe de Physique des Matériaux (GPM) de l'université de Rouen en France. Le multidétecteur est constitué d'une série de galettes de microcanaux et d'une anode (damier de 10×10 anodes). Chaque ion provenant de l'échantillon est à l'origine d'une gerbe d'électrons, produite par un multiplicateur d'électrons (galettes de microcanaux). Cette gerbe irradie l'anode. A partir de la mesure des charges électroniques recueillies sur l'anode, le barycentre des charges est calculé. Ce barycentre identifie la position d'un atome évaporé, initialement positionné sur une couche atomique de la pointe.

Successivement, l'échantillon est évaporé couche atomique par couche atomique. La région analysée est reconstruite et visualisée sous la forme d'un volume 3D typiquement de $15 \times 15 \times 100\text{nm}^3$.

Le grandissement (G) de la sonde est fonction du rapport de la distance pointe-écran (d) au rayon de courbure (R) de l'extrémité de l'échantillon :

$$G = \frac{d}{(m+1)R}$$

Où m est un paramètre de valeur proche de 0,6.

b) Principe de caractérisation par sonde atomique tomographique femtoseconde assistée par laser :

La sonde atomique tomographique femtoseconde assistée par laser ouvre un nouveau champ d'application, elle est adaptée à l'analyse des matériaux pas ou peu conducteurs. En effet, avec la sonde atomique tomographique, l'évaporation des atomes est provoquée par une impulsion électrique hyperfréquence (quelques ns de durée), qui est transmise à l'apex de la pointe de façon très dégradée lorsque le matériau est mauvais conducteur de l'électricité. Kellogg et Tsong⁷² puis Tsong et al.⁷³ ont proposé le remplacement des impulsions électriques par des impulsions laser nano ou subnanoseconde. Cependant, l'évaporation avec ces impulsions laser nanoseconde est activée thermiquement par élévation brutale de la température. Cette idée ne fut pas appliquée aux sonde 3D, car elle conduisait à une dégradation des performances (résolution spatiale et spectrale) consécutive à l'augmentation de la température de l'échantillon.

L'utilisation d'impulsion laser ultrabrève « femtoseconde ou picoseconde » permet de surmonter cette limite. Les impulsions laser sont suffisamment brèves (10^{-13} s) pour qu'il n'y ait qu'une très faible d'augmentation de la température de l'échantillon. Cette méthode a permis aussi une meilleure résolution en masse. En effet, l'ionisation et l'accélération des ions sont en fait découplées dans le cas des impulsions ultrabrève ce qui minimise les dispersions de temps de vol et par conséquent améliore la résolution en masse.

c) Préparation des échantillons :

Pour la sonde atomique il faut tailler l'échantillon sous la forme d'une pointe de faible rayon de courbure R (R=20-50nm), qui permet d'atteindre des valeurs de champ électrique très élevées. Nous

présentons dans la série d'images présentées sur la figure II. 5 la méthode avec laquelle nous avons préparés nos pointes.

- Tout d'abord, on dépose une couche de 100 nm de Ni pour protéger la surface de l'échantillon contre l'incorporation du Ga lors de l'usinage par FIBⁱⁱⁱ.
- Ensuite on coupe une tranche de 2.5µm de largeur et de 20 µm de longueur (image 1)
- Prélever par un micromanipulateur (image 2)
- Coller sur une pré-pointe le bot de cette tranche (image 3)
- Couper une tranche ((image 4)
- Rotation de 90° on observe bien notre échantillon collé sur la pré-pointe (image 5)

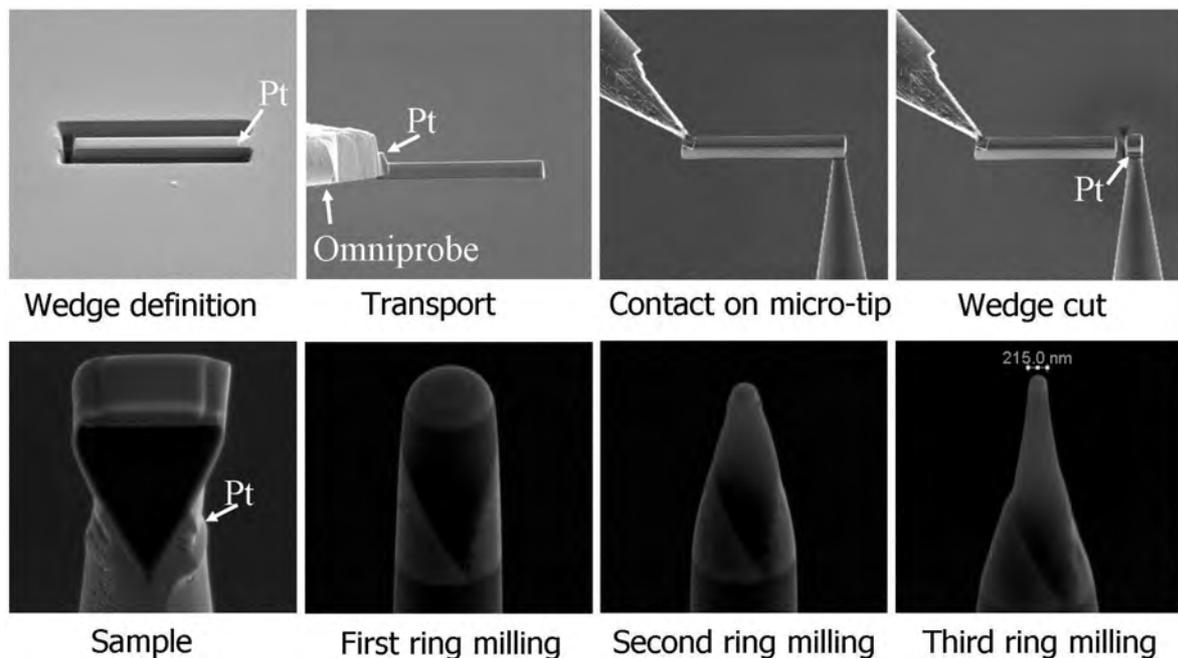


Figure II. 5 : Illustration de la méthode « classique » de préparation des pointes

Enfin, la préparation des pointes se fait à l'aide d'un FIB en utilisant quatre masques ayant une forme de disques, de tailles différentes, placés entre le faisceau de gallium (figure II. 6) et le plot. Nous utilisons ces masques dans un ordre décroissant afin de former une pointe très fine de l'apex. La figure

ⁱⁱⁱ Les ions de Ga⁺ (accélééré à 30KeV) s'implantent et amorphisent la surface de l'échantillon. Pour protéger cette surface, on dépose une couche de Ni qui permet aussi d'avoir une bonne conductivité en surface. Cette couche endommagée par les ions de Ga⁺ sera ensuite enlevée sous faisceau de Ga⁺ de très faible énergie (2KeV).

II. 6 montre une schématisation de la technique de préparation par FIB (la partie haute du schéma) avec en partie base, une visualisation par MEB des quatre étapes de préparation.

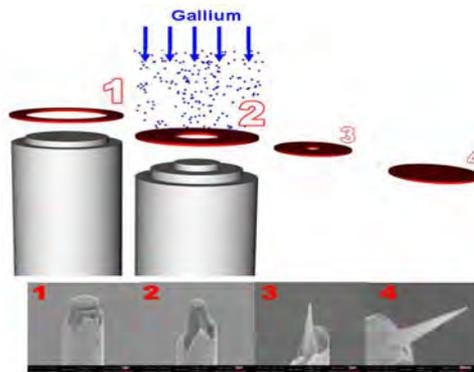


Figure II. 6 : Les étapes d'usinage par FIB : principe général.

La pointe est placée, après fabrication, dans une enceinte sous ultra vide et refroidie à une température de 20 à 70 K. L'application sur la pointe d'un potentiel V positif de 2 à 15 kV, crée à sa surface un champ électrique E pour ioniser et évaporer les ions.

d. Appareillage utilisé : La sonde atomique utilisée dans le cadre de cette thèse est un microscope IMAGO LEAP 3000xHR. Les analyses sont réalisées à une température 50K sous une pression $<3 \times 10^{-9}$ Pa. Le rayonnement Laser est utilisé à une fréquence 100KHz avec une puissance 0,6nJ.

II. 2. 5 Microscopie électronique en transmission (MET) :

Le microscope électronique en transmission est l'outil le plus puissant disponible pour explorer la structure cristallographique de la matière solide à une échelle atomique. Cette technique permet d'observer à 2D des détails allant jusqu'aux arrangements des colonnes atomiques. Les informations obtenues en MET sont de type locales et ne peuvent être généralisées qu'à l'aide d'autres techniques globales.

a) Diffraction électronique d'un cristal :

En microscopie électronique en transmission, la relation de Bragg s'applique à la diffraction des électrons avec deux particularités :

la longueur d'onde des électrons est très petite par rapport aux paramètres cristallins. Les angles

de diffraction sont donc très petits et la condition de Bragg devient : $2\theta = \frac{n\lambda}{d_{hkl}}$

D'autre part la sphère d'Ewald a un rayon très grand ($1/\lambda$) et peut être assimilé à un plan.

- Les échantillons sont très minces et dans le cas d'un monocristal, les domaines de diffraction ont la forme de fins bâtonnets perpendiculaire à la direction d'amincissement.

Pour observer une réflexion d'indice hkl, il faut que la sphère d'Ewald coupe le réseau réciproque. La faible courbure de la sphère d'Ewald et la forme des domaines de diffraction entraînent un grand nombre de réflexion qui forment le diagramme de diffraction. Si le faisceau incident est orienté suivant une direction [u,v,w], le diagramme de diffraction est le plan réciproque (uvw)* qui passe par zéro. Les distances interréticulaires correspondant à une réflexion (hkl) sont données par la formule : $d = \frac{L\lambda}{R}$

Où L est la longueur de caméra

R est la distance de la tâche de diffraction au centre au centre du diagramme de diffraction.

b) Principe de la microscopie électronique en transmission : le principe de base consiste à éclaircir l'échantillon à étudier avec un faisceau d'électrons d'énergie constante de l'ordre d'une centaine de kilovolts (100-200KV). Ce faisceau est focalisé sur l'échantillon par un système condenseur composé de lentilles électromagnétiques et de diaphragmes permettant de régler l'intensité et la taille du faisceau. Le faisceau transmis est projeté sur l'écran du microscope ou sur une émulsion sensible aux électrons. Il existe deux modes de fonctionnement : le mode de diffraction et le mode d'imagerie. Le passage d'un mode se fait en variant la distance focale.

c) Image bidimensionnelle : l'image de l'échantillon est formée soit à partir du faisceau transmis : « champ clair » soit à partir du faisceau diffracté : « champ sombre ». Le contraste de l'image dépend essentiellement de la nature des atomes rencontrés (plus ou moins lourd) de l'épaisseur de l'échantillon et de l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau.

En champ clair, deux principaux mécanismes principaux vont être à l'origine des contrastes observés : - l'absorption des électrons : les zones les plus épaisses ou les plus absorbantes apparaissent noires.

- les réflexions cristallines : lorsqu'un défaut amène localement le réseau qui est dans son voisinage dans une position de Bragg, l'image est alors plus sombre puisque l'amplitude du faisceau transmis est diminuée par la formation de faisceaux réfléchis.

Les parties qui ne sont pas en position de diffraction transmettent bien les électrons et vont apparaître claires d'autant plus que ces zones sont riches en éléments légers.

d) Préparation des échantillons : Lors des analyses MET la profondeur de pénétration des électrons dans le matériau est très faible, il est donc nécessaire d'amincir les échantillons avant de les observer au microscope. Deux méthodes principales de préparation sont connues, soit la préparation des lames par polissage mécanique suivie d'un amincissement ionique cette méthode est désignée pour les observations en vue plane. Dans le cas des observations sur section transverse, la préparation des lames minces s'effectue à l'aide d'un faisceau d'ions focalisé (FIB).

Dans le cadre de cette étude nous avons préparé les échantillons pour des observations en vue plane. Pour cela nous avons utilisé la 1^{ère} méthode.⁷⁴ Les lames minces sont amincies, de la face arrière, suivant la direction perpendiculaire au plan (111) par un amincissement mécanique (150 microns), suivis d'un amincissement chimique.

Chapitre III : RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le chapitre des résultats est partagé en deux sections ; nous allons d'abord présenter, dans la première section, les résultats sur la séquence et la cinétique de formation des phases lors de la réaction d'un film mince de Ni avec un substrat Si(100). La deuxième partie est désignée à l'étude de l'effet du type et de la concentration des dopants sur la séquence et la cinétique de formation des phases. Les résultats obtenus dans la 1^{er} section vont servir comme référence pour la 2^{ème}.

A. Réaction entre un film de Ni avec un substrat Si(100) :

L'objectif de cette partie est de comprendre les mécanismes qui gouvernent la diffusion réactive à l'état solide et d'estimer l'effet de l'épaisseur du film de Ni sur les mécanismes de formation des siliciures lors de la réaction d'un film mince de Ni avec un substrat de Si(100).⁷⁵ L'étude est focalisée sur les phases riches en nickel, nous avons essayé de comprendre les mécanismes de leur formation, croissance et de leur consommation qui restent des questions ouvertes jusqu'à présent.

L'étude est basée principalement sur des caractérisations avec des techniques in situ : diffraction des rayons X (DRX), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la résistivité surfacique à quatre pointes (Rs) lors des recuits isothermes et isochrones. Par ailleurs, nous avons utilisé d'autres techniques de caractérisation ex-situ comme la microscopie électronique en transmission (MET) et la sonde atomique tomographique (SAT).

III. A. 1. Caractérisations par la diffraction des rayons X in situ (DRX) :

Les échantillons ont été caractérisés en temps réel par diffraction des rayons X (DRX) in situ en géométrie Bragg-Brentano. Cette méthode expérimentale permet d'examiner la séquence de formation des phases présentes au cours des recuits du film de nickel déposé sur silicium (100). Nous allons présenter les observations faites sur les différents échantillons au cours des recuits isochrones et isothermes.

Pour éviter toute oxydation du métal et du semi-conducteur lors des mesures in-situ, les échantillons sont recuits sous un vide secondaire (10^{-5} mbar). Le principe de la mesure est d'atteindre la température souhaitée puis réaliser l'acquisition en continu d'un spectre dans la gamme angulaire

défini préalablement.

a) Phases formées lors des recuits isochrones : effet de l'épaisseur de nickel

Dans cette étude, nous avons travaillé sur des échantillons « pleine plaque » : c'est-à-dire que, le film de nickel est directement déposé sur un wafer de silicium sur laquelle aucun autre dispositif n'a été réalisé. Avant chaque dépôt, les substrats subissent donc une attaque chimique dans un bain de solution d'acide fluorhydrique (HF) dilué à 5% permettant d'ôter cet oxyde natif. Une expérience de DRX in situ présente la variation de l'intensités diffractées des pics en fonction de la température du recuit (en ordonnée) et de l'angle de diffraction (en abscisse). L'intensité diffractée est caractérisée par les nuances de couleurs en allant du bleu au rouge pour les intensités les plus faibles et les plus fortes respectivement.

a. 1) Réaction de 50nm Ni avec Si (100).

La figure III. 1 est une série de spectres de diffraction enregistrée dans une gamme angulaire comprise entre 30 et 50° réalisé au cours d'un recuit par étape de 200 à 920°C de 50nmNi/Si(100) avec une rampe de 5°C/min. Ce recuit étant réalisé dans la chambre HTK1100 et les températures présentées sont celles du four.

La figure III. 1 mets en évidence plusieurs transformations de phases : le film de Ni représenté par un pic à 44° commence à réagir vers 200°C, lors de cette réaction se forme le premier siliciure δ -Ni₂Si repéré par les deux pics (211)/(013) et (020) à 45 et 48° respectivement. Une deuxième phase Ni_xSi_y riche en Ni (x>y), apparaît aux alentours de 315°C son pic est centré autour de 47°, elle croît simultanément avec δ -Ni₂Si. Les deux phases croissent au profit du film de Ni, la diminution de son intensité témoigne cet effet. Quand ce dernier est complètement consommé, les pics des deux phases (δ -Ni₂Si et Ni_xSi_y) se déplacent vers les grands angles ainsi la phase δ -Ni₂Si croit en consommant la phase Ni_xSi_y.

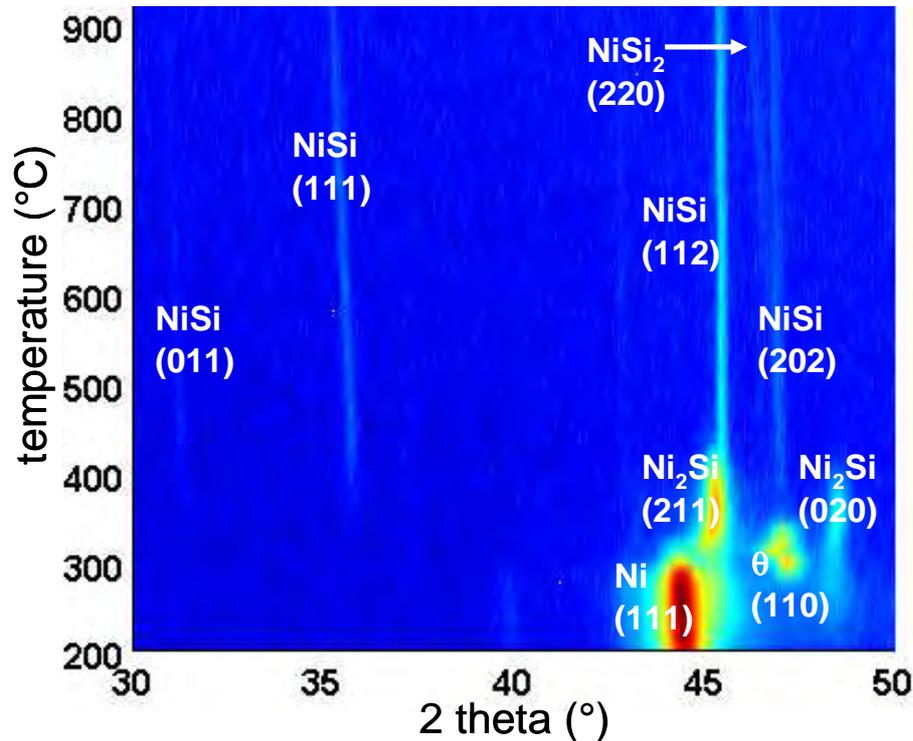


Figure III. 1- Diffractogrammes de DRX in situ en géométrie Bragg-Brentano réalisé sur 50nm Ni déposée sur un substrat Si(100) durant une rampe de température (5°C/min) entre 200 et 920°C.

Nous remarquons qu'à ce stade, la phase δ -Ni₂Si commence à son tour à se consommer et le monosiliciure NiSi se forme vers 370°C, caractérisé par trois pics ((011) à 31°, (111) à 36° et (202)/(211) à 47°).

La phase NiSi croît et reste stable jusqu'à 700°C. De 700 jusqu'à 900°C, la phase NiSi₂ est formée. Elle croît par consommation de NiSi et du silicium. La phase NiSi₂ caractérisée dans cette gamme angulaire par un pic de faible intensité centré à 47°.

Sur la figure III. 1, on observe au début de la consommation du film de Ni, l'apparition d'un pic centré à 40° qui pourrait être lié à la phase Ni₃₁Si₁₂ et qui se consomme avec l'augmentation de la température en présence de Ni. Cette phase est formée avant le recuit et qui est déjà observée par Lavoie et al.²⁶ pour les grandes épaisseurs du film de Ni.

C. Lavoie et al.²⁶ reportent que, la phase Ni₃₁Si₁₂ se forme au cours du dépôt du film de Ni par pulvérisation. Le dépôt par pulvérisation consiste à bombarder un substrat de Si par les atomes de Ni,

pour avoir une bonne homogénéité du film, on tourne le porte substrat au cours du dépôt (dans nos conditions expérimentales la vitesse de rotation est de 7 tr/min). Par conséquent, la température du substrat augmente, plus le film déposé est épais, plus le temps de dépôt est important, et donc la température du substrat est plus élevée. Quand cette dernière atteint la température de formation de $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$, le substrat de silicium réagit avec le Ni pour former une phase.

L'identification de la phase riche en Ni (Ni_xSi_y) a fait l'objet de plusieurs travaux. Très récemment C. Coia³¹ et S. Gaudet et al³² ont identifié cette phase comme étant la phase hexagonale, non stoechiométrique $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ stable à haute température (825°C)²⁰. Dans ces suite, nous attribution ce pic à cette phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$.

La figure III. 2 montre que le comportement du pic de diffraction de la phase $\square\text{-Ni}_2\text{Si}$ à 47° est étrange. En effet, il est composé, de deux pics (nommé $\square_r\text{-Ni}_2\text{Si}$ et $\square_\square\text{-Ni}_2\text{Si}$), qui clairement présenté sur la Fig. III. 2 (droite): le premier pic apparaît au cours de la consommation de Ni, il devient de plus en plus intense avec l'augmentation de la température^{iv}. Le deuxième pic apparaît à plus faibles angles puis il se déplace vers les grands angles, son intensité diminue quand le film de Ni est complètement consommé.

^{iv} Les températures mentionnées sur la figure sont mesurées sur l'échantillon.

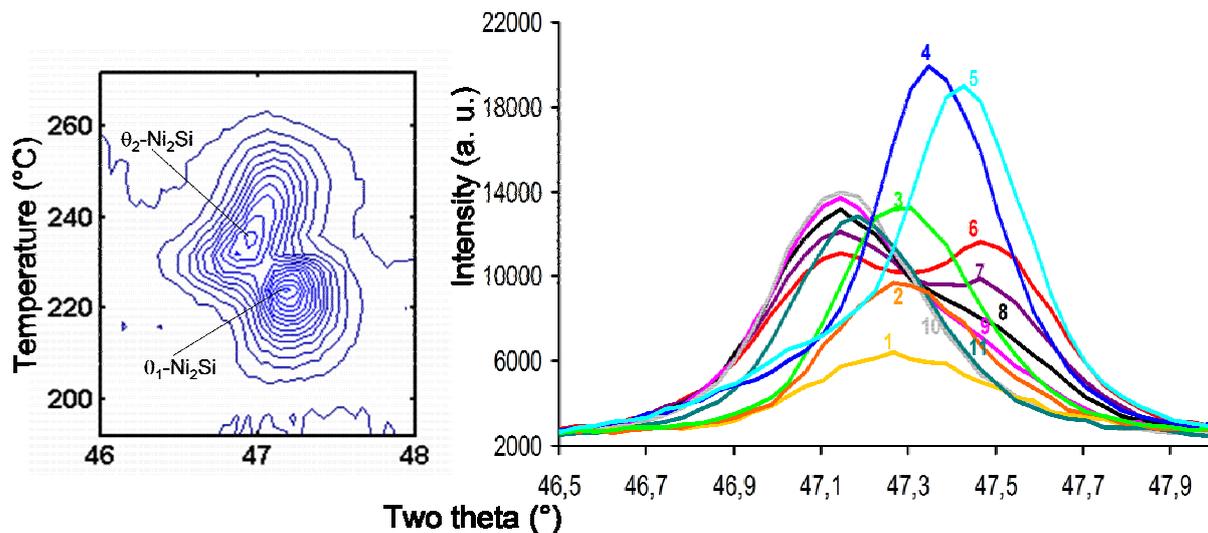


Figure III. 2- Diffractogrammes de DRX in situ présentant l'évolution du pic de la phase θ -Ni₂Si au cours de la réaction de 50nm Ni avec Si(100) en fonction de la température (gauche) vue 3D, (droite) vue 2D.

Le déplacement d'un pic de DRX, vers les petits angles, est un comportement habituel au cours des transformations des phases en film mince. Il résulte généralement d'un état de compression de la phase δ -Ni₂Si lors de la réaction entre le Ni et Si, ceci est liée à une variation de volume assez importante lors de la réaction. Néanmoins, un changement de composition pourrait engendrer ce comportement si la phase admet un écart de stœchiométrie. Cependant, la division d'un pic de DRX en deux pics est surprenante et nécessite une analyse profonde.

Dans cette étude on s'intéressés principalement à la formation des phases riches en Ni. Dans la suite, nous présentons la séquence de formation des phases qui apparaissent lors de la réaction de différentes épaisseurs du film de Ni avec Si(100) caractérisée au cours des recuits à basse température entre 120 et 350°C (voir figure III. 3). En effet, à plus hautes températures, la transformation de NiSi en NiSi₂ est largement étudiée dans la littérature.

Ces résultats sont obtenus lors des recuits réalisés dans la chambre TTK450, où les températures sont mesurées sur les échantillons. Dans le but de ne pas rater des étapes transitoires, nous avons réduit la gamme angulaire à [40°-50°] où apparaissent les phases riches en Ni ainsi le monosiliciure NiSi. En effet, entre 30° et 40°, nous voyons que les pics caractéristiques de NiSi.

L'échantillon 50nmNi/Si(100) est choisi comme référence pour étudier l'effet de l'épaisseur du

film de Ni sur la séquence de formation des phases. Nous avons refait les mesures de DRX in situ sur trois échantillons (15 nm, 50nm et 130nm) que nous présentons sur la figure III. 3(a). Cela permettra de comparer ces résultats dans les mêmes conditions d'analyse.

La partie droite de la figure III.3 présente l'évolution des phases (Ni, δ -Ni₂Si et NiSi) qui apparaissent sur le diffractogramme correspondant (partie gauche). Cette méthode permet de mener plus de détails sur la séquence de formation des phases.

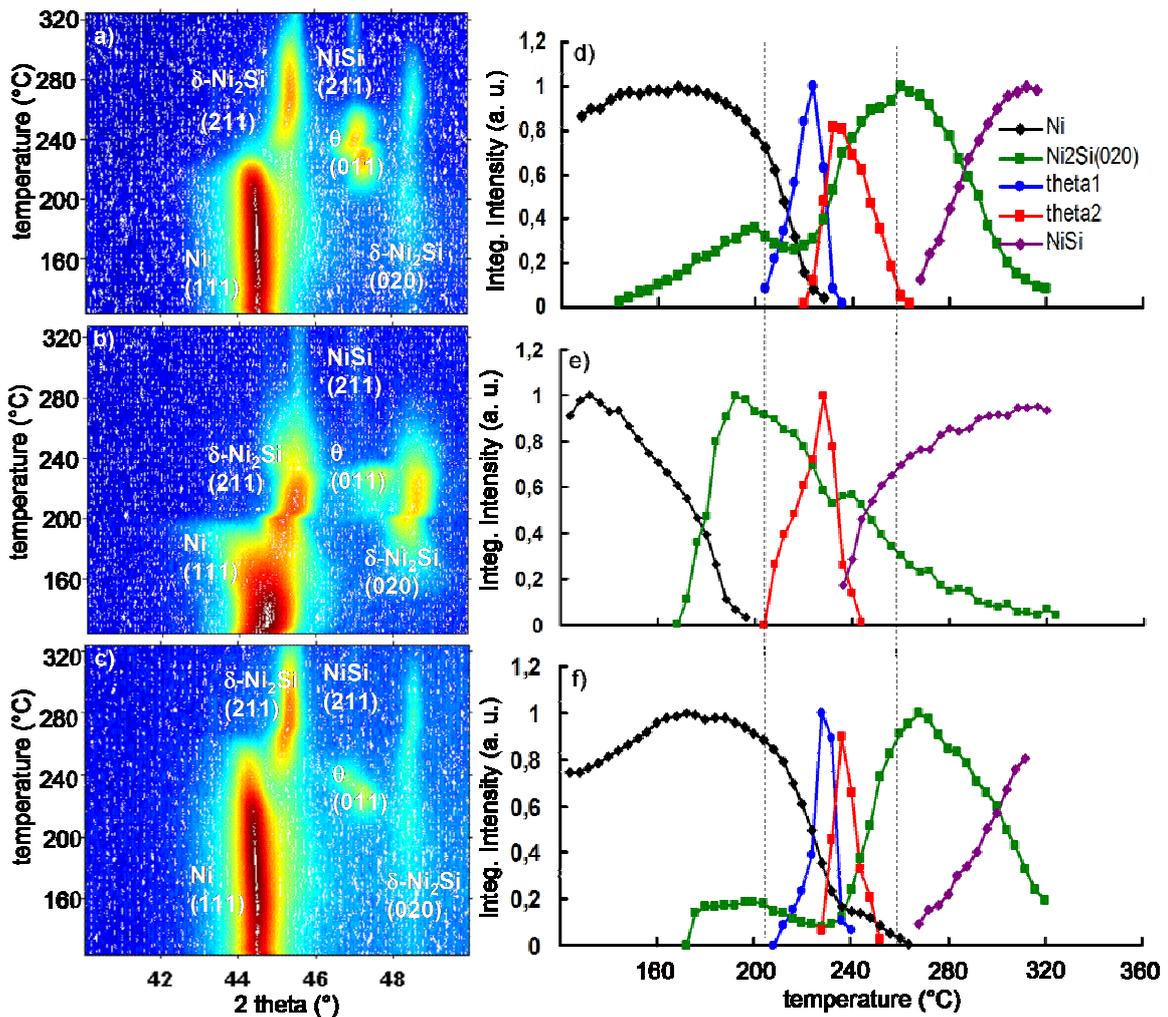


Figure III. 3- Diffractogrammes de DRX in situ enregistré au cours de recuit isochrone de 120 à 350°C avec une vitesse de 5°C/min sur (a) 50 (b) 15 et (c) 130nm- comme épaisseur du film de Ni déposés sur Si(100). La partie droite présente l'évolution des intensités intégrées normalisées des pics présents sur le diffractogramme correspondant (gauche) en fonction de la température.

Nous remarquons sur les trois diffractogrammes présentés dans les figures III. 3 (a, b et c) la formation des mêmes pics de DRX avec des séquences différentes. De manière général, la phase θ -Ni₂Si se forme toujours à la même température (T=200°C) pour les trois épaisseurs du film de Ni. Elle croît par consommation de Ni et δ -Ni₂Si avec une cinétique rapide. Quand sa formation et sa consommation se fait en même temps que la croissance de la phase δ -Ni₂Si, on l'appelle une phase transitoire.

Figure III. 4 représente l'évolution des intensités intégrées des phases qui se forment au cours de la réaction de 50 nm de Ni avec Si(100) (figure III. 3(a)). Cette figure montre qu'à partir de 180°C le film de Ni commence à réagir. La croissance de la phase δ -Ni₂Si est caractérisée par cinq régions nommées 1 à 5 sur la figure III. 4.

- La 1^{ère} région : correspond à la croissance de δ -Ni₂Si par consommation de Ni.
- La 2^{ème} région : est caractérisée par une cinétique de consommation relativement rapide du film de Ni. Une diminution de l'intensité de δ -Ni₂Si au cours de l'augmentation de celle de θ_1 -Ni₂Si est observée. Nous remarquons que la cinétique de croissance de θ_1 -Ni₂Si est nettement plus rapide par rapport à celle de δ -Ni₂Si (1^{ère} région).
- La 3^{ème} région : l'intensité de la phase δ -Ni₂Si reprend quand l'intensité de θ_1 -Ni₂Si commence à diminuer et l'intensité de θ_2 -Ni₂Si augmente avec la température: la diminution de l'intensité de θ_1 -Ni₂Si et l'émergence de θ_2 -Ni₂Si témoigne cet effet. θ_2 -Ni₂Si et δ -Ni₂Si croissent simultanément jusqu'à la consommation totale du film de Ni.
- La 4^{ème} région montre qu'après consommation totale de Ni, δ -Ni₂Si continue sa croissance au dépend de θ_2 -Ni₂Si. Finalement, quand θ_2 -Ni₂Si est complètement consommée, δ -Ni₂Si se consomme au profit de NiSi.

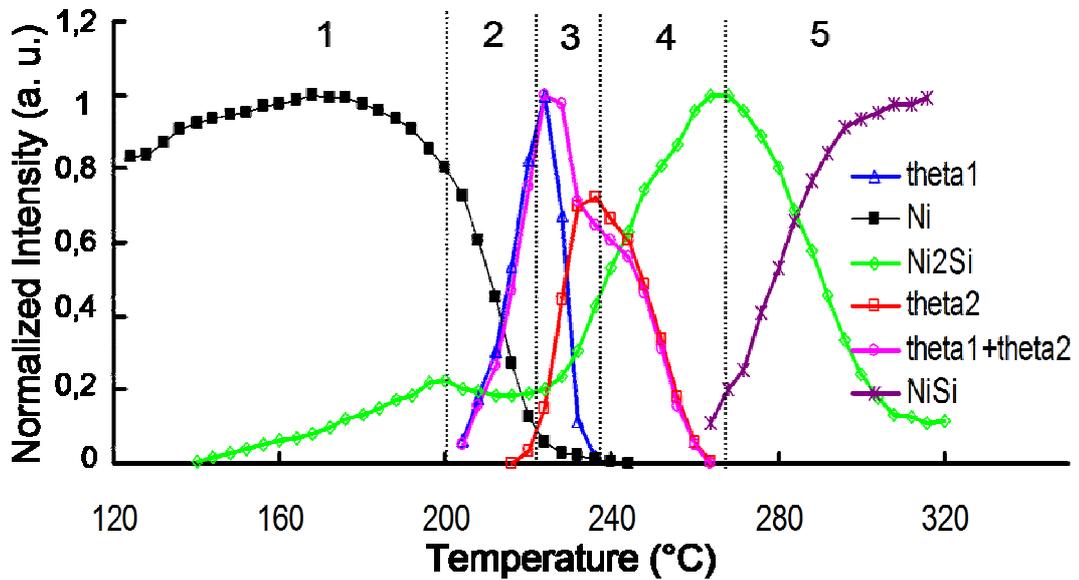


Figure III. 4- Représentation des aires normalisées des pics de DRX qui apparaissent sur la figure III.1 en fonction de la température de recuit de 120 à 350°C.

La figure III. 4 montre l'augmentation de l'intensité du pic (111) du film de Ni pendant sa consommation entre 160 et 200°C. Ce point sera discuté dans le prochain chapitre.

a. 2) Faibles épaisseurs de Ni : réaction de 15nm de Ni avec Si (100)

La figure III. 3 (b) présente les diffractogrammes des RX enregistrés au cours de la réaction de 15nm de Ni avec le silicium. On remarque l'apparition des même pics de DRX observés lors de la réaction de 50nm de Ni avec Si avec une séquence de formation différentes par rapport au cas précédent : δ -Ni₂Si se forme en premier en consommant tout le film de Ni. Après sa consommation totale, la phase θ -Ni₂Si émerge vers 210°C, elle croît au dépend de δ -Ni₂Si suivant la réaction : δ -Ni₂Si+Si \rightarrow θ -Ni₂Si ; avec l'augmentation de la température son pic se déplace en position (shift) vers les grands angles. A T=230°C, la phase θ -Ni₂Si commence à se consommer et le pic caractéristique de NiSi apparait (vers 47°). Ce pic est caractéristique de la phase NiSi, cette dernière continue sa croissance au dépend de δ -Ni₂Si.

a. 3) Grandes épaisseurs de Ni : réaction de 130nm de Ni avec Si (100)

Figure III. 3 (c) présente les diagrammes de DRX enregistrés au cours de la réaction de 130nm de Ni avec Si(100). Nous remarquons que, la séquence de formation des phases est différente par rapport aux deux cas précédents (15 et 50nm de Ni) : δ -Ni₂Si est toujours le premier siliciure qui se forme, en consommant le film de Ni, la phase θ -Ni₂Si caractérisée par les deux pics émerge vers 200°C, la distinction entre ces deux pics est difficile dans ce cas. Avec l'augmentation de la température, nous remarquons que, θ -Ni₂Si se consomme en présence du film de Ni pour faire croître la phase δ -Ni₂Si. La phase δ -Ni₂Si continue sa croissance jusqu'à la consommation totale de Ni (vers 325°C) où elle commence à se consommer au profit de NiSi. Pour les grandes épaisseurs du film de Ni, la phase θ -Ni₂Si à un comportement transitoire.

Résumé :

D'après les diffractogrammes réalisés lors de la réaction de différentes épaisseurs de Ni avec Si(100) au cours des recuits isochrones on note que :

- Dans le système Ni/Si, la formation des phases riches en Ni est simultanée,
- Quelque soit l'épaisseur du film de Ni déposé, δ -Ni₂Si est le premier siliciure qui se forme suivie par θ -Ni₂Si.
- Le pic de la phase θ -Ni₂Si est composé de deux pics.
- La phase θ -Ni₂Si se forme à la même température (T=200°C) indépendamment de l'épaisseur du film de Ni déposée. Elle croît par consommation de Ni et δ -Ni₂Si avec une cinétique rapide.
- δ -Ni₂Si continue sa croissance après la consommation totale de Ni au profit de θ -Ni₂Si

b) Cinétique de croissance des phases et l'évolution de déformation lors du recuit isotherme :

Les recuits isothermes à basse température constituent une méthode efficace pour l'étude des cinétiques de formation des phases car ils permettent de ralentir les réactions et donc d'augmenter le temps de comptage. Par conséquent, cela permet de suivre avec une grande précision les transformations des phases qui peuvent avoir lieu durant le recuit. Néanmoins, les résultats obtenus doivent être considéré avec prudence, notamment pour des phases qui présentent un écart à la stoechiométrie (comme θ -Ni₂Si), car le changement de la composition, l'évolution de la microstructure

et les changements de texture peuvent fausser l'interprétation (voir chapitre II).

Les caractérisations en DRX in situ nous permettent de combiner entre une étude cinétique sur la croissance des phases (variations des aires normalisées des pics de chaque phase) et l'évolution de la déformation des phases qui joue un rôle important à basse température.¹ Cette étude permet de mieux comprendre l'évolution des phases au cours du recuit et d'avoir une idée sur l'effet des contraintes, déduites à partir de l'évolution du champ de déformation, sur la formation des phases.

Le champ de déformation (strain) perpendiculaire aux plans diffractants étant déduit à partir de la variation de la distance réticulaire des plans (020) de la phase δ -Ni₂Si. Nous avons choisis cette famille de plans car leur pic de DRX ne se recouvrait pas avec les autres phases.

L'évolution de la déformation est déduite par la combinaison de la relation permettant de déterminer la déformation et la relation de Bragg¹⁴ :

$$\text{Strain (\%)} = [d(t)-d_0/d_0]=[\sin\theta_0/\sin\theta(t)]-1$$

Où d et θ sont les distances réticulaires et la position de Bragg respectivement mesurés à l'instant t . d_0 et θ_0 la distance et la position relaxées. Généralement, la distance (ou position) relaxé n'était pas connue, c'est la variation de la déformation qui est déterminée en prenant une référence arbitraire. Dans notre cas, la référence est prise comme étant la position la plus grande que prend les pics de δ -Ni₂Si. Cela ne signifie pas que ce soit la position totalement relaxée. En effet, la présence de contraintes résiduelles à la fin de la formation des phases a été mise en évidence.⁷⁶

Nos mesures des cinétiques étant basées sur l'évolution de l'aire normalisée des pics de diffraction, cette méthode est largement utilisée dans les études de la cinétique de formation des phases par DRX in situ.^{12, 77} Lors de cette étude, les mesures des cinétiques ont été déterminées sur les pics les plus intenses de chaque phase, donnant une meilleure précision, en privilégiant les pics qui ne se recouvraient pas.

b. 1) Réaction de 50nm de Ni avec Si(100) :

b. 1. 1. Séquence et cinétique de formation des phases :

La figure III. 5 (a) présente les diffractogrammes de DRX enregistré lors de la réaction de 50nm de Ni avec Si(100) durant un recuit isotherme à 180°C, le diagramme affiche les mêmes pics observés lors du recuit isochrone avec une séquence des phases similaire à celle détaillée lors des recuits isochrone.

La figure III. 5 (b) présente les intensités intégrées des pics représentant les phases : δ -Ni₂Si et θ -Ni₂Si en fonction du temps de recuit à 180°C.

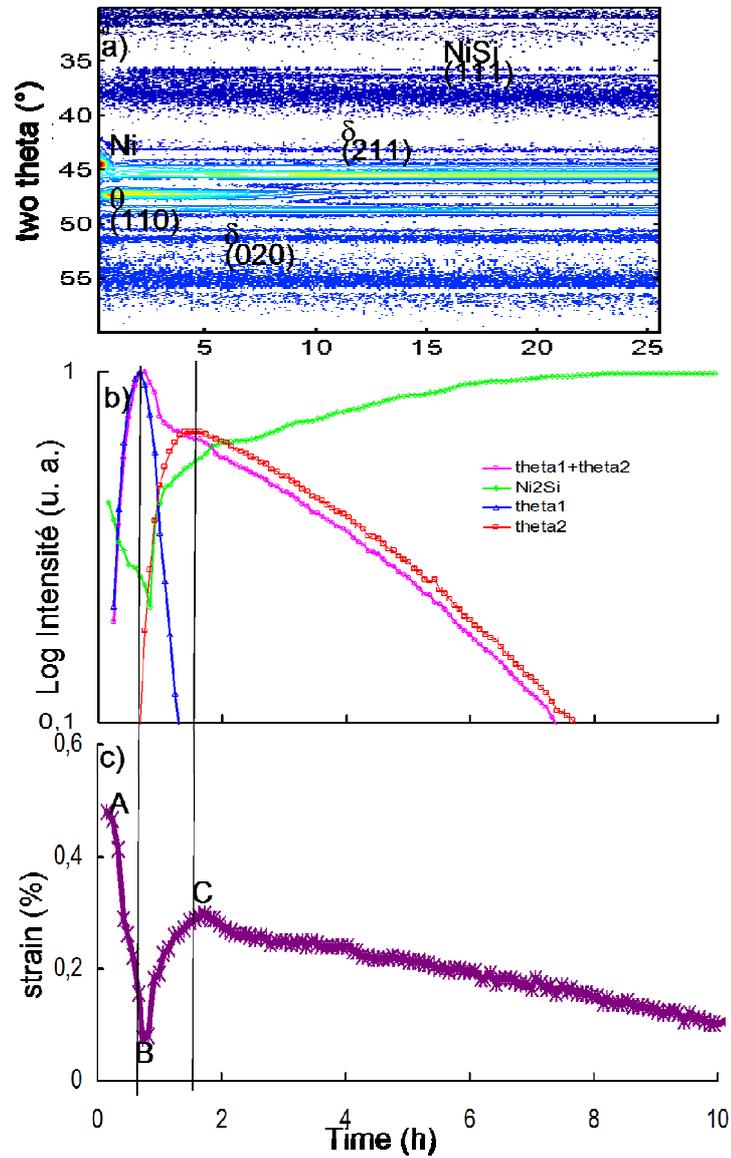


Figure III. 5- Caractérisation par DRX in situ réalisé sur 50nmNi/Si (100) lors d'un recuit isotherme à 180°C (a) diffractogrammes de DRX, (b) logarithme des intensités normalisées en fonction du temps de recuit des pics de RX et (c) évolution du champ de déformation.

La figure III. 5 (b) montre qu'au début du recuit ($t=0h$) l'intensité de δ -Ni₂Si est non nulle car cette phase commence à se former au cours de la montée en température avant d'atteindre la température de l'isotherme (180°C). Nous remarquons d'après cette figure que, les cinétiques de croissance des deux composantes de la phase θ -Ni₂Si (θ_1 -Ni₂Si et θ_2 -Ni₂Si) sont rapides, en revanche sa cinétique de dissolution est lente.

Nous remarquons également, et comme dans le cas du recuit isochrone que, la composante θ_1 -Ni₂Si croît, pendant une courte durée, au dépend de δ -Ni₂Si avec une cinétique rapide. En effet, le maximum de θ_1 -Ni₂Si coïncide avec le minimum de δ -Ni₂Si. Au fur et mesure du recuit l'intensité de θ_1 -Ni₂Si diminue. Ce temps de recuit correspond à l'émergence de θ_2 -Ni₂Si qui diffracte à plus faibles angles que θ_1 -Ni₂Si. Une nouvelle croissance de δ -Ni₂Si est observée avec une cinétique rapide, les deux phases continuent leur croissance simultanément jusqu'à la fin de θ_1 -Ni₂Si.

b. 1. 2. Evolution de la déformation :

Dans la littérature, l'évolution des contraintes au cours de la formation des phases a été analysée en se basant sur la formation de Ni₃Si₂ comme étant la phase riche en Ni qui croît simultanément avec δ -Ni₂Si.⁷⁸ Ainsi, nous avons jugé intéressant de discuter l'évolution de la déformation avec les nouvelles informations sur la séquence des phases qui reporte la formation de la phase θ -Ni₂Si caractérisé par ses deux pics. Le signal de la déformation représente une compétition entre la contrainte et la relaxation. Quand, au début de la réaction, l'état de déformation est très importante et quand le film de Ni est complètement consommé, c'est la relaxation qui l'emporte.

La figure III. 4 (d) présente l'évolution de la déformation de la phase δ -Ni₂Si avec le temps de recuit à 180°C. Les anomalies observées sur la courbe de déformation coïncident avec l'évolution des phases formées. On distingue les stades suivants :

Le point A correspond à un état de compression, il présente le début de la réaction où le film δ -Ni₂Si est sous contrainte. D'après la variation des aires normalisées ce stade correspond à la formation de δ -

Ni₂Si. Suivie par une diminution rapide (A à B) tendance vers la relaxation, au cours de la croissance de θ_1 -Ni₂Si au dépend du film de Ni et δ -Ni₂Si. Nous remarquons que, le minimum de la déformation (B) coïncide avec le maximum de θ_1 -Ni₂Si.

De B à C : une augmentation rapide et soudaine des contraintes dans le film de δ -Ni₂Si est observée. Cette augmentation suit la même cinétique de croissance de θ_2 -Ni₂Si, elle coïncide aussi avec la nouvelle croissance de δ -Ni₂Si, les deux phases croissent au dépend de θ_1 -Ni₂Si et Ni. Le point C correspond au maximum de l'intensité de θ_2 -Ni₂Si. La relaxation des contraintes (CD) est observé après la consommation totale de Ni et donc le début de la consommation de θ_2 -Ni₂Si.

b. 2) Réaction de 130nmNi/Si(100)

b. 2. 1. Séquence et cinétique de croissance des phases :

La Figure III. 6a présente un diagramme de DRX enregistré lors de la réaction de 130nm Ni avec Si(100) au cours du recuit à 180°C.

De même, nous remarquons que, les phases suivent la même séquence détaillée lors du recuit isochrone. La consommation progressive du pic (111) de Ni est présentée par la croissance progressive de la phase δ -Ni₂Si caractérisée par l'orientation (020) avec un pic de faible intensité, et la phase θ -Ni₂Si caractérisée par ses deux pics. Lorsque la composante de θ_1 -Ni₂Si commence à se consommer, le 2^{ème} pic θ_2 -Ni₂Si apparaît. θ_2 -Ni₂Si continue sa croissance simultanément avec δ -Ni₂Si (augmentation de son intensité) au profit de θ_1 -Ni₂Si et du film de Ni.

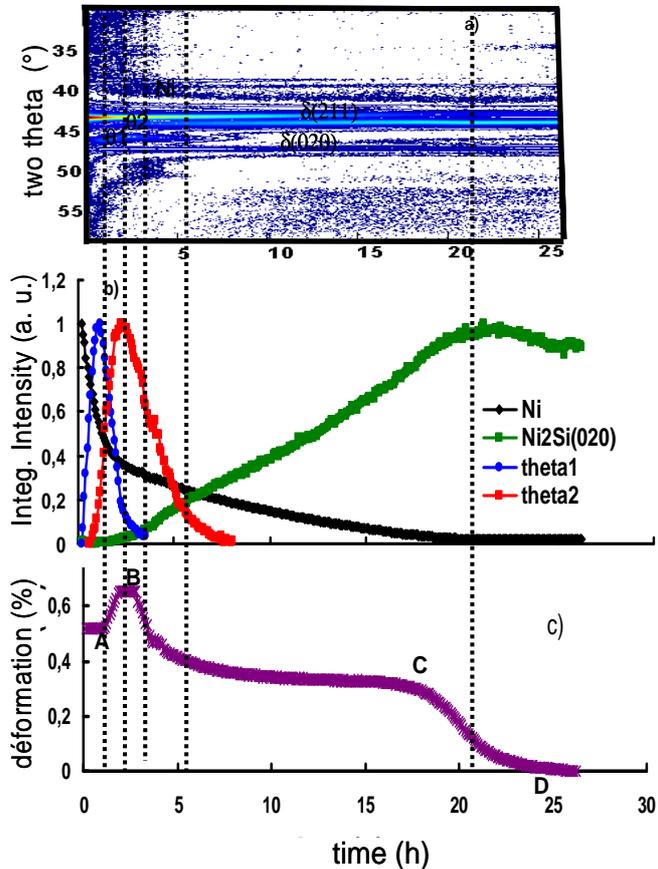


Figure III. 6- Caractérisation par DRX in situ réalisé sur 130nmNi/Si (100) lors d'un recuit isotherme à 180°C (a) diffractogramme de DRX, (b) intensités intégrées normalisées en fonction du temps de recuit des pics de RX et (c) évolution du champ de déformation.

Après 3h de recuit à 180°C, la phase θ_2 -Ni₂Si se consomme et δ -Ni₂Si continue sa croissance avec une cinétique plus rapide au dépend de θ_2 et Ni. Quand θ_2 est complètement consommée, la phase δ -Ni₂Si poursuit sa croissance au dépend du film de Ni. Finalement, quand ce dernier est complètement consommé, la phase δ -Ni₂Si commence à se consommer à son tour laissant la place au monosiliciure NiSi à croître au dépend d'elle.

Nous remarquons, au début du recuit que la cinétique de consommation de Ni est nettement plus rapide que la cinétique de croissance de δ -Ni₂Si (voir Fig. III. 6 (b)). Ce qui nous laisse supposer

qu'au début du recuit, le film de Ni se consomme principalement au profit de θ -Ni₂Si. Cela permet d'un autre côté, de justifier la faible intensité du pic de δ -Ni₂Si pendant la croissance de θ -Ni₂Si

b. 2. 2. Evolution de la déformation (strain)

La figure III. 6(c) présente l'évolution de la déformation de la phase δ -Ni₂Si en fonction du temps de maintien à 180°C de 130nm Ni/Si(100). L'allure de cette courbe est compliquée, elle présente plusieurs plateaux. Cependant, il est important de préciser que, la relaxation des contraintes est observée à la fin du film de Ni qui est en bon accord avec la littérature.

Une diminution de la déformation est interprétée par une tendance à la relaxation du film, ou bien par la croissance de nouvelles phases créant une déformation de signe opposé⁷⁹. Pour cet échantillon, la situation est compliquée où les phases croissent avec des cinétiques différentes et qui génèrent des déformations de signes opposés et se consomment en présence du film de Ni. Il est alors difficile de discuter la courbe obtenue.

Résumé :

La réaction interfaciale entre un film de Ni et un substrat de Si est plus compliquée que celle habituellement considérée dans la littérature, elle affiche une formation simultanée des phases riche en Ni. Le résultat le plus important obtenu dans le cadre de cette étude est le comportement du pic de la phase θ -Ni₂Si, qui est observé pour les différentes épaisseurs du film de Ni et pour les deux types de recuit. θ_1 -Ni₂Si se forme et croît au dépend de Ni et δ -Ni₂Si sa cinétique de croissance est très rapide et engendre une relaxation dans le film de δ -Ni₂Si. La croissance simultanée de θ_2 -Ni₂Si et δ -Ni₂Si génère une compression dans le film de δ -Ni₂Si qui se relaxe totalement après consommation totale de Ni. La phase θ -Ni₂Si existe dans différents domaines de la séquence de formation des phases au dépend de l'épaisseur du film de Ni et elle se consomme avec une cinétique lente.

III. A. 2 Caractérisations par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) :

La DSC présente un grand intérêt pour l'étude des transformations de phases in situ, l'originalité de cette technique est la combinaison d'informations thermodynamiques (détermination de l'enthalpie de formation des phases)⁸⁰ et cinétiques (par les analyses de Kissinger)⁸¹. La simulation des

thermogrammes expérimentaux permet de déduire les mécanismes de croissance des phases formées. La technique a été appliquée avec succès à différents systèmes (Ni/Si-a⁴, Ni/Si (100)³⁰, Pt /Si⁶⁸ et Ni(5%Pt)/Si⁶⁹).

Les caractérisations par DSC sont généralement réalisées sur des échantillons auto supportés ou des multicouches^{82,83}. Dans le cas de la réaction entre un film mince d'une centaine nanomètres d'épaisseur avec un substrat de silicium de 500 μ m d'épaisseur, on observe que le signal du substrat couvrait les signaux de la réaction. Pour minimiser le dégagement de chaleur lié au substrat, nous avons déposé la même épaisseur de nickel sur chacune des faces de substrats minces de silicium (d'épaisseur de 100 μ m).⁶⁷

- **Réaction de 50nm Ni avec Si(100) :**

La figure III. 7 représente le signal obtenu après soustraction de la ligne de base au signal brut. Le meilleur ajustement de la ligne de base est obtenu avec un polynôme d'ordre 3. Cependant, cette méthode connaît des inconvénients : création d'un bruit important qu'on n'arrive pas à distinguer les faibles pics.

Le thermogramme de DSC enregistré lors de la réaction de 50 nm Ni avec Si (100) (75K/min) en fonction de la température. Elle présente cinq pics entre 200 et 500°C qui sont tous exothermiques au vu du signe négatif (le signal de DSC est négatif lorsqu'il mesure des dégagements de chaleur : on fournit alors moins de puissance au four de l'échantillon).

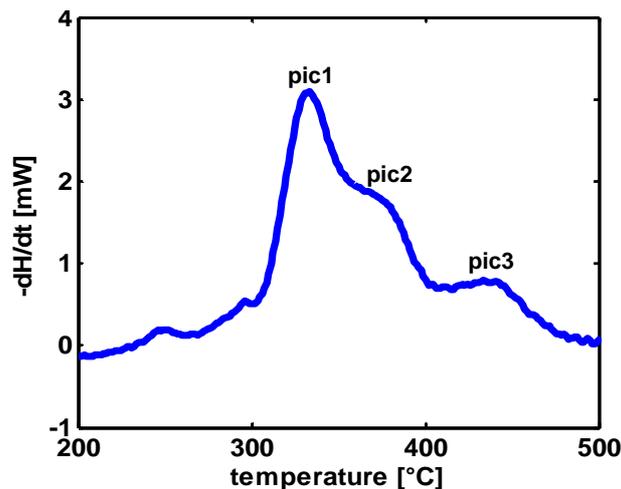


Figure III. 7-Thermogramme de DSC de 50nm Ni/Si(100) recuit entre 200 et 500°C (75K/min).

Deux faibles signaux apparaissent à basses températures qui sont de l'ordre de grandeur de la résolution de la DSC donc leur identification est difficile.

Deux signaux importants successifs apparaissent à plus hautes températures. Pour identifier les pics, nous avons réalisé des recuits avec la même rampe (75K/min.) en stoppant le recuit avant et après chaque pic. Les caractérisations en DRX de chaque échantillon ont montré que, le pic 1 correspond à la présence de trois phases : Ni, δ -Ni₂Si et θ -Ni₂Si. Que la phase δ -Ni₂Si est observé lors du recuit à la température du deuxième pic. Finalement, le troisième pic est attribué à la formation de NiSi. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les caractérisations par DRX présentés dans les références 66 et 67.

Nous avons réalisé des caractérisations par microscopie électronique en transmission (MET)^v sur des échantillons recuits avant et après la température du deuxième pic (335°C et 345°C)⁷⁵, notre but est de regarder le comportement des deux phases θ -Ni₂Si et δ -Ni₂Si. La figure III. 8 montre la formation de deux couches avec des interfaces et des surfaces rugueuses. La couche épaisse, de 50 nm d'épaisseur, correspond aux deux siliciures (δ -Ni₂Si et θ -Ni₂Si). Le Ni s'est partiellement consommé au détriment de δ -Ni₂Si et θ -Ni₂Si son épaisseur est de 20nm. Conformément aux caractérisations par DRX, la couche épaisse du siliciure observée par MET est certainement constituée de δ -Ni₂Si et θ -Ni₂Si. Cependant, le contraste est faible et ne permet pas de distinguer entre les deux phases.

Très récemment, Mangelinck et al³⁰ ont proposé un modèle qui explique le comportement de la phase transitoire θ -Ni₂Si. Ce modèle permet d'identifier les pics qui apparaissent sur la courbe de DSC. En effet, le premier pic est attribué à la consommation de θ -Ni₂Si au profit de la phase δ -Ni₂Si par diffusion de Ni suivant la réaction : θ -Ni₂Si + Ni \rightarrow δ -Ni₂Si. Le deuxième pic correspond à la croissance de δ -Ni₂Si après consommation totale de la phase θ -Ni₂Si. Ce modèle permet de mieux simuler les spectres de DRX et les courbes de DSC.

La simulation des courbes de DSC est en bon accord avec les courbes expérimentales.

^v Les caractérisations en MET ont été réalisées par Mr Khalid Hoummada.

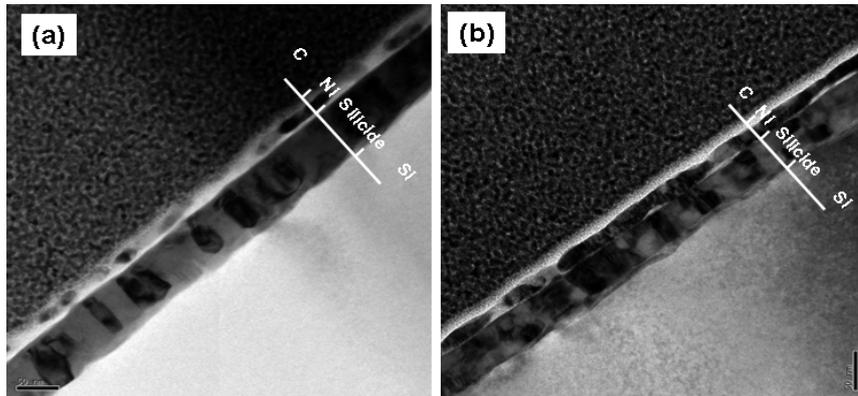


Figure III. 8- Caractérisation d'un échantillon 60nmNi/Si(100) chauffé avec une rampe de 75K/min et stoppé à (a) 335°C et (b) 345°C.

III. A. 3 Caractérisation par résistance surfacique des quatre pointes (Rs) :

Les mesures de résistance in situ réalisées sur 50 nm Ni déposé sur Si(100) en fonction de la température sont présentées sur la figure III.9(b). Dans le but de comprendre la nature des anomalies qui apparaissent sur la courbe de Rs, nous avons caractérisé le même échantillon (50nmNi/Si(100)) par DRX dans les mêmes conditions de recuit réalisées pour les mesures de Rs : chauffage de 200 à 800°C avec 5K/min.

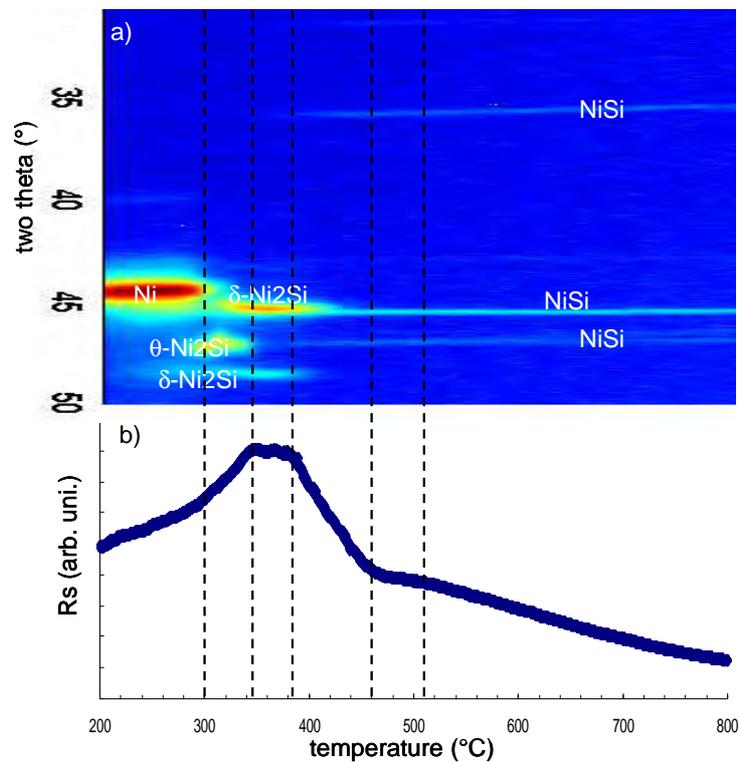


Figure III. 9- Caractérisation in situ de 50 nm Ni/Si(100) lors du recuit de 200 à 800°C (5K/min)

(a) diffractogramme de DRX et (b) mesure de la résistance surfacique.

On remarque que, la résistance augmente de 200 à 300°C, elle continue à augmenter avec une cinétique plus rapide entre 300 et 350°C. Ce changement de pente dans cet intervalle de température a été aussi observé sur la courbe de R_s effectuées sur 10 nm Ni/Si-a avec une rampe de 180K/min réalisées sur la ligne de « Brookhaven National Laboratory » aux Etats Unis.⁶⁶

D'après les diffractogrammes de DRX, les deux pentes observées dans la variation de R_s entre 200 et 350°C sont dues à :

- 1- la croissance de δ -Ni₂Si et θ -Ni₂Si par consommation du film de Ni jusqu'à sa consommation totale à 300°C.

2- la croissance de δ -Ni₂Si au dépend de θ -Ni₂Si jusqu'à la consommation totale de cette dernière vers 350°C.

La résistance atteint son maximum quand la phase θ -Ni₂Si est complètement consommée. Un plateau se forme entre 350 et 380°C sur la courbe de Rs, ce plateau est dû à la formation complète de δ -Ni₂Si. La valeur de Rs mesurée est celle de la phase δ -Ni₂Si qui existe seule à ce stade de croissance.

La figure montre que, le début de la diminution de la résistance est attribué à la formation de NiSi par consommation de δ -Ni₂Si (c. f. figure III. 4(e)). En effet, NiSi est le siliciure ayant la plus basse résistivité. Le recuit entre 450 et 500°C mène à la formation d'un quasi plateau qui est dû à la formation complète de NiSi. A partir de 500°C, la résistance continue à diminuer avec une vitesse plus rapide ; ceci est lié à la contribution du substrat de silicium qui devient conducteur à hautes températures (au delà de 500°C).

B. Réaction entre un film de Ni avec un substrat de Si(100) dopé :

Dans cette section, nous allons présenter les résultats issus des différentes caractérisations in situ de la réaction de 50 nm Ni avec différents substrats de Si(100) dopés (Bore et Arsenic) avec différentes concentrations. Notre étude est focalisée sur l'effet du type de dopants ainsi que leurs concentrations sur la séquence et la cinétique de formation des phases et plus particulièrement sur la phase θ -Ni₂Si.

III. B. 1. Effet du dopage homogène sur la siliciuration de Ni :

a) Préparation des échantillons :

Pour les substrats utilisés dans cette série d'échantillon, les dopants sont introduits au cours du tirage du Si(100) monocristallin. Alors, les dopants sont redistribués d'une façon homogène dans tout le wafer (ne forment pas une jonction) avec les concentrations suivantes : C (B) = 5×10^{19} et C(As) = 10^{18} atm/cm³. Pour les deux types des dopants, nous avons utilisés les wafers minces (100 μ m) pour les caractérisations par DSC et les wafers épais (500 μ m) pour les autres caractérisations (DRX, Rs). Le substrat Si(100) non dopé est utilisé comme référence.

Tous les wafers utilisés sont nettoyés par HF dilué à 5% pendant 1min, séchés avec l'azote, puis

immédiatement introduits dans le système de pulvérisation pour réaliser les dépôts.

Dans ce manuscrit on note n-Si pour les substrats dopés homogène en As et p-Si dans le cas du dopage homogène en B.

b) Phases formées lors des recuits isochrones :

b. 1 Caractérisations par DRX :

50nmNi/n-Si : La figure III.10 (b) présente les diagrammes de DRX in situ enregistrés, lors d'un recuit isochrone de 120 à 350°C, d'un échantillon 50 nm Ni/n-Si. Les mesures de DRX affichent les mêmes pics enregistrés sur un échantillon référence et qui suivent la même séquence des phases (c. f. Fig III. 10(a)). A savoir, la formation simultanée des deux phases riches en Ni (δ -Ni₂Si et θ -Ni₂Si caractérisée par ces deux pics) jusqu'à 330 où θ -Ni₂Si commence à se consommer et la phase δ -Ni₂Si continue sa croissance jusqu'à la consommation totale de θ -Ni₂Si. Finalement, la croissance de la phase NiSi se fait au dépend de δ -Ni₂Si.

50 nm Ni/p-Si : La réaction de 50 nm Ni avec p-Si au cours du recuit isochrone est présentée sur la figure III.10(c). Nous remarquons sur le diffractogramme l'apparition des mêmes pics enregistrés dans un échantillon référence avec un ordre de formation et de consommation des phases différents. Elle est plutôt semblable à celle enregistrée lors de la réaction de 130 nm Ni avec Si(100).

Nous remarquons sur les diffractogrammes de DRX, un ralentissement de la cinétique de consommation de Ni, ce résultat est en bon accord avec celui de Lavoie et al¹⁹. La phase θ -Ni₂Si devient une phase transitoire, elle se forme à la même température, reportée sur les différents échantillons, (200°C) et se consomme en présence de Ni. Après la consommation totale de θ -Ni₂Si, le δ -Ni₂Si continue sa croissance jusqu'à la fin de Ni. Finalement, la phase NiSi émerge et croît au dépend de δ -Ni₂Si.

Nous remarquons sur les différents diffractogrammes que, les pics de DRX de la phase θ -Ni₂Si, enregistrés sur les différents échantillons sont composés de deux pics.

Les figures III.10 (d), (e) et (f) présentant l'évolution des aires normalisées en fonction de la température de recuit pour les différents échantillons. La comparaison entre ces figures montre clairement que, la phase θ -Ni₂Si se forme à la même température indépendamment de la nature du

substrat.

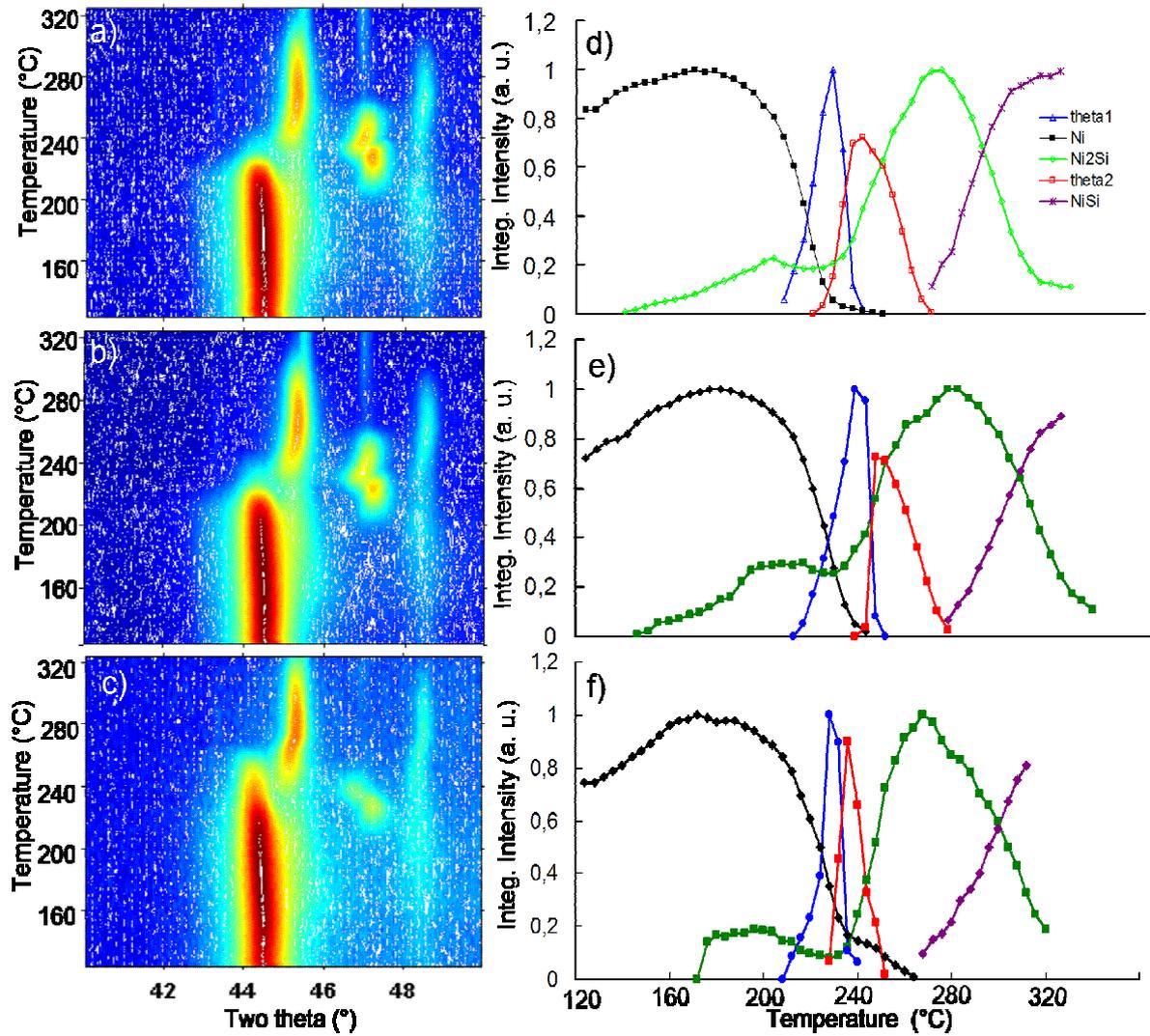


Figure III. 10- Diffractogrammes de DRX in situ (gauche) et évolution des aires normalisées des pics présents sur le diffractogrammes (droite) enregistrés lors d'un recuit isochrone de 120 à 350°C (5K/min) réalisés sur 50nmNi déposé sur (a, d) Si(100), (b,e) n-Si et (c,f) p-Si

b. 2. Caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) :

La figure III. 11 représente la superposition des thermogrammes de DSC réalisés avec une vitesse de chauffage de 75K/min enregistrés au cours des réactions de 50 nm Ni avec Si(100) (bleu), n-Si(rouge) et p-Si (vert). L'identification des pics est déjà discutée dans le chapitre précédent.

D'après la figure, nous remarquons que, l'allure des courbes de DSC dépend du type des dopants. En effet, on remarque que, le deuxième pic attribué à la croissance de δ -Ni₂Si après la consommation de θ -Ni₂Si³⁰ est plus important en présence du B. Cette différence peut être due au choix de la ligne de base. Néanmoins, il est important de souligner que, cette différence est peut être réelle car le résultat est en bon accord avec les caractérisations en DRX. En effet, nous avons remarqué qu'en présence du B, δ -Ni₂Si continue sa croissance après la consommation totale de θ -Ni₂Si.

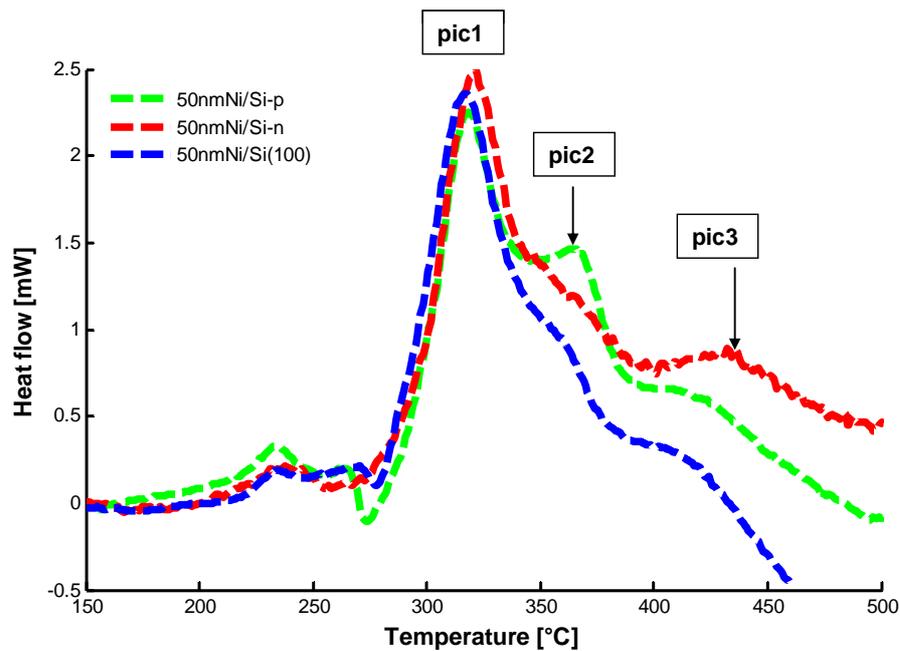


Figure III. 11- Thermogrammes de DSC obtenus par recuit de 150 à 500°C (50K/min) lors de la réaction de 50 nm Ni avec Si (100), n-Si et p-Si

Résumé :

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet du dopage homogène en B et en As sur la formation des phases. Nous avons observé que, le dopage homogène en As n'a pas d'effet sur la séquence et la cinétique de croissance des phases. Par contre, le dopage homogène en B retarde la cinétique de consommation de Ni et donc retarde les cinétiques de formation et de consommation de δ -Ni₂Si et NiSi. En revanche la phase θ -Ni₂Si se forme à la même température indépendamment du type de substrat. Ce résultat confirme les résultats obtenus dans la première partie sur l'effet de l'épaisseur du film de Ni sur la formation de θ -Ni₂Si, et ceci nous permet de conclure à nouveau sur l'importance du rôle de la germination dans la formation de la phase θ -Ni₂Si. Une bonne corrélation est observée entre les mesures de DRX et de DSC.

III. B. 2. Effet de l'implantation ionique sur la siliciuration de Ni :

a) Préparation des échantillons :

Dans cette étude, nous avons utilisé deux séries de wafers de Si(100) implantés en As et en B avec des différentes conditions (voir tableau 1). Des recuits d'activation et d'homogénéisation sont réalisés après implantation ionique dans le but de recristalliser la structure cristalline et d'activer électriquement les dopants dans la jonction (positionnement des dopants sur les sites de substitution du réseau cristallin).

	1 ^{ère} série		2 ^{ème} série		Concentrations (SRIM, atm/cm ³)	Concentrations (atm/cm ³ , SIMS)
	As	B	As	B		
Energie (KeV)	50	5	50	10	1 ^{ère} série: 1,04x10 ²¹	
Dose (atm/cm ²)	2x10 ¹⁵	3,3x10 ¹⁵	10 ¹⁵	10 ¹⁵		
T (°C) (RTP)	1080	1080	1050	1050		2 ^{ème} série: 5 x10 ²⁰
t (sec)	2	2	30	30		

Tableau III. 1- les conditions d'implantation des différents substrats utilisés.

Les caractérisations de la 2^{ème} série de wafers par SIMS sont présentées sur la figure. III. 12. Cette figure montre que, l'As et le B se redistribuent dans le silicium sous la forme d'une jonction de profondeur de 100 nm, avec des concentrations égales à 5x10²⁰at/cm³.

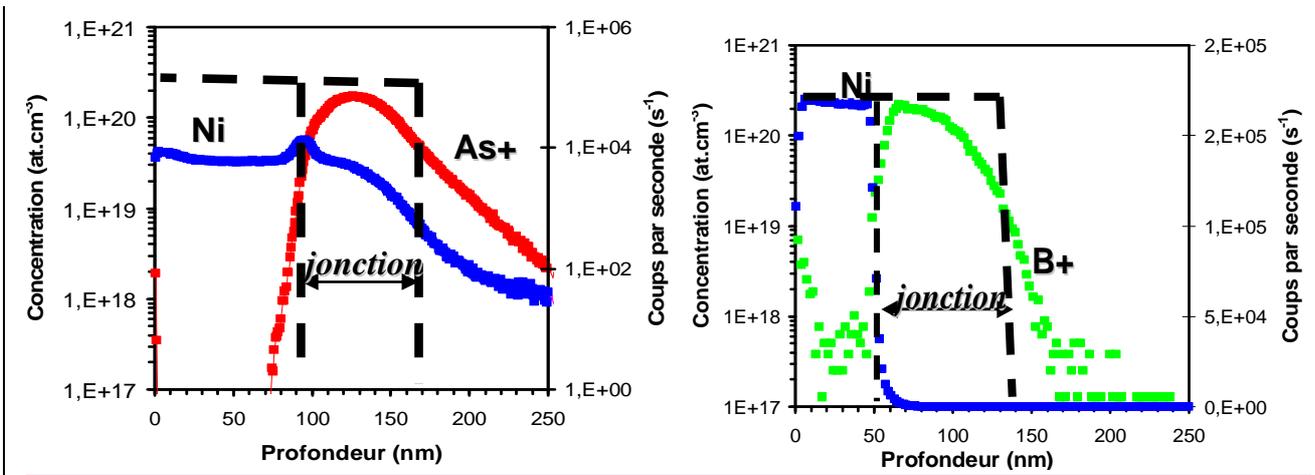


Figure III. 12- Profils de SIMS réalisés après activation à 1080°C des Si (100) implanté avec une dose de 10^{15} atm/cm^2 en ions (a) As+ avec une énergie $E=50\text{KeV}$ et (b) B+ avec une énergie $E=10\text{KeV}$.

Dans cette étude, nous avons utilisé principalement la 2^{ème} série des substrats. Alors que la 1^{ère} série a été utilisée pour étudier l'effet de la concentration des dopants sur la formation des phases en comparant les résultats obtenus avec ceux de la 2^{ème} série.

Après nettoyage des substrats implantés (2^{ème} série) par HF dilué 5% pendant 1min, un film de 50 nm de Ni a été déposé sur les trois types de substrats par pulvérisation: Si(100), Si implanté en As et en B. Dans la suite du manuscrit, on note Si(As+) et Si(B+) les échantillons implantés respectivement en As et en B.

b. Caractérisation par DRX réalisées lors des recuits isochrones :

b. 1 Réaction de 50 nm Ni avec Si(B+) :

La figure III. 13(b) illustre les diffractogrammes in situ enregistrés lors des recuits isochrones de 120 à 350°C au cours de la réaction de 50 nm Ni avec Si (B⁺). Elle montre un retard important dans la consommation de Ni et mène à un décalage de toute la réaction vers les hautes températures. En effet, la phase $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ se forme à plus haute température. On note aussi, et conformément à l'effet du dopage homogène en B que, la phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ devient une phase transitoire : elle se forme et se

consomme en présence du film de Ni. Alors que, la phase δ -Ni₂Si continue sa croissance jusqu'à la consommation totale de Ni.

La figure III. 13(b) montre clairement que, la distinction entre les deux pics de la phase θ -Ni₂Si est difficile en présence du B et son pic se déplace vers les petits angles avant de se consommer.

b. 2 Réaction de 50 nm Ni avec Si(As+)

La réaction de 50 nm Ni avec un substrat de Si(As+) affiche une séquence des phases différente par rapport à celle enregistrée dans un échantillon référence (Fig. III. 13(c)). Nous remarquons que, le film de Ni se consomme à plus basse température (vers 230°C) par rapport à celle enregistrée dans un échantillon référence. La phase θ -Ni₂Si commence à se consommer cette fois-ci après consommation totale du film de Ni. Cependant, la phase δ -Ni₂Si se forme à la même température enregistrée dans un échantillon référence et elle reprend sa croissance quand la phase θ -Ni₂Si commence à se consommer. Finalement, quand θ -Ni₂Si s'est complètement consommée, δ -Ni₂Si se consomme au détriment de NiSi.

Il est important de souligner qu'en présence de l'As, un seul pic de diffraction caractéristique de la phase θ -Ni₂Si contrairement aux autres cas (Fig. III. 13(c)). Ce pic se déplace en position vers les grands angles quand le film de Ni est complètement consommé. Ce déplacement a lieu à la même température du déplacement du pic de la phase δ -Ni₂Si qui correspond à sa relaxation. Rappelons que, le sens du déplacement du pic de la phase θ -Ni₂Si dans ce cas est opposé au sens de son déplacement dans un échantillon de référence ou bien en présence du B (voir Figures III. 13(a) et (b)).

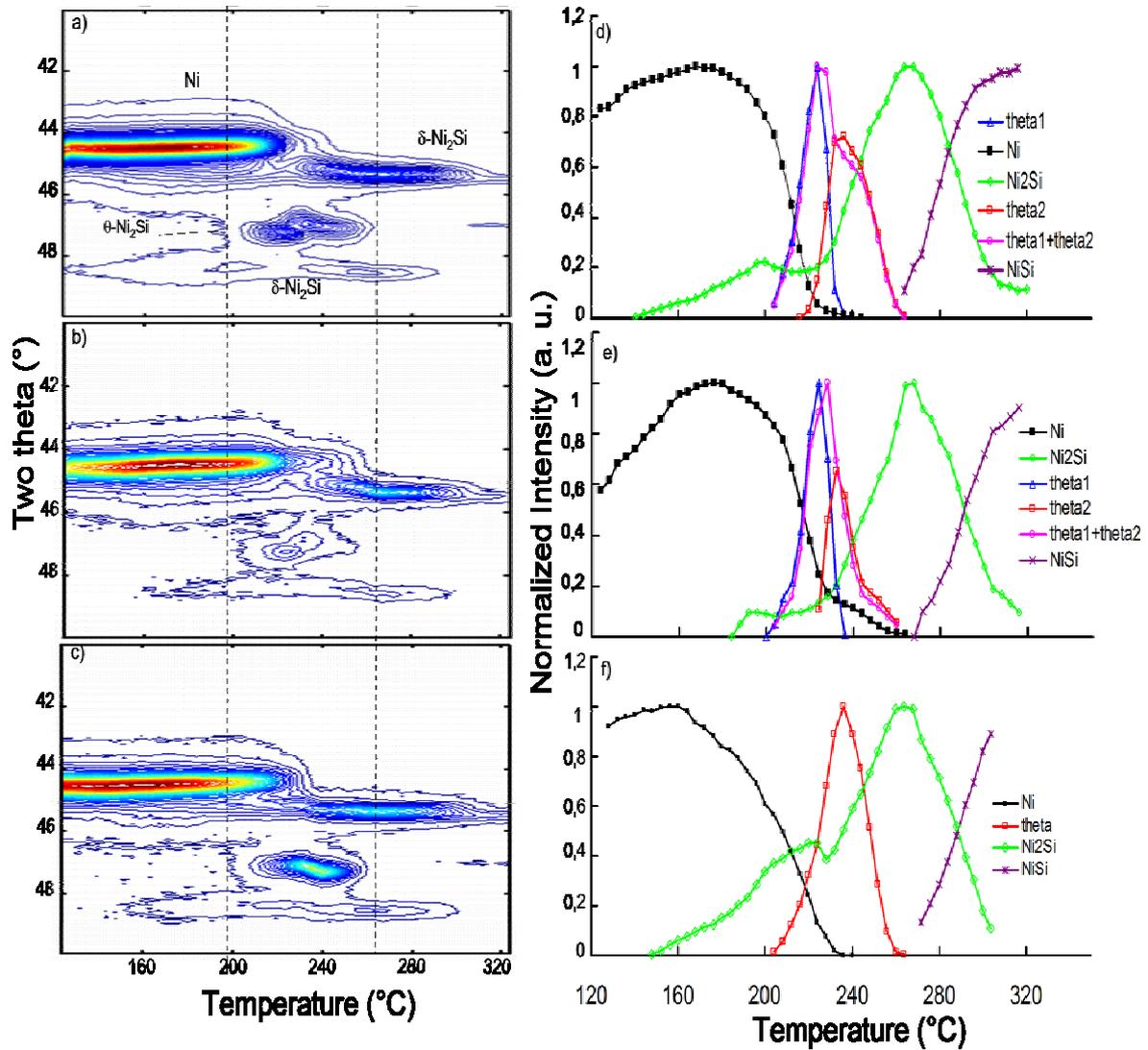


Figure III. 13- Diffractogrammes de DRX in situ (gauche) et évolution des aires normalisée des pics présents sur le diffractogrammes (droites) enregistrés lors d'un recuit isochrone de 120 à 350°C (5K/min) réalisés sur 50 nm Ni déposé sur (a, d) Si(100), (b,e) Si(B+) et (c,f) Si(As+).

La comparaison entre les figures III. 13 (a), (b) et (c) montre que la présence des dopants ne modifie pas la température de formation de la phase θ -Ni₂Si. En effet, nous remarquons clairement qu'elle se forme à la même température dans les trois échantillons.

Résumé :

Les recuits isochrones des différents types d'échantillons montrent que, l'implantation ionique en B et en As ne modifie pas la séquence de formation des phases. Le B retarde la cinétique de consommation de Ni et donc la formation des phases se déplace vers les hautes température. En revanche, la cinétique de consommation de Ni est accélérée en présence de l'As. La phase θ -Ni₂Si se forme à la même température dans les trois échantillons et se consomme avant (Ni/Si(B+)) et après (Ni/Si(As+)) la consommation totale du film de Ni.

Le pic de DRX de la phase θ -Ni₂Si se déplace en position vers les petits angles dans un échantillon référence ou implanté en B. Tandis qu'il se déplace vers les grands angles en présence de l'As.

c. Caractérisations par DRX réalisées lors des recuits isothermes :

c. 1 Réaction entre 50 nm Ni avec Si(B+)

- Séquence et cinétique de croissance des phases

Nous présentons sur la figure III. 14(a) les diffractogrammes de DRX enregistrés lors de la réaction de 50 nm Ni avec Si(B+). La figure montre la même séquence de formation des phases enregistrée lors du recuit isochrone. A savoir le film de Ni est présenté par un petit pic du fait de sa consommation au cours du chauffage. La formation des phases riches en Ni est simultanée. La phase δ -Ni₂Si est le premier siliciure qui se forme par consommation de Ni. Nous remarquons ici que, la distinction entre les deux pics de la phase θ -Ni₂Si est difficile. La croissance simultanée des deux phases se poursuit jusqu'à la consommation totale du film de Ni où la phase δ -Ni₂Si se consomme au dépend de NiSi.

La figure III. 14(b) présente l'évolution des intensités normalisées de δ -Ni₂Si et θ -Ni₂Si. La figure III. 14 montre clairement que le B ralentit la cinétique de dissolution de la phase θ -Ni₂Si. Nous remarquons qu'elle est plus lente par rapport à l'échantillon référence.

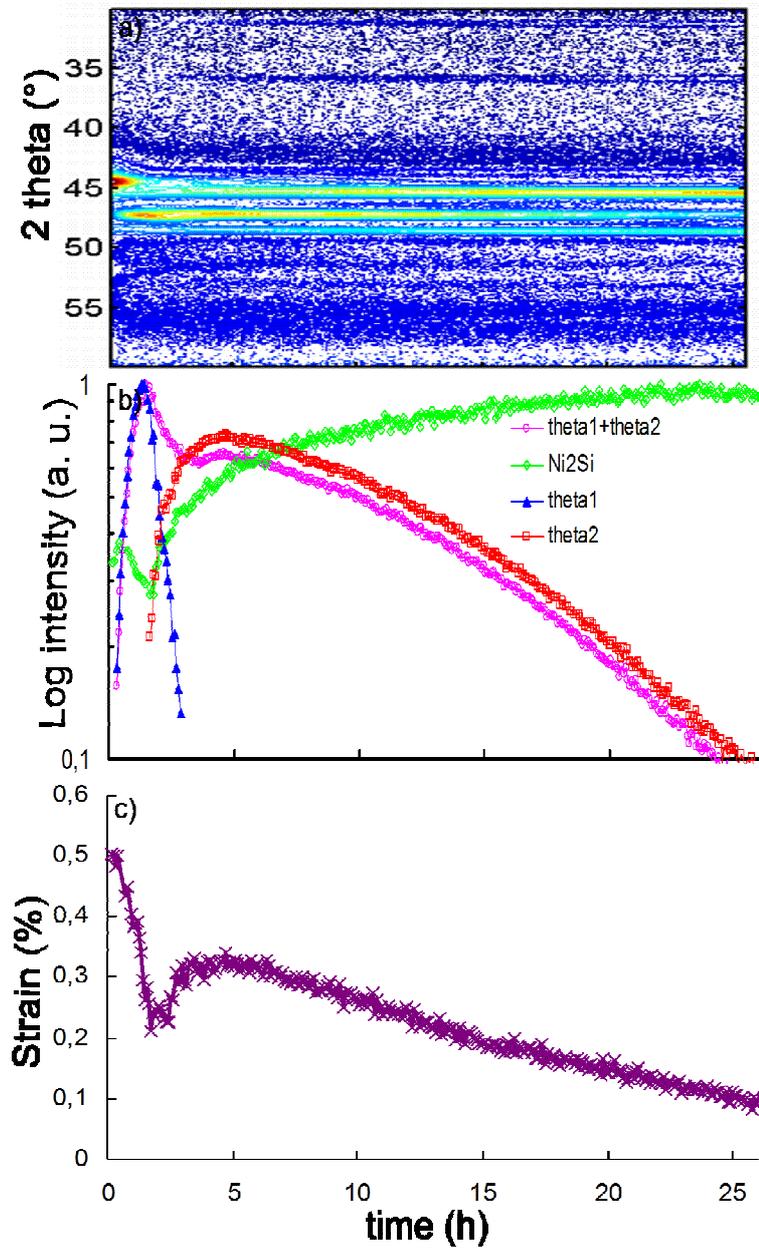


Figure III. 14- Caractérisation de DRX in situ réalisé sur 50nmNi/Si(B+) lors du recuit isotherme à 180°C pendant 25h (a) diffractogramme de DRX, (b) évolution des aires normalisées des pics présents sur le diffractogramme et (c) évolution de la déformation calculé sur les plans (020) de la phase δ -Ni₂Si.

- **Evolution de la déformation :**

L'évolution de la déformation lors de la réaction de 50 nm de Ni avec Si (B+) est présentée sur la figure (III. 14(c)), (la méthode de calcul est détaillée dans la partie précédente).

L'allure de cette courbe est similaire à celle enregistrée sur l'échantillon référence.

A savoir une nouvelle compression de la phase δ -Ni₂Si se développe au cours de la croissance simultanée de θ -Ni₂Si et δ -Ni₂Si. Néanmoins, nous remarquons que ce deuxième pic de compression est moins important par rapport à celui d'un échantillon référence.

c. 2 Réaction entre 50 nm Ni avec Si(As+)

- **Séquence de phases :**

Les mesures isothermes à 180°C de DRX effectuées sur 50 nm de Ni déposé sur Si(As+) sont présentées sur la figure III. 15(a). Les diffractogrammes de DRX montrent une séquence de phase différente par rapport à celle enregistrée lors du recuit isochrone. L'intensité du pic de Ni est faible car le nickel s'est en grande partie transformé en δ -Ni₂Si au cours du chauffage avant d'atteindre la température de l'isotherme. La phase θ -Ni₂Si présente un seul pic et qui se déplace en position vers les grands angles. Cependant, nous remarquons dans ce cas, un retard important entre la formation de NiSi et la fin du film de Ni. En effet, NiSi se forme à un certain moment qui ne dépend pas de la consommation du film de nickel. Les caractérisations en DRX ex situ réalisé par Y. L. Jiang et al⁸⁴ ont également montré un retard dans la formation de NiSi lors de l'implantation en As par rapport au B.

- **Cinétique de croissance des phases**

La figure III. 15 (b) reporte la variation des intensités des pics de δ -Ni₂Si(020) et θ -Ni₂Si (011) en fonction du temps. La figure montre une croissance simultanée des phases riches en Ni. On note que, la phase δ -Ni₂Si s'est déjà formée au cours de la montée en température. Nous remarquons aussi que, la croissance de δ -Ni₂Si suit trois régimes différents :

- Au début du recuit, δ -Ni₂Si croît simultanément avec la phase θ -Ni₂Si par consommation du film de Ni avec une cinétique de croissance rapide, elle est comparable à celle de θ -Ni₂Si.
- A un certain moment, une très faible quantité de la phase δ -Ni₂Si se consomme au dépend de θ -

Ni₂Si.

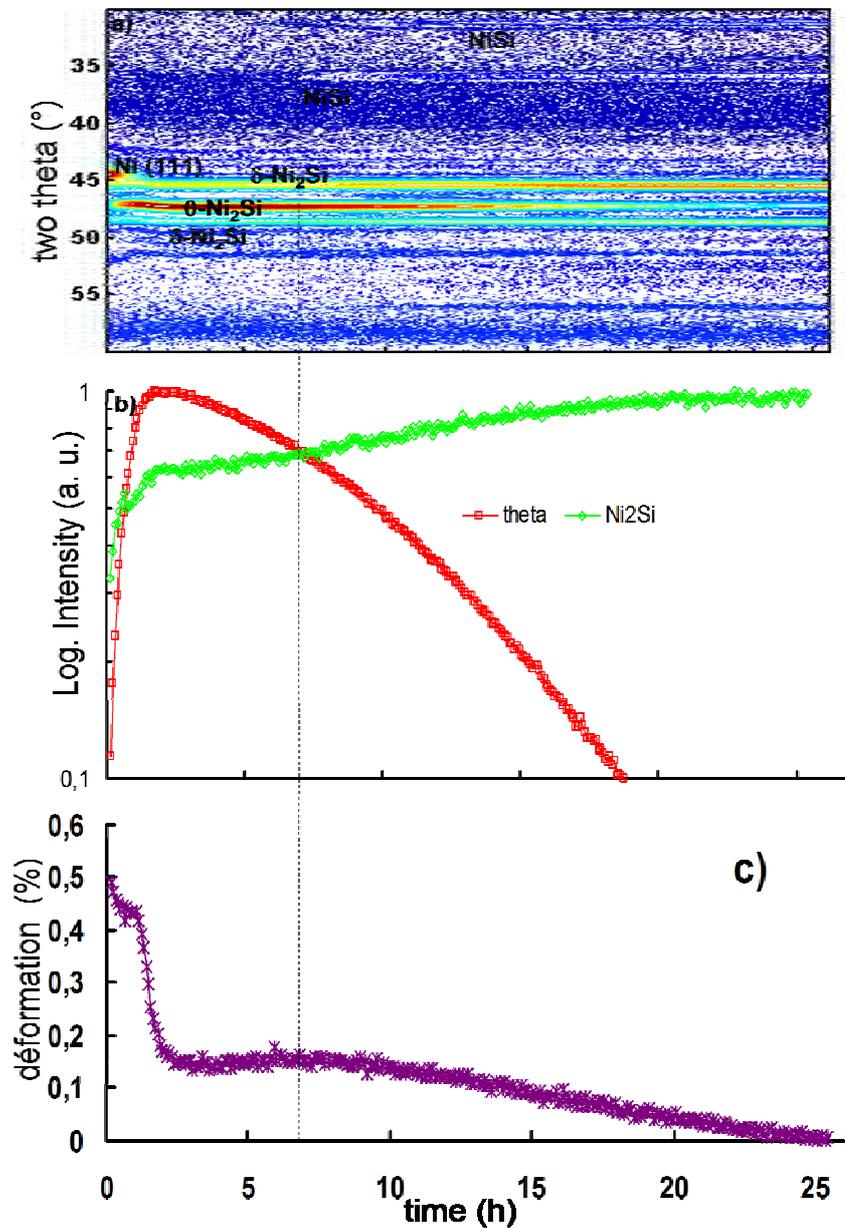


Figure III. 15- Caractérisation de DRX in situ réalisé sur 50 nm Ni/Si(As+) lors du recuit isotherme à 180°C pendant 25h (a) les diffractogrammes de DRX, (b) évolution des aires normalisées des pics présents sur les diffractogrammes et (c) évolution de la déformation calculé sur les plans (020) de la phase δ -Ni₂Si..

- Quand la phase θ -Ni₂Si commence à se consommer, la phase δ -Ni₂Si reprend sa croissance par

consommation de $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ avec une cinétique lente (augmentation de l'intensité de son pic).

La figure III. 15 (b) montre que, la cinétique de dissolution de la phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ est plus rapide que la cinétique de croissance de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$.

Nous pensons que, cet effet est certainement dû à un changement de composition dans la phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ qui a modifié son intensité

La figure III. 15(b) montre que, la phase $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ ne commence pas à se consommer après la consommation totale de $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$. En effet, l'évolution de l'intensité de la phase $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ présente un quasi plateau après la consommation totale de $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$. Ceci est peut être dû à la croissance des grains de la phase $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ au cours du recuit.

- **Evolution de la déformation :**

L'évolution de la déformation en fonction du temps de maintien à 180°C est présentée sur la figure III. 15(c).

Nous remarquons que, l'allure de la courbe de déformation est différente par rapport à celle d'un échantillon référence (voir Fig. III. 5). La différence réside dans la disparition de la deuxième compression observée dans l'échantillon référence qui accompagne la croissance simultanée de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ et $\theta_2\text{-Ni}_2\text{Si}$.

Résumé :

Pour les différents échantillons, la phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ se forme avec une cinétique rapide et se consomme avec une cinétique lente lors des recuits isothermes. Les dopants n'influencent pas la cinétique de formation de $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ alors qu'ils ralentissent sa cinétique de consommation.

En présence de l'As les recuits isothermes présentent une séquence de formation des phases différente par rapport à celle enregistré lors du recuit isochrone : la formation de NiSi est retardée par rapport à la fin de Ni alors que la cinétique de croissance de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ est accélérée.

L'évolution de la déformation durant le recuit dans les trois cas étudiés permet de conclure sur l'impact du mécanisme de croissance de la phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ sur l'évolution des contraintes dans le

système Ni/Si(100). Nous pensons que, la croissance simultanée de θ_2 -Ni₂Si et δ -Ni₂Si génère une compression dans le film de δ -Ni₂Si et qui se relaxe après consommation totale du film de Ni.

III. B. 3 Paramètres influent la stabilité thermique de la phase θ -Ni₂Si :

Les recuits isochrones ont montrés que, la stabilité thermique de la phase θ -Ni₂Si est peu influencée par l'épaisseur du film de nickel déposé et par la présence des dopants dans le substrat. En effet, nous avons remarqué que, pour tous les échantillons, le domaine de stabilité de cette phase est compris dans l'intervalle de température [180-300°C]. Ceci nous permet de déduire que, la formation de cette phase est contrôlée par la germination. Cependant, nous avons jugé utile de vérifier l'effet du type et de la concentration des dopants sur la cinétique de formation de θ -Ni₂Si par des recuits isothermes.

a) Effet du type des dopants :

La figure III. 16 montre l'évolution des intensités intégrées des pics de la phase θ -Ni₂Si formée au cours de la réaction de 50 nm Ni avec Si (100), Si(B+) et Si(As+) en fonction du temps de recuit à 180°C. Comme nous l'avons montré au dessous, les dopants n'ont pas d'effet important sur la cinétique de croissance de la phase θ -Ni₂Si car les parties correspondantes à la croissance de cette phase dans les trois cas sont superposées. En revanche, les dopants influent beaucoup plus sur les cinétiques de la dissolution de cette phase. En effet, un retard de la cinétique de dissolution est observé en présence des dopants. L'effet du B est plus important que celui de l'As.

L'analyse cinétique du mécanisme de dissolution des phases est compliquée. En effet, ce mécanisme inclut plusieurs paramètres qui sont en compétition, notamment la diffusion, la réaction à l'interface, et les dimensions du précipité⁸⁴.

Pour simplifier l'étude nous admettons que la consommation (dissolution) des phases est gouvernée par la diffusion réactive. Alors, l'étude de la redistribution des dopants est nécessaire pour développer une idée générale sur la différence de comportement entre l'As et le B.

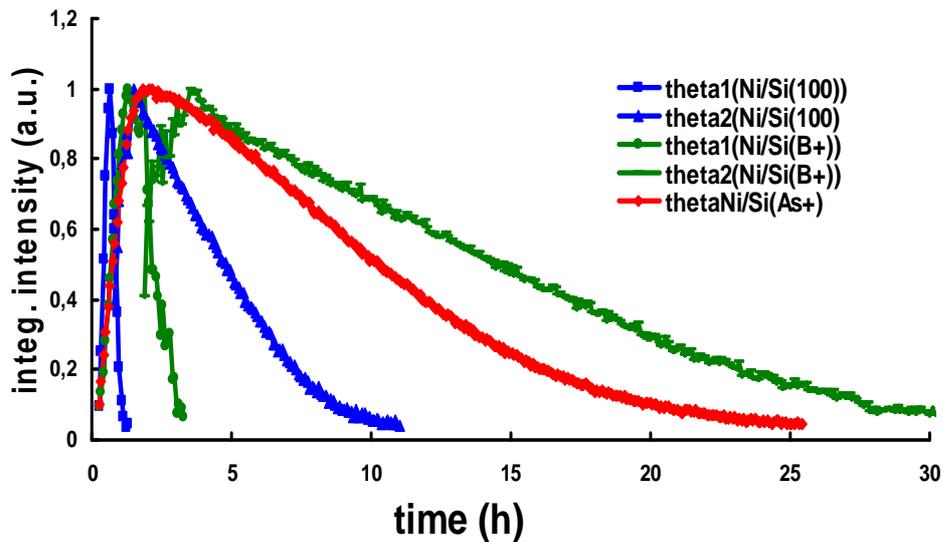


Figure III. 16- Evolution des aires normalisées de la phase θ -Ni₂Si formée lors du recuit isotherme à 180°C au cours de la réaction de 50 nm Ni avec différents types de substrats.

b) Effet de la concentration des dopants :

Nous avons également suivi l'évolution de la phase θ -Ni₂Si formée au cours des recuits isothermes à basse température, durant la réaction de 50 nm Ni déposé sur quatre types de wafers avec différentes conditions d'implantation.

b. 1) Effet de la concentration de l'As : Nous avons utilisé des wafers de Si(100) implantés en As avec les concentrations ($C(\text{As})= 10^{21}$ et 5×10^{20} atm/cm³) (voir tableau 1) sur lesquels nous avons déposé 50 nm de Ni.

La figure III. 17 montre l'évolution de la phase θ -Ni₂Si au cours de la réaction du film de Ni avec Si (As+) pour les faibles et les fortes concentrations en As.

Nous remarquons que, la phase θ -Ni₂Si est plus stable dans le cas des fortes concentrations de l'As. En effet, pour la plus forte concentration, la cinétique de croissance de θ -Ni₂Si est plus accélérée alors que sa cinétique de consommation est retardée.

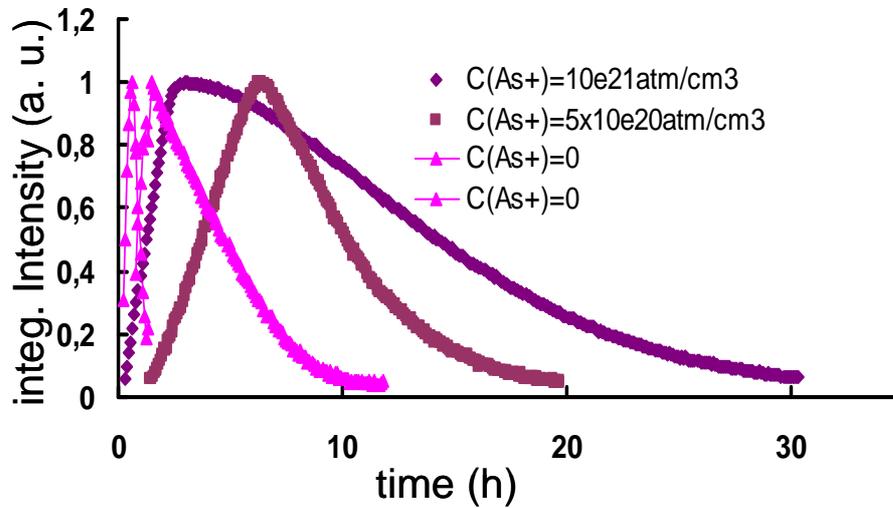


Figure III. 17- Evolution des aires normalisées de la phase θ -Ni₂Si formée lors du recuit isotherme à 180°C au cours de la réaction de 50nmNi avec Si(As+).

Il est intéressant de préciser que, pour les deux concentrations, la phase θ -Ni₂Si est présentée par un seul pic de DRX (les diffractogrammes ne sont pas présentés ici).

b.2) Effet de la concentration du B : Nous avons déposé, par pulvérisation, 50 nm Ni sur des wafers de Si(100) implantés en B avec ($C = 10^{21}$ et $5 \times 10^{20} \text{ atm/cm}^3$).

Les mesures de DRX isothermes (180°C), réalisées sur un échantillon 50 nm Ni/Si(B+), avec $C(B+) = 10^{21} \text{ atm/cm}^3$, ont montré la formation des mêmes phases (Ni, δ -Ni₂Si, θ -Ni₂Si et NiSi) détectées lors de la réaction de 50 nm Ni avec Si(100) (voir la figure III. 14(a)). Nous avons déjà montré que, la séquence des phases est différente par rapport à un échantillon référence, avec une lente cinétique de formation des phases qui résulte du ralentissement de la cinétique de consommation du film de Ni.

La figure (III. 18(a)) montre les mesures de DRX effectuées au cours de la réaction de 50 nm Ni/Si(B+), pour les faibles concentrations du B ($C(B+) = 5 \times 10^{20} \text{ atm/cm}^3$) lors d'une isotherme à 180°C. Les diffractogrammes sont présentés sur la figure III. 18 (a). Ils montrent la présence de trois phases seulement : Ni, δ -Ni₂Si et NiSi, avec l'absence de la phase θ -Ni₂Si du schéma de la réaction. On

remarque, la formation et la croissance de δ -Ni₂Si comme premier siliciure par la consommation du film de Ni. La phase NiSi émerge quand le film de Ni s'est complètement consommé.

Dans le but de vérifier la séquence de formation des phases observée lors du recuit isotherme, nous avons réalisé des caractérisations en DRX sur le même échantillon durant des recuits isochrones effectués entre 120 et 320°C (avec une rampe de 5K/min).

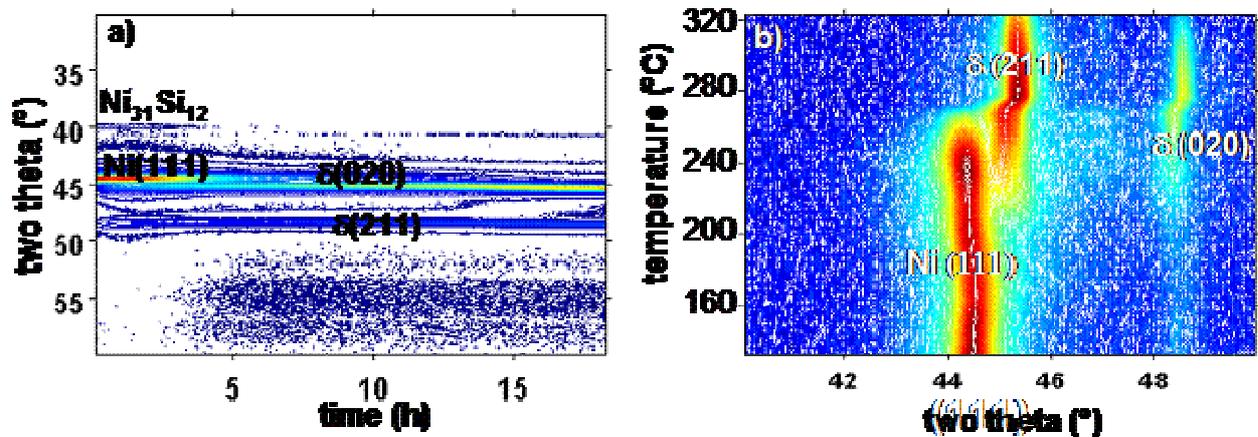


Figure III. 18- Diffractogrammes de DRX in situ réalisés au cours de la réaction de 50nmNi avec Si(B+) ($C(B+)=5 \times 10^{20} \text{atm/cm}^3$) lors des recuits (a) isotherme à 180°C et (b) isochrone de 150 à 330°C (5°C/min).

Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la figure III. 18 (b). On remarque la même séquence de formation des phases observée lors du recuit isotherme. Cependant, une faible augmentation de l'intensité des rayons X est observée à la position du pic de la phase θ -Ni₂Si (aux alentours de 47°).

L'évolution des intensités diffractées des pics des RX en fonction du temps de recuit à 180°C est présentée sur la figure III.19.

La figure montre que, la phase δ -Ni₂Si croît jusqu'à la consommation totale du film de Ni où elle commence à se consommer. Une augmentation de l'intensité du pic de δ -Ni₂Si est observée après la consommation totale du film de Ni. Cette augmentation est peut être expliquée par une croissance

des grains de la phase δ -Ni₂Si lors du recuit. Cet effet est aussi observé lors de la réaction d'un film mince de Pd avec Si(100).⁶⁷

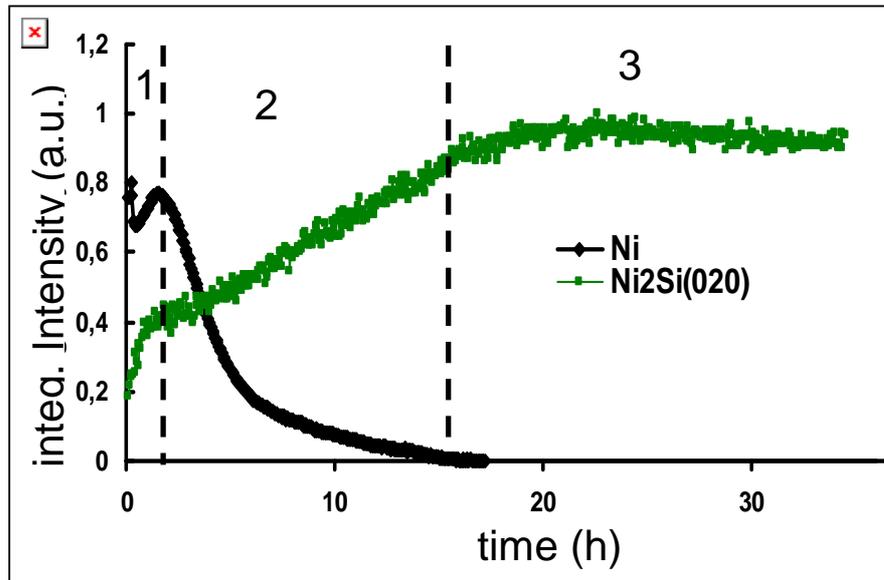


Figure III. 19- Variation des aires normalisées des pics enregistrés sur la figure III.18 (a)

Nous remarquons que, la variation de l'aire de δ -Ni₂Si est caractérisée par trois pentes différentes qui correspondent aux trois régimes de croissance différents.

En effet, au début du recuit (région 1) la cinétique de croissance de δ -Ni₂Si est rapide suivie par un léger plateau (région 2) puis une troisième cinétique de croissance qui est moins rapide que la première (région 3) et δ -Ni₂Si continue sa croissance avec cette cinétique jusqu'à sa consommation.

Le régime de croissance de la phase δ -Ni₂Si observé dans ce cas, est similaire au régime de sa croissance en présence de θ -Ni₂Si détaillé dans les cas précédents (échantillon référence et Ni/Si(B⁺)).

Ceci peut expliquer l'augmentation de l'intensité des rayons X à la position du pic de la phase θ -Ni₂Si. Ainsi, on pense que, la phase θ -Ni₂Si s'est formée en faible quantité ou avec une autre texture par rapport aux autres cas et que nous ne l'avons pas détectée en DRX. Une autre explication possible est que, les plans de la phase θ -Ni₂Si ne sont pas en position de Bragg alors ils ne sont pas sondés au cours de mesures de DRX.

Résumé :

L'étude par recuits isochrones des effets des différents facteurs (type et concentration des dopants) sur la stabilité thermique de la phase θ -Ni₂Si a montré que, la phase θ -Ni₂Si se forme avec à la même température dans les différents échantillons (200°C). Cela indique que, la formation de cette phase est contrôlée par la germination : au cours du recuit isochrone elle se forme quand sa température de germination est atteinte. Cependant, pour les recuits isothermes, la phase θ -Ni₂Si se forme à une température plus basse (180°C) que celle du recuit isochrone. Cela indique que, la diffusion joue un rôle important dans sa formation. Les cinétiques de croissance et de consommation de θ -Ni₂Si dépendent du type et de la concentration des dopants. Par conséquent, à la fois la germination et la diffusion jouent un rôle dans la formation de cette phase.

III. B. 4 Effet des dopants sur la cinétique de croissance de NiSi :

Nous avons réalisé des recuits isothermes à plus hautes températures (300°C) pour suivre l'effet des dopants sur la cinétique de formation de la phase NiSi, l'étude était réalisée par DRX in situ.

a) réaction de 50nmNi avec Si(100) :

Les diffractogrammes de DRX réalisés lors de la réaction de 50nmNi/Si(100) à 300°C sont présentés sur la figure III. 20(a). Nous remarquons que, le film de Ni s'est majoritairement consommé au cours de la montée en température avant 300°C. L'absence du pic caractéristique de la phase θ -Ni₂Si est due à sa formation et sa consommation au cours du chauffage. Les diffractogrammes présentent les deux pics caractéristiques de δ -Ni₂Si (020) et (211). Cette phase s'est consommée au début du recuit et la majorité des pics sont caractéristiques de la phase NiSi.

La variation des aires normalisées des pics (Fig. III. 20(b)) montre que, la phase δ -Ni₂Si continue sa croissance jusqu'à la fin de Ni où elle commence à se consommer, laissant la place au monosiliciure NiSi qui croît au dépend d'elle.

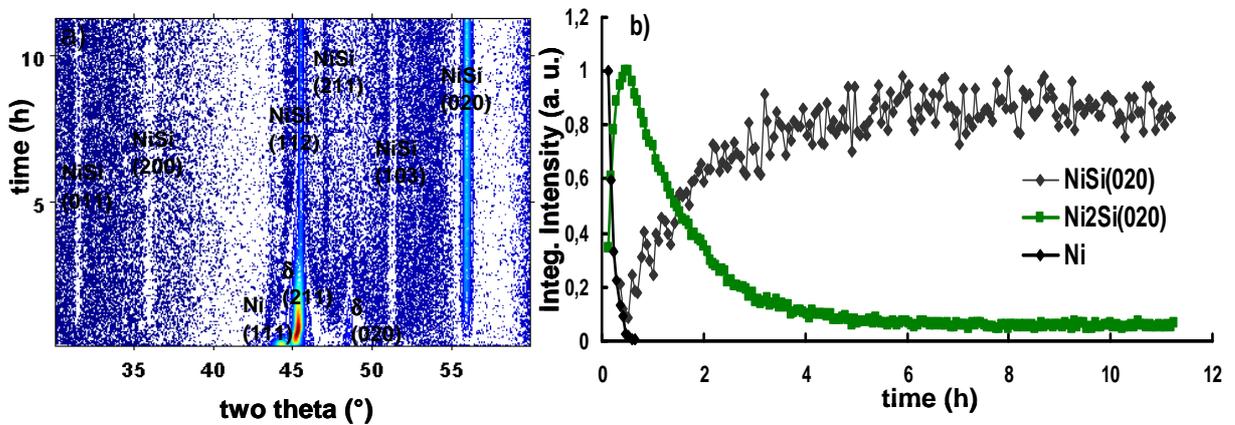


Figure III. 20- Caractérisation par DRX in-situ de la réaction de 50 nm Ni avec Si(100) lors d'une isotherme à 300°C (a) diffractogramme de DRX et (b) variation des aires normalisées des pics enregistrés sur le diffractogramme.

Les diffractogrammes enregistrés (Fig. III. 20(a)) montrent que, les pics de NiSi sont moins intenses que ceux de δ -Ni₂Si. En effet, la caractérisation par DRX avec la géométrie Bragg-Brentano est sensible à la texture du film. Sur les diffractogrammes on remarque que, δ -Ni₂Si est caractérisée seulement par deux pics alors que NiSi est caractérisée par quatre pics : donc δ -Ni₂Si est plus texturée que NiSi et, par conséquent, NiSi est présentée par des pics moins intenses que les pics de δ -Ni₂Si.

Comme la phase NiSi croit par consommation de δ -Ni₂Si, les cinétiques de croissance de NiSi et de consommation de δ -Ni₂Si sont les mêmes. Ainsi, nous allons discuter les cinétiques de croissance de NiSi à partir des cinétiques de dissolution de δ -Ni₂Si.

b) Effet du dopage homogène sur la cinétique de croissance de NiSi :

Les réactions de 50nmNi avec les substrats dopés homogènement en As et en B ont été caractérisées par DRX in situ au cours du recuit isotherme à 300°C. Les mesures de DRX (figure III. 21) montrent que, le dopage homogène n'a pas d'effet important sur la cinétique de croissance de NiSi. En effet, on remarque que, la dissolution de δ -Ni₂Si est légèrement retardée en présence des dopants. Ce résultat est en bon accord avec les caractérisations faites par DSC lors du chauffage de 200 à 500°C

(c. f. Fig. III. 11) où le 3^{ème} pic attribué à la formation de NiSi apparaît à la même température dans les trois cas (50nm Ni/Si(100), 50nm Ni/Si-n et 50nmNi/Si-p).

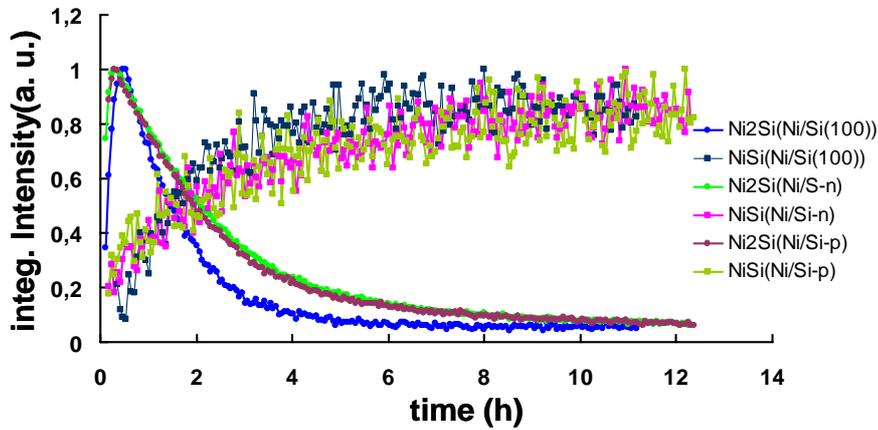


Figure III. 21- Variation des aires normalisées des pics caractéristiques de δ -Ni₂Si et NiSi lors de la réaction de 50nmNi avec Si(100), n-Si et p-Si.

c) Effet de l'implantation ionique sur la cinétique de croissance de NiSi :

Les réactions de 50nmNi avec Si (As⁺) et avec Si(B⁺) ont été caractérisées par DRX in situ lors d'un recuit isotherme à 300°C. Les diffractogrammes obtenus (ne sont pas présentés ici) ont montré la même séquence de formation des phases obtenus lors de la réaction de 50nmNi avec Si(100).

Dans le but de suivre l'effet des dopants sur la cinétique de la croissance de NiSi nous avons présenté sur la figure III. 22 les variations des aires normalisées des pics caractéristiques de δ -Ni₂Si et NiSi pour les trois échantillons (Ni/Si(100), Ni/Si(As⁺) et Ni/Si(B⁺)).

La figure III. 22 montre que les dopants retardent la consommation de la phase δ -Ni₂Si et par conséquent retardent la cinétique de croissance de NiSi. On note, conformément aux résultats obtenus sur l'effet des dopants lors des recuits isothermes à plus basse température (180°C) que, l'effet du B est plus important que l'effet de l'As.

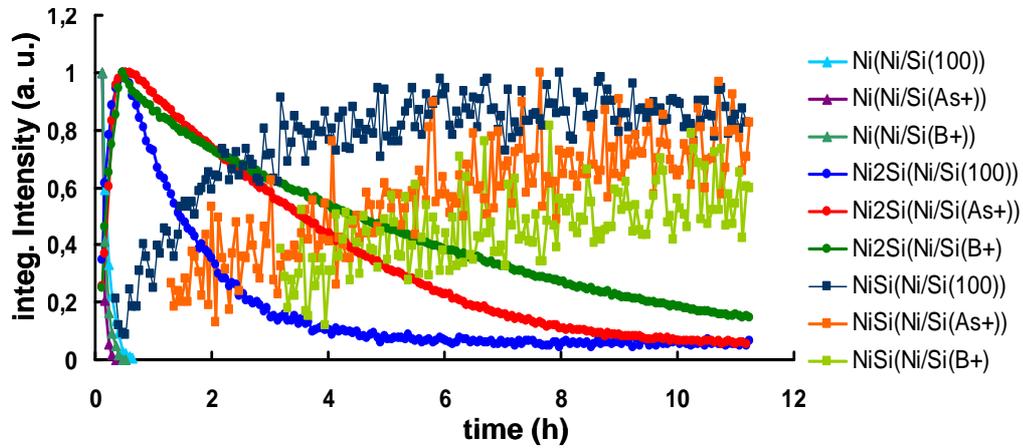


Figure III. 22- Variations des aires normalisées des pics caractéristiques de Ni, δ -Ni₂Si et NiSi lors de la réaction de 50nmNi avec Si(100), Si (As+) et Si(B+) lors d'une isotherme à 300°C

Résumé :

Les recuits isothermes à 300°C ont montré que, l'implantation ionique de l'As et du B dans le Si(100) retarde la cinétique de croissance de la phase NiSi. Cependant, le dopage homogène n'a pas d'effet important sur les cinétiques de croissance des phases. Cette différence est certainement due à la faible concentration des dopants introduits lors du dopage homogène.

III. B. 5 Caractérisation par résistance surfacique :

- 50nmNi/Si(As+)

La figure III. 23 représente les diffractogrammes de DRX et la courbe de résistivité enregistrés sur un échantillon 50nmNi/Si(As+) au cours d'un recuit isochrone de 150 à 420°C (comme température du four) avec une rampe de 5°C/min.

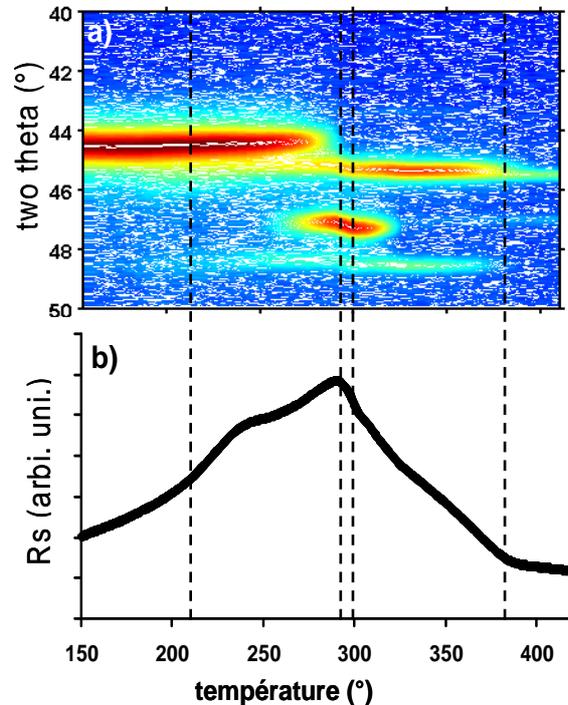


Figure III. 23-Diffractogrammes de DRX (a) et courbe de résistivité des quatre pointes enregistrés au cours de la réaction de 50nmNi/Si(As+) lors d'un recuit isochrone de 150 à 420°C (5°C/min)

La superposition des deux figures permet d'identifier les accidents qui apparaissent sur la courbe de R_s . Nous remarquons au début du recuit une augmentation de la résistivité qui est due à la consommation du film de Ni. Une cassure de pente est observée vers 210°C coïncide avec l'intensité maximale du pic de Ni. Ce comportement est déjà observé dans un échantillon référence et sera discuté un peu plus loin. Cette augmentation se poursuit jusqu'à la consommation totale du film de Ni avec un 2^{ème} changement de pente qui est observé vers 240°C, il coïncide avec la croissance de θ -Ni₂Si simultanément avec δ -Ni₂Si.

Au delà de la température de fin du film de Ni, nous remarquons une diminution de la résistivité qui est expliquée par la contribution de deux phénomènes : la consommation de la phase θ -Ni₂Si et la croissance de NiSi. Le quasi plateau observé vers 400°C est dû à la formation complète de NiSi.

- 50nmNi/Si(B⁺) :

L'allure de la courbe de Rs enregistrée lors de la réaction de 50 nmNi/Si(B+) est différente par rapport au cas précédent. Cette différence réside dans la formation d'un plateau qui est clairement observée sur la courbe de Rs quand une grande partie de Ni s'est consommée. Les diffractogrammes de DRX montrent que, le film est composé majoritairement de δ -Ni₂Si.

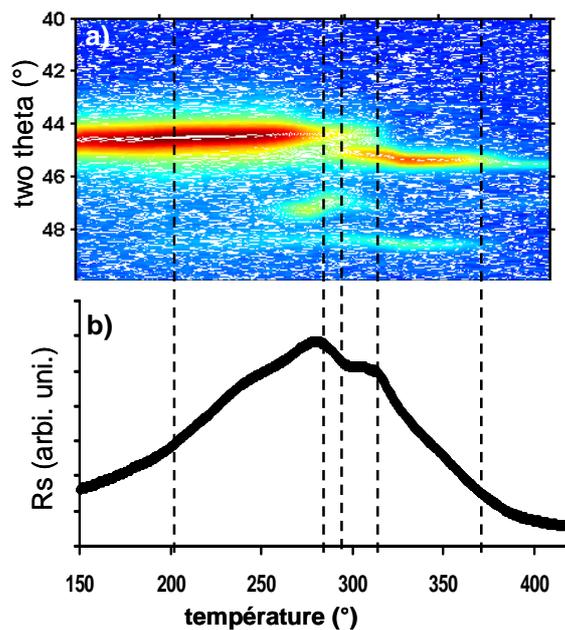


Figure III. 24- Diffractogrammes de DRX (a) et courbe de résistivité des quatre pointes

enregistrés au cours de la réaction de 50nmNi/Si(B⁺) lors d'un recuit isochrone de 150 à 420°C
(5°C/min)

Vers 320°C, Rs diminue a cause de la formation de NiSi par consommation de δ -Ni₂Si, cette diminution se poursuit jusqu'à la formation d'un quasi plateau vers 380°C qui correspond à la formation complète de la phase NiSi.

C Redistribution des dopants au cours de la croissance des phases :

Dans la littérature, la redistribution des éléments (dopants ou éléments d'alliage) a été généralement étudiée par spectroscopie de masse des ions secondaire (SIMS) ou bien par rétrodiffusion des particules chargées (RBS). Cependant, dans plusieurs situations les deux techniques sont limitées. En effet, en présence de plusieurs phases et interfaces, les profils de concentration obtenus par SIMS sont difficiles à interpréter. Dont les effets de changement de matrices interviennent et compliquent les interprétations. Concernant RBS, c'est une technique bien adaptée aux études de la redistribution des éléments lourds dans des matrices constituées d'atomes légers et notamment les profils obtenus en caractérisations in situ. Cependant, cette technique connaît deux limites : les profils obtenus dans le cas des couches discontinues sont trop compliqués et la faible résolution en profondeur, elle est de 10nm.

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé la sonde atomique tomographique pour étudier la redistribution des dopants au cours de la formation et la croissance des siliciures riches en Ni^{vi}. Cette technique originale permet de quantifier en 3D et à l'échelle atomique la concentration des éléments lourds (Pt)⁸⁵ ou bien légers (B)⁸⁶ aux interfaces dans des couches discontinues⁸⁷. Il a été montré que, les profils de concentration obtenus en sonde atomique sont en bon accord avec ceux de SIMS⁸⁸.

III. C. 1 Caractérisations en sonde atomique tomographique : choix de l'échantillon

Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi d'étudier la redistribution de l'As au cours de la croissance de δ -Ni₂Si et θ -Ni₂Si. En effet, les caractérisations par DRX ont montré des similitudes entre les réactions d'un film de Ni avec Si(B+) et l'échantillon référence (Ni avec Si(100)). En revanche, des différences de comportement plus importantes ont été observées lors de la réaction de Ni avec Si(As+).

Notre objectif est de justifier ces différences de comportement observées comme par exemple le retard dans la formation de la phase NiSi par rapport à la consommation totale du film de Ni.

Pour cela, nous avons réalisé un chauffage jusqu'à 230°C d'un échantillon 150nmNi/Si(As+) puis refroidissement (voir figure III. 25). Après nous avons taillé cet échantillon sous forme de pointes à l'aide d'un faisceau d'ions focalisé (FIB) de Ga+.

^{vi} Les caractérisations en sonde atomique présentées dans cette thèse sont réalisées par Mr Khalid Hoummada

Il est important de préciser que, ces conditions de recuit correspondent à la croissance simultanée de δ -Ni₂Si et θ -Ni₂Si et plus précisément au maximum du pic de la phase θ -Ni₂Si. Les diffractogrammes correspondants sont présentés dans la figure III. 25. Alors on peut voir la redistribution de l'As à la fois dans δ -Ni₂Si et θ -Ni₂Si. Ainsi, on espère distinguer les deux phases en présence de l'As (par exemple les atomes de l'As décorent les interfaces). Rappelons que, les caractérisations en MET réalisées sur un échantillon référence (voir Figure III. 7) n'ont pas permis de distinguer entre les deux phases.

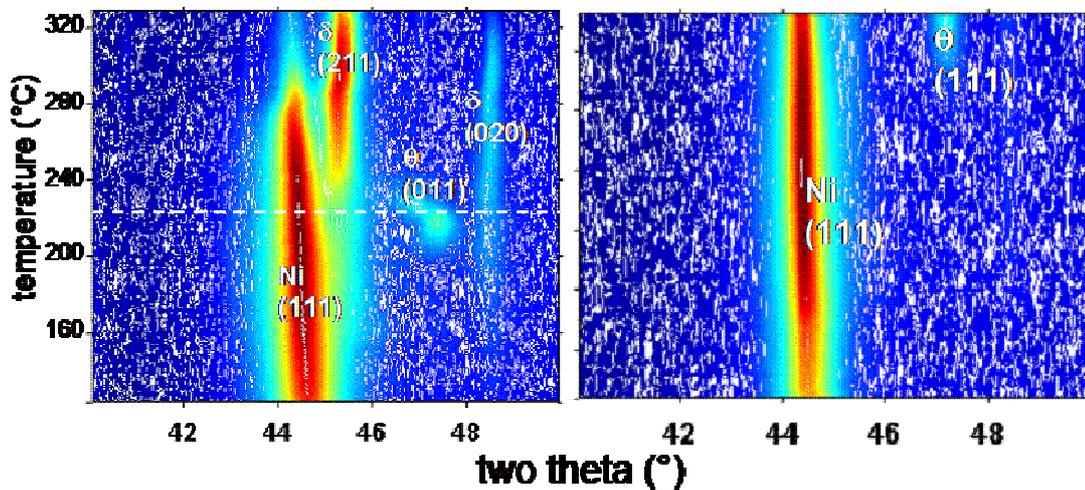


Figure III. 25- Diffractogrammes de DRX enregistrés au cours de la réaction de 150nmNi avec Si(As+). Les pointillés correspondent à la température d'arrêt du recuit.

Pour les analyses en sonde atomique, on préfère les grandes épaisseurs des films pour protéger la région d'interface contre les dégâts provoqués par l'implantation des ions de Ga⁺ lors de la préparation des pointes. Rappelons que, les analyses par sonde reposent sur l'effet de champ qui est obtenu en amincissant l'échantillon sous la forme d'une fine pointe (R=50nm) et en la portant à un potentiel électrique de plusieurs kilo-Volts.

a) Caractérisations après dépôt :

La figure III. 26 montre le volume reconstruit de l'analyse en SAT de l'échantillon juste après dépôt, avec les distributions du Ni (vert) et de l'As (mauve) dans le volume analysé ($60 \times 60 \times 100 \text{ nm}^3$).

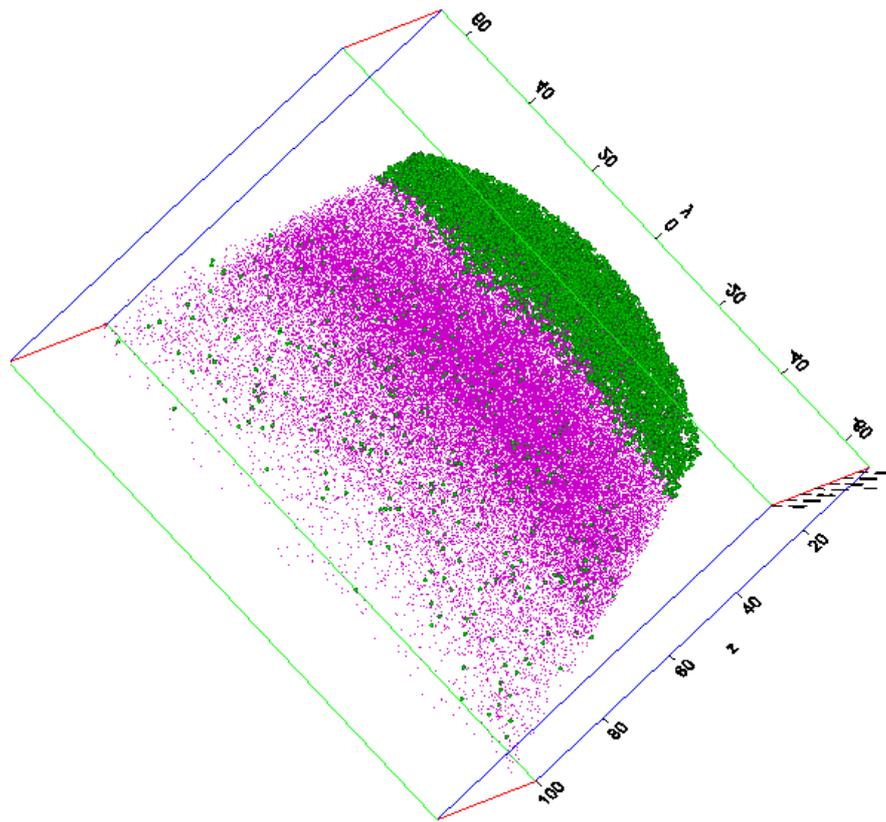


Figure III. 26- Reconstruction en 3D de l'échantillon 150nmNi/Si(As+)

juste après dépôt du Ni (vert) et de l'As (mauve) dans le volume analysé $60 \times 60 \times 100 \text{ nm}^3$.

Chaque point présente un atome

La reconstruction tridimensionnelle du Ni et de l'As montre que, les atomes de l'As se redistribuent de l'interface vers le volume avec un gradient de concentration : la concentration des dopants diminue avec la profondeur. Ces observations sont en bon accord avec les caractérisations en

SIMS (c. f. figure III. 12) où les dopants se redistribuent sous la forme d'une jonction après RTA. La figure montre que, les atomes de l'As se redistribuent d'une façon homogène et nous n'observons pas clairement la formation d'amas de l'As.

Nous remarquons aussi, la présence de certains atomes de Ni plus profondément en volume dans le substrat de Si. La plupart de ces « atomes » sont dû à un artefact de la technique mais certains sont réels. Ceci nous laisse supposer une pénétration des atomes de Ni dans le substrat de Si. En effet, au cours du dépôt par pulvérisation, la température du substrat de Si peut légèrement augmenter (50-100°C) ce qui permet aux atomes de Ni de pénétrer le substrat. Car le Ni diffuse dans le Si même à basse température.

La présence d'un mélange de Ni et de Si juste après dépôt à l'interface Ni/Si(100) de structure nanocristalline d'épaisseur 3nm a été mise en évidence en METHR.⁶⁷

b) Caractérisation après recuit thermique à 230°C :

Les analyses de l'échantillon 150nmNi/Si(As+) recuit à 230°C en SAT dans le volume analysé (60x60x100nm³) sont présentées sur la figure III. 27. La reconstruction en 3D montre la formation d'une couche contenant des atomes de Ni (vert) et de Si (rose) avec les atomes de Ni (vert) en plus grande concentration. Cette couche correspond aux deux siliciures formés (riches en Ni) : δ -Ni₂Si et θ -Ni₂Si. Néanmoins, cette cartographie ne permet pas de distinguer entre les deux phases. La couche de Ni pur à la surface provient du film de Ni qui s'est partiellement consommé (voir figure III. 25).

Les cartographies montrent aussi la présence de quelques atomes d'oxygène à la surface et en volume, ces atomes peuvent avoir deux origines : soit la cible de Ni sinon le milieu du dépôt.

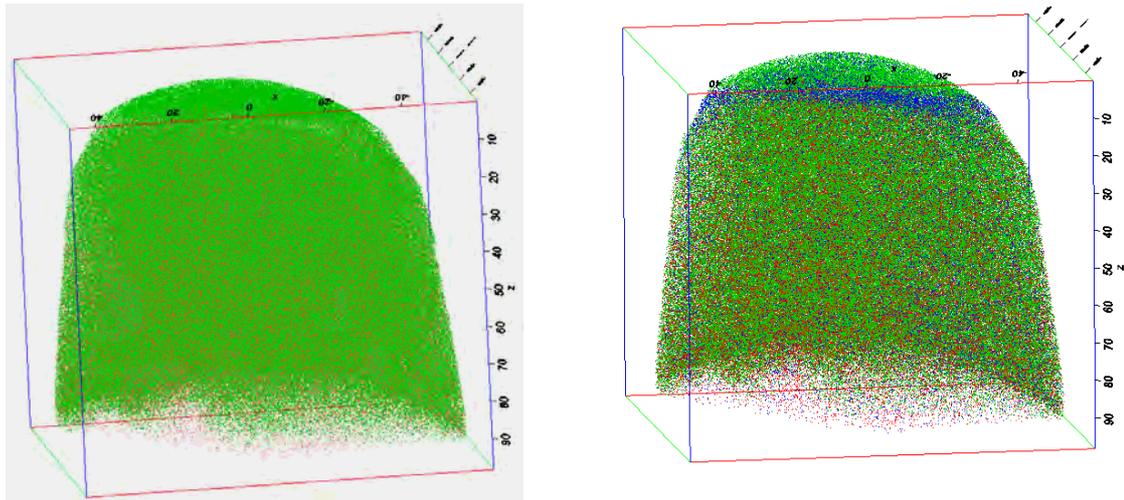


Figure III. 27- Reconstruction en 3D de Ni(vert), Si(rose) et d'O₂ (bleu) dans le volume analysé 60x60x100nm³ pour l'échantillon 150nmNi/Si(As+) recuit à 230°C.

Rappelons que, notre objectif est de voir la redistribution de l'As dans δ -Ni₂Si et θ -Ni₂Si. La cartographie en 3D, présentée sur la figure III. 28, montre la redistribution de l'As avec Ni et avec Si. La figure met en évidence la formation d'amas riches en As sur une profondeur de 50 à 100nm. La figure montre clairement la présence des atomes individuels de l'As qui se redistribuent d'une façon homogène en volume jusqu'à la tête de la pointe.

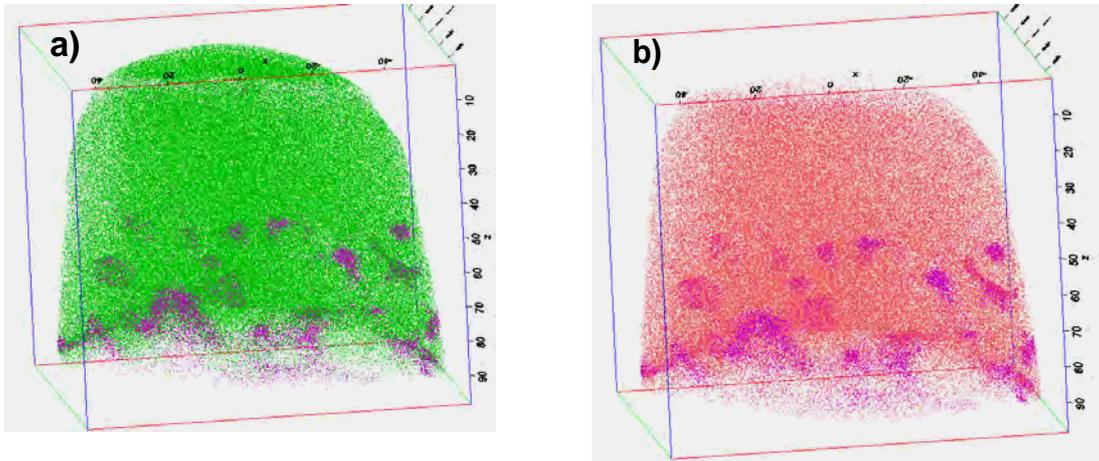


Figure III. 28-Reconstruction en 3D dans un volume ($60 \times 60 \times 100 \text{ nm}^3$)

montrant la formation de clusters de l'As en volume et à l'interface siliciure/Si

lors de la croissance de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ et $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ (a) Ni+As et (b) Si+As dans l'échantillon $150 \text{ nm Ni/Si(As+)}$ recuit à 230°C

La cartographie de l'As seulement est présentée sur la figure III. 29, elle permet de visualiser plus de détails sur sa redistribution aux différents endroits. L'As se redistribue de plusieurs manière de l'interface à la surface de l'échantillon : une redistribution homogène de l'As jusqu'à la tête de la pointe. Les amas de l'As sont localisés sur une profondeur de 50 à 100nm. Un autre aspect intéressant est la présence des atomes de l'As individuels. L'analyse iso densité à 2%As présentée dans la figure (b) montre clairement que, l'interface siliciure/Si est rugueuse qui est néfaste en technologie.

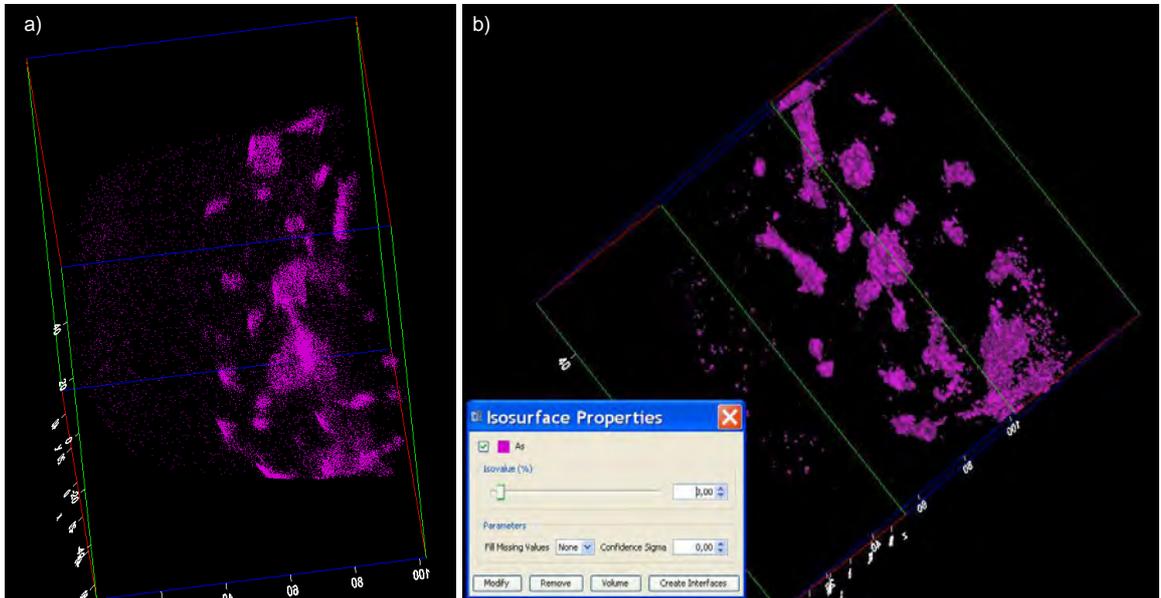


Figure III. 29-Reconstruction en 3D en As dans un volume ($60 \times 60 \times 100 \text{nm}^3$) lors d'un recuit à 230°C
 (b) analyse iso densité 2%As du même volume .

Nous remarquons aussi que, les clusters ont différentes formes et différentes tailles. Les petits amas sont distribués en volume alors de gros amas apparaissent profondément. Les gros amas de l'As semblent être formés à partir de la coagulation de petits amas.

Rappelons que, sur cette cartographie III. 29(b) nous avons seulement, sélectionné les amas d'iso-concentration ce qui justifie la disparition des atomes individuels de l'As qui apparaissent sur la figure (a).

Dans le but de quantifier la composition chimique dans les amas de l'As, nous avons localisés les caractérisations à travers les amas. L'analyse chimique réalisée à travers un amas dans un volume $10 \times 10 \times 20 \text{nm}^3$ sélectionnée du volume de la figure b (le cylindre sélectionné en bleu dans la figure III. 30(b)) est présentée dans la figure III. 30(c).

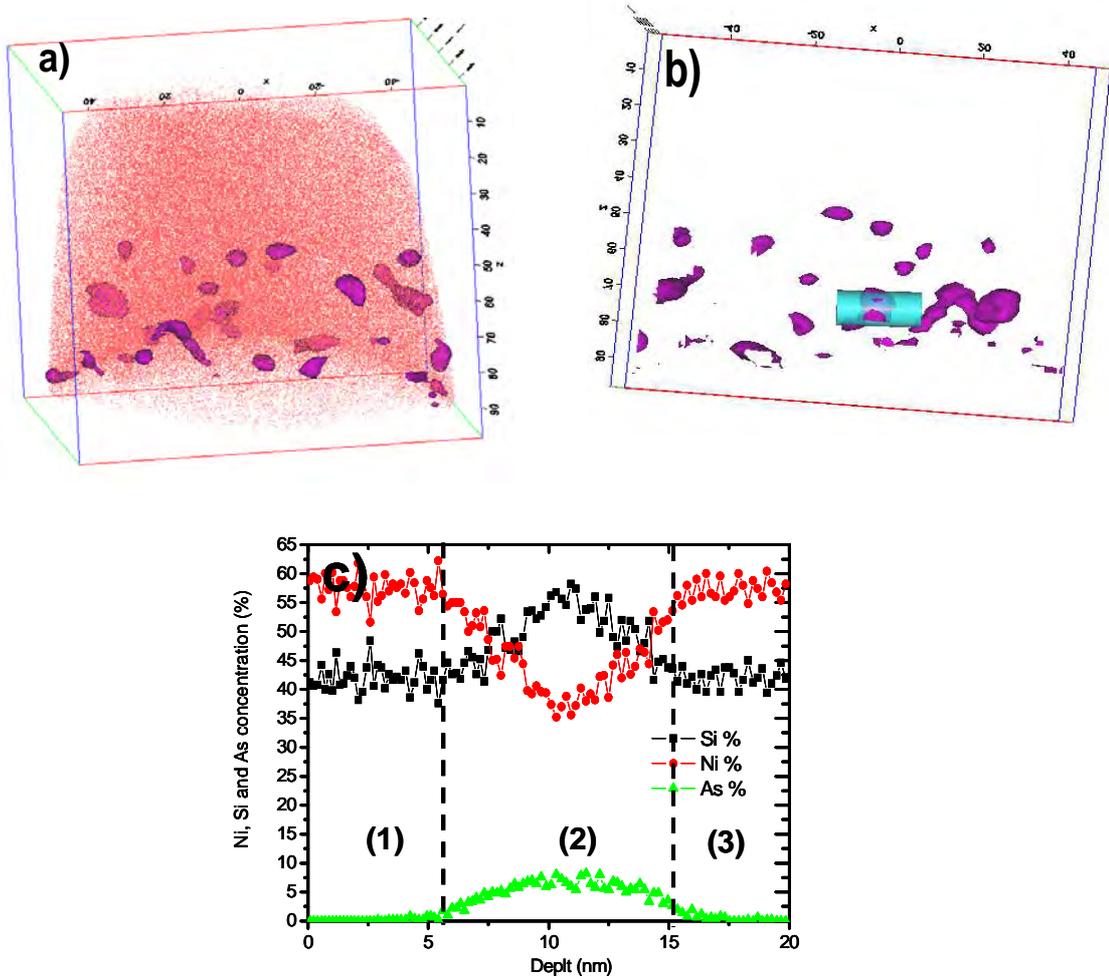


Figure III. 30 (a) Représentation des clusters de l'As (Si+As) d'iso densité 2%As,

(b) atomes de l'As uniquement dans un volume ($40 \times 40 \times 100 \text{ nm}^3$)

(c) Profils de concentration en Ni, Si et As à travers l'amas de volume ($10 \times 10 \times 20 \text{ nm}^3$) sélectionné en bleu dans (b)

Les profils des concentrations en Ni, Si et As montrent la présence de trois régions selon la profondeur : le milieu du cluster, qui correspond à la région 2, est beaucoup plus riche en As et en Si et moins riche en Ni que les bords (régions 1 et 3).

- a) De 0 à 5 nm (région 1) et de 15 à 20 nm (région 3) les concentrations en Ni, Si et As sont respectivement 60, 40 et 0%.
- b) De 5 à 15 nm (région 2), des fluctuations de concentrations sont observées : on note que, la concentration de l'As est maximale (~7%), un enrichissement en atomes de Si, qui peut aller jusqu'au 55% Si et un appauvrissement en atomes de Ni (40%Ni) avec la proportion Ni/Si égale 2/3.

Les fluctuations de concentration observées peuvent être réelles. Néanmoins, des fluctuations statistiques peuvent aussi être à l'origine des fluctuations observées.

Nous nous sommes alors assuré de la reproductibilité des résultats obtenus. Nous avons refait les analyses chimiques à travers un autre amas de même volume ($10 \times 10 \times 20 \text{ nm}^3$) (sélectionné en bleu dans la figure III. 31 (a)). Les profils de concentration, présentés dans la figure III. 31(b) montrent les mêmes variations des concentrations reportées si- dessus. De même, la zone riche en As (région 2) est située sur une profondeur de 5 à 15nm.

La reproductibilité des résultats obtenus, issus des analyses chimiques à travers les deux amas, nous permet de conclure que, les fluctuations de concentration ne proviennent pas de la boîte d'échantillonnage mais semblent être dues à la formation des clusters réels riches en As qui contiennent beaucoup plus de Si que du Ni.

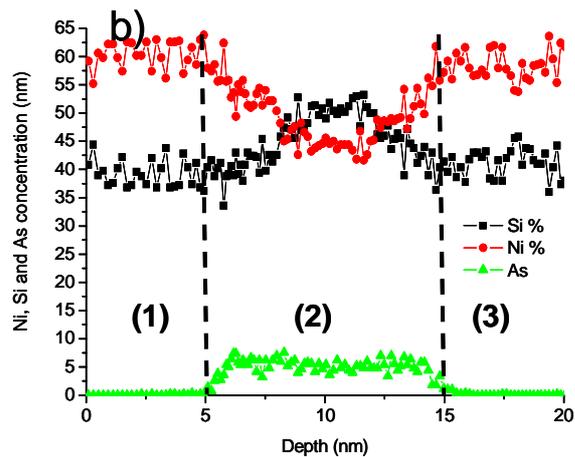
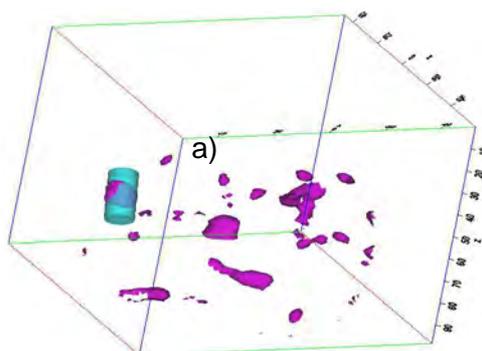
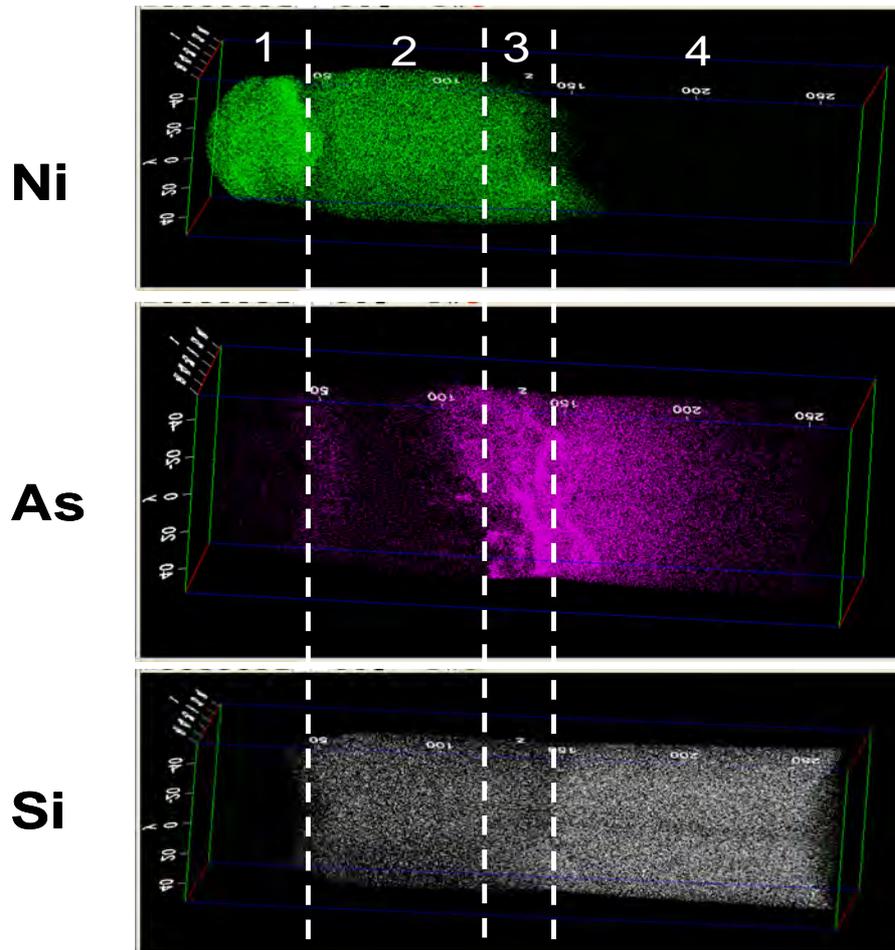


Figure III. 31- Analyse chimique à travers un autre cluster de volume ($10 \times 10 \times 20 \text{ nm}^3$)
(cylindre sélectionné en bleu sur la figure (a)).

La figure III. 32 représente une autre reconstruction tridimensionnelle pour le même échantillon dans un grand volume ($60 \times 60 \times 250 \text{ nm}^3$). La cartographie obtenue présente une vue globale de la distribution des atomes de Ni (vert), Si (blanc) et As (violet). Ainsi, on peut avoir une meilleure statistique sur ce qui est formé. La direction d'analyse est perpendiculaire au plan de l'interface.

La reconstruction tridimensionnelle montre la présence de quatre régions : la région 1 proche de la surface contient des atomes de Ni : c'est le reste du film de nickel qui ne s'est pas encore consommé pour former le siliciure (voir figure III.25). La région 1 correspond plus précisément à l'interface Ni pur/siliciure et contient, en plus des atomes de Ni, quelques atomes de l'As.



Volume ($60 \times 60 \times 250 \text{ nm}^3$)

Figure III. 32- Reconstruction en 3D par SAT du Ni, Si et As pour l'échantillon 150nmNi/Si(As+) dans le volume analysé $60 \times 60 \times 250 \text{ nm}^3$

La cartographie de l'As nous indique clairement que, les atomes de l'As se redistribuent préférentiellement à l'interface Ni pur /siliciure. Nous remarquons aussi que, quelques atomes de l'As sont incorporés dans la couche de Ni pur avec une redistribution homogène, car l'As forme une solution solide avec le Ni⁸⁹.

Nous allons éclaircir dans le chapitre discussions, le mécanisme avec lequel les atomes de l'As sont arrivés à l'interface siliciure/Ni pur.

La région 4 représente le Si pur du substrat. Cette cartographie nous permet de repérer l'interface siliciure/silicium ; elle est située sur une profondeur de 100 à 150nm de la surface.

Les régions 2 et 3 contiennent à la fois du Ni, du Si et de l'As : ce sont les régions où se sont formées les siliciures : la 2^{ème} région représente le volume du siliciure alors que, la 3^{ème} correspond à l'interface siliciure/silicium. On remarque une différence de la redistribution de l'As dans les deux régions. En volume (2^{ème} région) du siliciure, l'As se redistribue d'une façon homogène dans tout le volume (il n'y a pas de sites préférentiels). En revanche, les clusters de l'As sont localisés à l'interface siliciure/Si.

On pense que la redistribution préférentielle des atomes de l'As à l'interface peut expliquer le ralentissement de la cinétique de formation de NiSi. En effet, la phase NiSi se forme à l'interface δ -Ni₂Si/Si en équilibre avec Si suivant la réaction :



Si l'interface est occupée par d'autres espèces (dans notre cas As) la formation de NiSi peut être gênée ou retardée. Notamment, le déplacement de l'interface de réaction siliciure/Si peut être ralenti.

L'analyse chimique extrait du volume de la figure III. 32 est présentée par le tracé des profils de concentrations en Ni, Si et As en fonction de la profondeur (de la surface vers le volume) (voir figure III. 33).

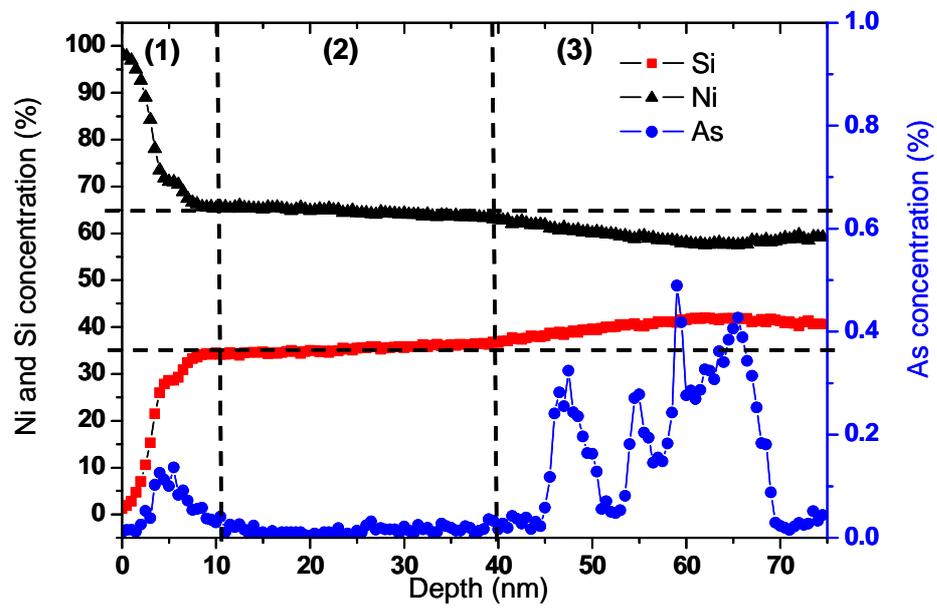


Figure III. 33- Profils de concentration en Ni, Si et As à travers les phases présentes dans le volume $40 \times 40 \times 250 \text{ nm}^3$ qui correspond à la figure III.32.

Les profils de concentration montrent que, l'analyse s'est arrêtée à 70 nm avant l'interface siliciure/Si, située à 100nm de la surface (voir figure III.32) En réalité, les interfaces sont des lieux fragiles pour l'analyse en sonde et causent souvent la rupture de la pointe.

Le profil de concentration en As montre la présence d'un petit pic de l'As (région 1) de concentration (0,1%) à l'interface Ni pur/ siliciure sur une profondeur de 5nm : c'est la concentration des atomes de l'As rejetés à l'interface Ni pur/ siliciure. Au-delà de cette profondeur, (région 2) la concentration de l'As est quasiment nulle alors que, celles du Ni et du Si sont respectivement 65 et 35%. Cette région correspond à la phase δ -Ni₂Si et/ou θ -Ni₂Si. D'après le diagramme de phase Ni-Si⁹⁰, les compositions chimiques des deux phases (δ -Ni₂Si et θ -Ni₂Si) sont très proches. Alors, la distinction entre les deux phases à partir de la concentration n'est pas évidente.

K. Hoummada et al⁹¹ ont étudié en SAT, la phase transitoire qui se forme par réaction entre Ni(5%Pt) avec Si(100). Les auteurs reportent que, cette phase se forme entre δ -Ni₂Si et NiSi de composition uniforme Ni_{0,6}Si_{0,4}. Cependant, cette composition correspond à la fois à θ -Ni₂Si et à Ni₃Si₂.

Sur une distance un peu profonde de 45 à 70nm, de la surface (3^{ème} région), des fluctuations de concentration importantes sont observées : une augmentation de la concentration de l'As est observée, elle varie entre 0,1 jusqu'à 0,5% dans le(s) siliciure (s), avec une légère diminution de la concentration de Ni et une légère augmentation de celle de Si, elles deviennent 60 et 40% respectivement (voir la ligne verticale en pointillés dans la figure III.33).

Les fluctuations de concentrations observées dans cette région (grand volume analysé) sont en bon accord avec celles obtenues à travers les amas riches en As et en Si dans les petites boîtes d'échantillonnage (10x10x20nm³). Ce qui permet d'écarter la possibilité d'une erreur statistique et de confirmer encore l'origine de ces fluctuations qui est la formation des clusters réels de l'As.

Résumé :

Les cartographies en 3D réalisées sur 150nmNi/Si(As+) recuit à 230°C ont montré que, l'As se redistribue d'une façon homogène dans le Si juste après dépôt. Nous avons remarqué également plusieurs aspects de la redistribution de l'As avec un profil de concentration qui varie avec la profondeur. Les cartographies montrent une redistribution homogène de l'As dans la couche de Ni, qui s'est partiellement consommé pour former δ -Ni₂Si et θ -Ni₂Si. De plus, une accumulation à l'interface siliciure/Ni pur est aussi observée.

L'As se redistribuent d'une façon homogène en volume (dans la phase δ -Ni₂Si et/ou θ -Ni₂Si). En revanche, la formation des amas de l'As riches en Si et moins riches en Ni est observée à l'interface siliciure/Si. Un autre aspect intéressant est la présence de quelques atomes de l'As libres à l'interface siliciure/Si. La coagulation de petits amas pour former des clusters plus gros à l'interface siliciure/Si est aussi observée.

Chapitre IV : DISCUSSIONS

A. Réaction entre un film de Ni avec un substrat de Si(100) :

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes penchés sur les premiers stades de formation des siliciures de nickel issus de la réaction entre le film mince (de différentes épaisseurs)⁷⁵ et le substrat de silicium monocristallin Si(100). En effet, les mécanismes de formation des phases riches en Ni, leurs cinétiques de croissance..... sont jusqu'à présent des points d'interrogation ouverts dans la littérature.

L'épaisseur du film de Ni joue un rôle déterminant sur la sélection des phases qui se forment. En effet, la présence des phases riches en Ni est peut être dû à la réduction de l'épaisseur du film, alors à l'importance des énergies de surface et d'interface sur la stabilité des composants ou bien sur la germination et la croissance d'une nouvelle phase. Récemment, un modèle atomique a été proposé pour expliquer l'origine physique du rôle primordial de l'épaisseur sur la formation séquentielle des phases durant la diffusion réactive.⁹³

Nous avons utilisé des techniques de caractérisation in situ et principalement la DRX qui est une technique unique pour le suivi précis des transformations des phases. Elle permet de détecter même les phases de courte durée de vie qui sont souvent non observer lors des caractérisations ex-situ.

Nos résultats montrent, la croissance simultanée des phases riches en Ni (δ -Ni₂Si et θ -Ni₂Si) qui est en bon accord avec les travaux récents sur le système Ni/Si⁹⁴. Nous avons observé que, la séquence de formation des phases dépend de l'épaisseur du film déposé. Il est intéressant de préciser que, δ -Ni₂Si est toujours le premier siliciure qui se forme suivie par la phase θ -Ni₂Si. Le comportement de la formation de la phase θ -Ni₂Si est transitoire (elle se forme et se consomme en présence de la phase δ -Ni₂Si). Les recuits isochrones réalisés sur les différents échantillons permettent de conclure que la formation de θ -Ni₂Si est contrôlée par la germination et la croissance latérale. De même, les recuits isothermes ont montré que le rôle de la diffusion est aussi important dans la croissance de θ -Ni₂Si.

Le résultat original obtenu dans le cadre de cette thèse concerne l'évolution de l'intensité et de la position du pic de diffraction de la phase θ -Ni₂Si observer lors du recuit : ce pic est formé de deux pics dite composantes θ_1 -Ni₂Si et θ_2 -Ni₂Si. Le mécanisme de croissance des phases riche en nickel δ -Ni₂Si et θ -Ni₂Si est en bon accord avec le développement de la déformation dans la phase δ -Ni₂Si.

A. 1. Mécanisme de formation des phases riche en Ni

a) Identification de la phase Ni_xSi_y :

L'identification de la phase riche en Ni, Ni_xSi_y comme phase transitoire a fait l'objet de plusieurs travaux. Ceci est lié à la difficulté de son identification ; un seul pic de diffraction des rayons X qui permet de caractériser cette phase. Ce pic pourra correspondre aussi à d'autres phases et notamment la phase Ni_3Si_2 . Elle a d'abord été identifiée comme étant la phase Ni_3Si_2 . Sa position dans la séquence des phases a aussi été une sujette à controverse dans la littérature. En effet, les observations de P. Gergaud et al⁹⁴ montrent que Ni_3Si_2 se forme et disparaît au cours de la croissance de $\delta-Ni_2Si$, alors que, les mesures de C. Lavoie et al^{5,28} positionnent la phase Ni_3Si_2 à la fin de la formation de $\delta-Ni_2Si$. En effet, au cours de la croissance de NiSi par consommation de $\delta-Ni_2Si$, l'épaisseur de cette dernière diminue. Dans les stades avancés de la croissance de NiSi, l'épaisseur de $\delta-Ni_2Si$ devient très faible. Par conséquent, l'énergie de surface devient importante par rapport à l'énergie de volume et donc la phase $\delta-Ni_2Si$ devient instable. Le Ni_3Si_2 se forme alors pour diminuer l'énergie du système, il croit entre $\delta-Ni_2Si$ et NiSi suivant la réaction : $NiSi + \delta-Ni_2Si \rightarrow Ni_3Si_2$.

Cependant, ce mécanisme n'explique pas le comportement de la phase riche en Ni observée au début de la réaction entre Ni et Si où nous avons remarqué que la phase Ni_xSi_y se forme au début de la formation de $\delta-Ni_2Si$ en présence de Ni, ainsi les deux phases croissent simultanément. Très récemment, C. Coia³¹ et S. Gaudet et al³² ont identifié la phase Ni_xSi_y comme étant la phase hexagonale, non stoechiométrique, $\theta-Ni_2Si$ stable à haute température (825°C).

Il a été montré que la phase $\theta-Ni_2Si$ a une texture de fibre qu'elle a héritée de la phase $\delta-Ni_2Si$ ^{31,32}. Du point de vue thermodynamique classique, la formation de la phase métastable $\theta-Ni_2Si$ à basse température est défavorisée par rapport aux autres phases stables à basse température. Cependant, la relation de texture entre $\delta-Ni_2Si$ et $\theta-Ni_2Si$ peut promouvoir la formation de $\theta-Ni_2Si$ qui nécessite une énergie d'activation moins importante par rapport à la formation des phases stables avec des textures différentes de celle de $\delta-Ni_2Si$. De plus, la phase $\theta-Ni_2Si$ est non stoechiométrique, par conséquent elle peut germer dans un gradients de concentrations présents à l'interface de réaction.

L'énergie d'interface peut imposer certaines contraintes thermodynamiques sur l'évolution du système³. Alors, le faible coût énergétique nécessaire pour la formation de la phase $\theta-Ni_2Si$ est peut

être dû à une faible énergie d'interface qui résulte de la similitude entre les deux réseaux cristallins des deux phases δ -Ni₂Si et θ -Ni₂Si. Par conséquent, la reconstruction du réseau de la phase θ -Ni₂Si à partir de celui de δ -Ni₂Si nécessite une faible énergie d'interface et une diffusion à courte distance.

Dans cette étude, nous avons attribué le pic de diffraction des rayons X à 47.2° à la phase θ -Ni₂Si.

b) Etude thermodynamique à basse température : enthalpie de formation de θ -Ni₂Si

D'après le diagramme d'équilibre Ni-Si²⁰, la phase θ -Ni₂Si est stable au dessus de 825°C ainsi la thermodynamique classique ne prévoit pas sa formation à basse température. Tandis qu'en film mince, la phase θ -Ni₂Si se forme à 200°C. Il est alors intéressant d'avoir une idée sur son énergie de Gibbs à basse température (film mince). Nous présentons sur la figure IV. 1 les énergies de Gibbs des siliciures qui se forment en film mince. D'après la littérature les énergies de formation de δ -Ni₂Si, Ni₃Si₂ et NiSi sont égales -42, -44 et -41KJ/atm. gr. Ces énergies correspondent aux enthalpies de formation de chaque siliciure. L'enthalpie de formation de θ -Ni₂Si à haute température est -44KJ/atm. gr.

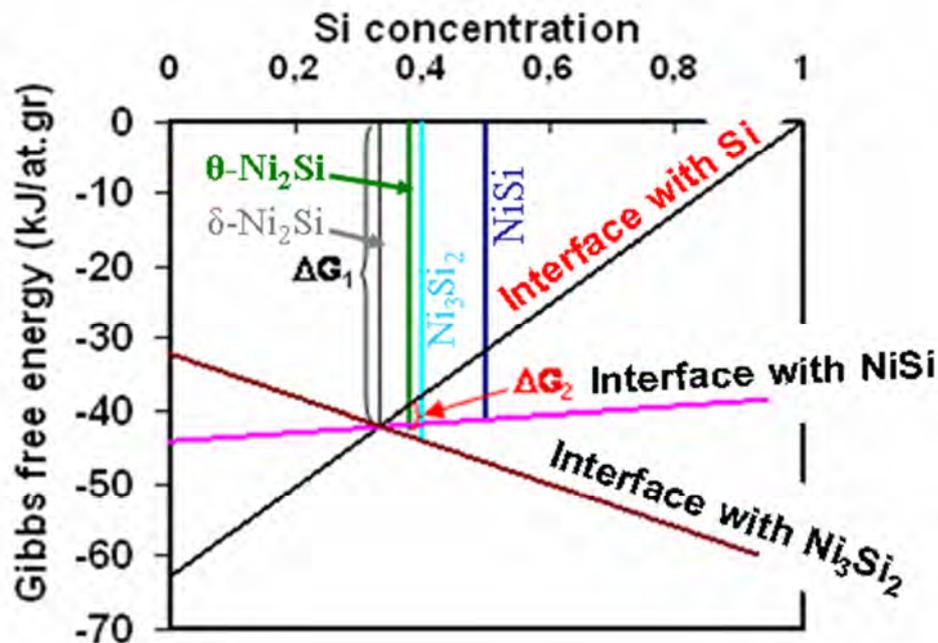


Figure IV. 1- représentation schématique des enthalpies de formation des différents siliciures, les lignes présente les équilibres entre δ -Ni₂Si et les autres phases.

La phase θ -Ni₂Si est métastable et sa composition est proche de celle de Ni₃Si₂, alors son énergie de Gibbs doit être inférieure à celle de Ni₃Si₂. La plus faible valeur de l'énergie qui assure la métastabilité de la phase θ -Ni₂Si est -43KJ/atm. gr. Par conséquent, l'énergie associée à la réaction δ -Ni₂Si+Si \rightarrow θ -Ni₂Si est négative. Ainsi la phase θ -Ni₂Si peut se former à l'interface de réaction δ -Ni₂Si/Si.

c) Croissance « simultanée » de θ -Ni₂Si et δ -Ni₂Si :

Cette partie a pour but d'éclaircir le mécanisme de croissance des phases θ -Ni₂Si et δ -Ni₂Si en le comparant au régime de croissance simultanée « stricte » étudié par Gas et d'Heurle⁹⁵. La figure IV. 2(a) schématise la croissance simultanée des phases, connue dans la littérature où la croissance des deux phases (A₂B et AB) est contrôlée par la diffusion (les deux phases croissent perpendiculairement aux interfaces de réaction).

Dans le cadre de cette thèse, nous avons caractérisé par DRX la séquence de formation des phases en variant plusieurs paramètres (différentes épaisseurs du film de Ni, différents types et concentration des dopants). Nous avons déduit que, la formation de la phase θ -Ni₂Si est limitée par la germination et croissance latérale. En effet, nous avons remarqué que, dans les différents échantillons étudiés, la phase θ -Ni₂Si se forme à la même température. Elle germe à l'interface δ -Ni₂Si/Si comme le montre la figure IV. 2 (b).

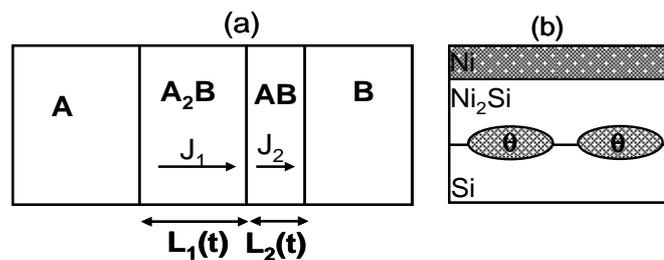


Figure IV. 2- Représentation schématique de la croissance simultanée des phases
 (a) A₂B et AB (limitées par diffusion) et
 (b) les phases θ -Ni₂Si (limitée par germination) et δ -Ni₂Si (limitée par diffusion).

Conformément au modèle proposé par Coffey et al⁹⁶, la formation de la phase θ -Ni₂Si, limitée par la germination et la croissance latérale, passe par une germination hétérogène des grains isolés entre le

siliciure polycristalin $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ et le substrat de silicium. Les grains de la phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ germent à l'interface $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}/\text{Si}$ et croissent latéralement le long d'interface comme le montre la figure IV. 2 (b).⁹³ La croissance de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$, qui se fait simultanément avec $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$, est limitée par la diffusion du Ni aux joints de grains, la direction de sa croissance est perpendiculaire à l'interface de réaction $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}/\text{Si}$.

En revanche, dans le cas où la croissance des deux phases est limitée par la diffusion, les directions de croissance des deux phases sont perpendiculaires aux interfaces de réaction. Ainsi, le mécanisme de croissance de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ et $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ n'est pas celui de la croissance simultanée « stricte » connu dans la littérature (voir chapitre I).

d) Mécanisme de croissance de la phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$

Les mesures de DRX réalisées en in situ dans ce travail ont montré que le pic de DRX attribué à la phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ (centré à 47°) est composé de deux pics dans deux positions de Bragg différentes, dans une gamme de température comme il est montré dans la figure IV. 3.

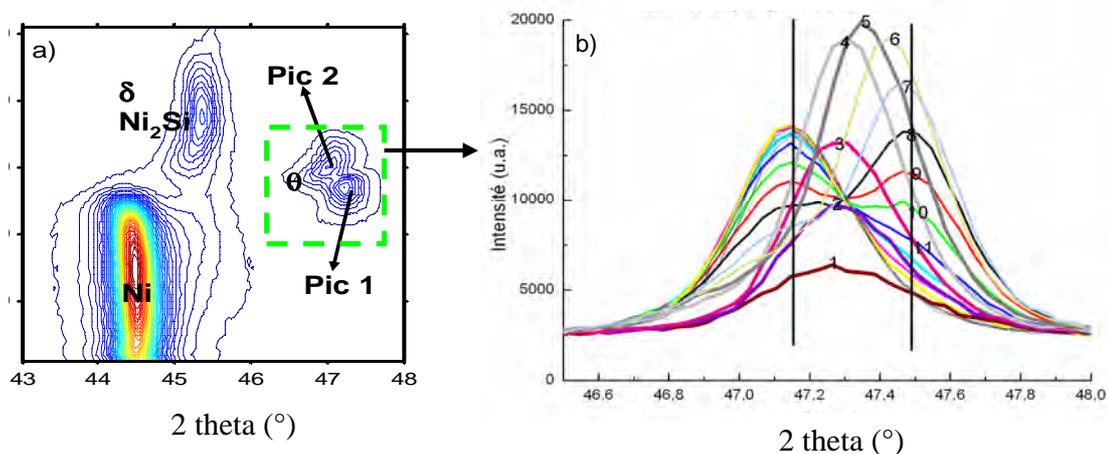


Figure IV. 3- Evolution du pic de la phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ au cours de la réaction de 50 nm de Ni avec Si(100) en fonction de la température (a) diffractogramme de DRX in situ (vue 3D), (b) zoom montrant l'évolution du pic de $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ (vue 2D).

D'après la littérature, la réaction de 50 nm Ni avec Si(100) à basse température ($T < 300^\circ\text{C}$) mène à la formation de deux phases riches en Ni : $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ et $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ uniquement. Le lecteur pourra se référer à l'article de C. Lavoie et al²⁶. En se basant sur cette référence, on écarte la possibilité d'attribuer les deux pics de DRX autour de 47° aux deux différentes phases riches en Ni.

Rappelons que la phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ est non stœchiométrique donc un éventuel changement de composition pourra avoir lieu au cours des traitements thermiques. D'ailleurs, Bockstael et al⁹⁸ et Mangelinck et al³⁰ ont déjà reporté ce comportement sur les pics de la phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$.

La question qui se pose est : Pourquoi ce changement de composition n'est pas accompagné par un simple déplacement en position du pic de DRX (shift) de la phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$?

Nous envisageons deux explications, aux deux pics de la phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$, basées sur les concepts thermodynamique et cinétique :

d. 1) Concept thermodynamique basé sur la variation de l'énergie de Gibbs en fonction de la composition (changement d'équilibre³⁰) : Les énergies de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$, $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ et NiSi sont schématisées dans la figure IV. 4. La phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ est non stœchiométrique, son énergie de Gibbs est présentée par une large courbe qui témoigne de sa stabilité dans un intervalle de concentration contrairement à une phase stœchiométrique (exp. $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$), où son énergie de Gibbs est appréciée par une ligne ($\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ et NiSi).

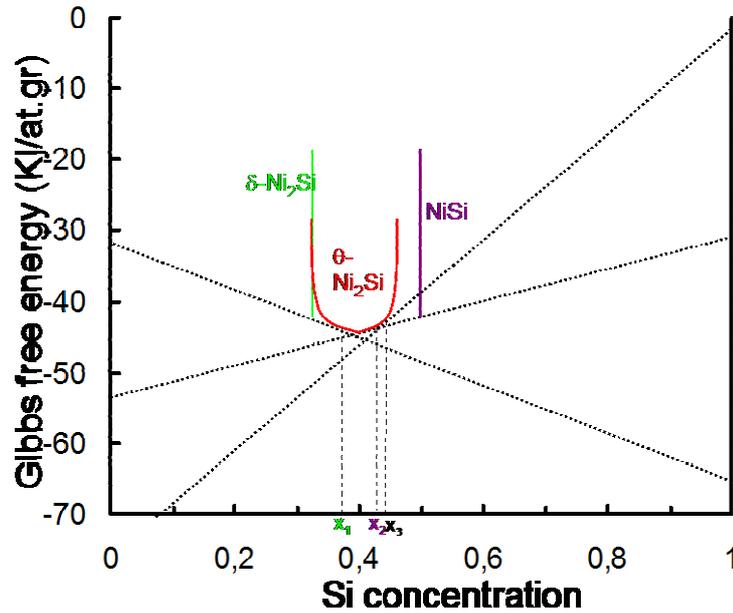


Figure IV. 4- Représentation schématique de la variation de l'énergie libre du système Ni-Si à

$$T=300^{\circ}\text{C}$$

La phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ se forme à l'interface $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}/\text{Si}$ en équilibre avec Si avec une composition x_3 . Au dépend de l'épaisseur du film de Ni^{75} , $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ s'entoure par la phase $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ car sa cinétique de formation est très rapide ou bien elle devient en équilibre avec la phase NiSi. Le faite que la phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ n'est plus en contact avec le Si, elle devient instable puis elle est consommée au profit de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ et NiSi. La figure IV. 4 montre que le changement d'équilibre de la phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$, qui était initialement avec Si, et devient avec $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ ou NiSi, s'accompagne par un changement de composition dans la phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$. Alors la composition de $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ devient x_1 ou respectivement x_2 . Ce changement de composition pourrait alors correspondre, sur les diffractogrammes de DRX selon la loi de Bragg, aux deux angles de diffraction différents. Comme les deux nouvelles compositions x_1 et x_2 sont inférieures à x_3 , alors les angles de Bragg correspondants doivent être θ_1 ou θ_2 supérieures à θ_3 .

Il est important de souligner que, ce changement de composition n'est pas continue par contre il s'effectue par un « saut » de la composition x_3 à x_1 ou x_2 . Alors nous ne voyons pas un simple shift du pic de DRX mais plutôt la présence de deux pics. La présence des deux pics de diffractions pourrai être expliqué par le fait que certains grains de $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ ne sont plus en contact avec Si et d'autres sont encore

en contact avec le Si.

d. 2) Concept cinétique basé sur la variation du coefficient de diffusion en fonction de la composition de la phase⁹⁹ : La croissance de certaines phases non stoechiométriques était étudiée par d'Heurle et Ghez (ref 99) sur le système prototype Ni-Al. La figure IV.5 schématise la variation du coefficient de diffusion avec la composition de la phase, reportée par les auteurs. Ils ont déduit cette variation à partir des données expérimentales.

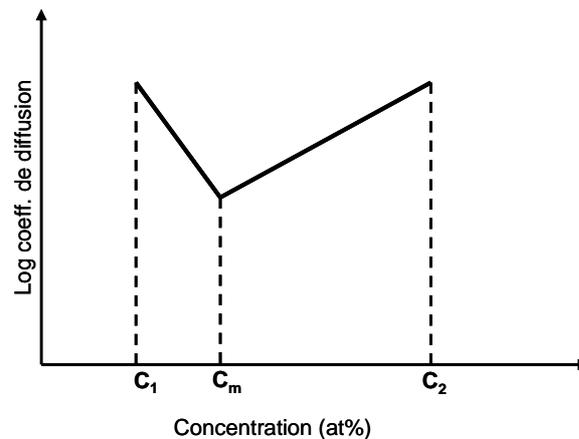


Figure IV. 5- Représentation schématique de la variation du coefficient de diffusion de certaines phases non stoechiométriques en fonction de la composition⁹⁹.

Les auteurs ont montré que les phases non stoechiométriques qui présentent une telle variation du coefficient de diffusion croissent sous forme de deux régions séparées (chaque région a une composition bien définie). En effet, les régions de composition C_1 et C_2 croissent, en revanche, la région intermédiaire, de concentration C_m qui a un faible coefficient de diffusion et ne peut pas croître (voir figure IV. 5). Par conséquent, la phase non stoechiométrique croît sous forme de deux régions de différentes concentrations séparées par une zone qui ne peut croître du fait de son faible coefficient de diffusion.

Revenons à notre système Ni/Si(100), pour étudier la cinétique de croissance de la phase non stoechiométrique θ -Ni₂Si par DRX, nous avons négligé la variation du facteur de forme avec le changement de composition dans la phase (voir chapitre II). Alors, on peut admettre que l'intensité des rayons X est représentative du volume de la phase θ -Ni₂Si.

La figure IV. 6 représente l'évolution de la phase θ -Ni₂Si en fonction de la température de recuit (un zoom prise de la figure IV. 2).

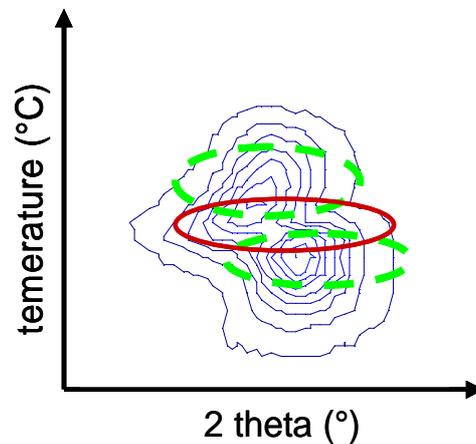


Figure IV. 6- Evolution du pic de la phase θ -Ni₂Si à 47° (prise du diffractogrammes IV. 2)

Les régions encerclées en vert croissent. La région encerclée en rouge ne peut pas croître.

D'après cette figure, nous remarquons que les deux régions encerclées en vert ont des intensités élevées des rayons X. Elles correspondent alors à un volume important de la phase θ -Ni₂Si par rapport à la région encerclée en rouge qui a une faible intensité des rayons X. Dans le cadre de ma thèse, nous avons montré que la diffusion joue un rôle important dans la formation de la phase θ -Ni₂Si. Donc, nous pouvons déduire que la variation du coefficient de diffusion (présentée par l'intensité des rayons X) avec la composition (présentée par l'angle de diffraction) dans la phase θ -Ni₂Si est en bon accord avec celle reportée par d'Heurle et Ghez.

On pense alors que le mécanisme de croissance des phases non stoechiométriques, étudié par d'Heurle et Ghez, pourra expliquer les deux pics de DRX attribués à la phase θ -Ni₂Si.

La question qui se pose maintenant est la suivante : comment croît la phase θ -Ni₂Si avec ces deux pics?

Nous présentons dans la figure IV. 7 l'évolution des intensités des pics de DRX au cours de la réaction de 50 nm Ni avec Si(100) lors du recuit isochrone. Nous rappelons ici la séquence des phases

(déjà présentée dans le chapitre précédent). Nous remarquons que la première composante θ_1 -Ni₂Si croit par consommation de Ni et δ -Ni₂Si avec une cinétique très rapide. Lorsque la température atteint 275°C, θ_1 -Ni₂Si commence à se consommer et θ_2 -Ni₂Si émerge, une nouvelle croissance de δ -Ni₂Si avec une cinétique rapide est aussi remarquée.

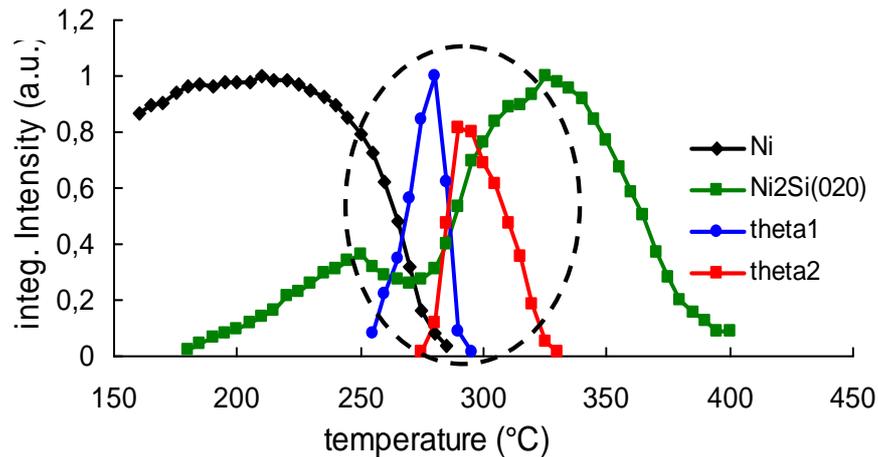
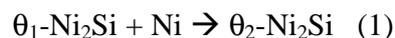


Figure IV. 7- Evolution des intensités intégrées des pics de DRX lors de la réaction de 50 nm Ni avec Si(100) au cours du recuit isochrone avec 5°C/min.

Les deux phases δ -Ni₂Si et θ_2 -Ni₂Si croissent par consommation de Ni et/ou θ_1 -Ni₂Si. En effet, une diminution des intensités de ces deux phases est remarquée. Néanmoins, il est difficile de déduire à partir de la figure IV. 7 plus de détails sur le mécanisme de croissance des phases : Est ce que la composante θ_1 -Ni₂Si se consomme au profit de δ -Ni₂Si et θ_2 -Ni₂Si suivant les réactions :



Nous avons suivi l'évolution des aires des pics de θ_2 -Ni₂Si, du même échantillon, en fonction du temps de maintien à 180°C, et la comparer à celle de [1- (les aires des pics de θ_1 -Ni₂Si)] (voir figure IV. 8).

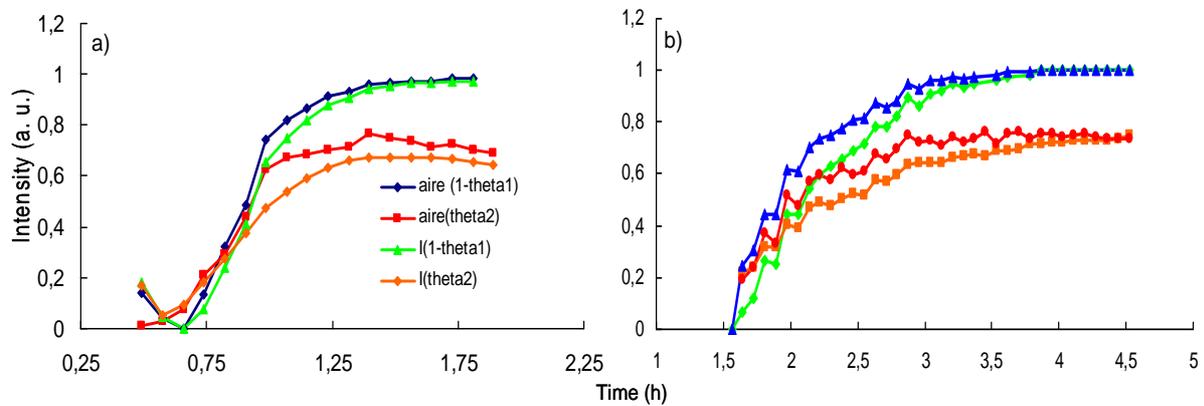


Figure IV. 8- Comparaison entre l'évolution des aires et des intensités des phases θ_2 -Ni₂Si et 1- θ_1 -Ni₂Si avec le temps lors d'une isotherme à 180°C au cours de la réaction de 50 nm Ni avec (a) Si (100) et (b) Si(B+)

Cette figure montre que, les deux segments (aire (θ_2 -Ni₂Si) et 1-aire (θ_1 -Ni₂Si)) sont décalés. Sachant que, plusieurs paramètres modifient la largeur à mi-hauteur du pic de DRX et notamment dans le cas des phases non stoechiométrique : contraintes, composition chimique et taille des grains....Nous avons alors vérifié le résultat obtenu par le suivi de l'évolution des intensités des pics I(θ_2 -Ni₂Si) et [1-I(θ_1 -Ni₂Si)], nous remarquons que les deux segments I(θ_2 -Ni₂Si) et 1-I(θ_1 -Ni₂Si) sont également décalés.

Ces constatations nous permettent de déduire qu'une fraction de la composante θ_1 -Ni₂Si se transforme en θ_2 -Ni₂Si et elle contribue aussi dans la croissance de δ -Ni₂Si. Par conséquent, la nouvelle croissance de la phase δ -Ni₂Si, qui a lieu simultanément avec θ_2 -Ni₂Si, (voir la partie en pointillé dans la figure IV. 6), résulte de la réaction entre le film de Ni partiellement consommé avec Si et aussi de la transformation θ_1 -Ni₂Si + Ni \rightarrow θ_2 -Ni₂Si + δ -Ni₂Si. Ce scénario permet de justifier la cinétique rapide de la nouvelle croissance de δ -Ni₂Si clairement observée dans la figure IV. 8.

Rappelons que, les caractérisations par DRX ont montré que comme dans le cas d'un échantillon référence, la réaction du film de Ni avec Si(B+) mène à la formation de la phase θ -Ni₂Si

avec deux pics de DRX. Nous nous sommes assuré alors de la reproductibilité des résultats précédents par la comparaison entre les aires et les intensités de θ_2 -Ni₂Si et 1-(θ_1 -Ni₂Si) dans un échantillon 50 nm Ni/Si(B+) lors d'une isotherme à 180°C (voir figure IV. 8(b)).

e) Mécanisme de consommation de la phase θ -Ni₂Si :

C. Coia³¹ et S. Gaudet et al³² ont reporté que la formation rapide de NiSi à l'interface de réaction δ -Ni₂Si/Si déclenche la consommation de la phase θ -Ni₂Si. D'après la littérature, la phase θ -Ni₂Si se décompose selon la réaction suivante : θ -Ni₂Si \rightarrow δ -Ni₂Si + NiSi....(1)

Cette réaction est expliquée ainsi : les deux phases (δ -Ni₂Si et NiSi) croissent simultanément par diffusion de Ni. La phase NiSi se forme en premier et croît avec une cinétique rapide en consommant les lacunes qui enrichissent la structure de θ -Ni₂Si. Quand la composition de Ni dans θ -Ni₂Si correspond à 2/3, elle se transforme en δ -Ni₂Si.

Néanmoins, il y a deux raisons qui nous laissent penser que ce scénario n'est pas fiable pour être généralisé :

- 1) D'après l'équation (1), θ -Ni₂Si se consomme au profit de δ -Ni₂Si et NiSi ; alors la cinétique de consommation de θ -Ni₂Si pilote les cinétiques de croissance de δ -Ni₂Si et NiSi. D'un autre côté les caractérisations en DRX réalisés au cours des recuits isothermes ont montré que la cinétique de consommation de la phase θ -Ni₂Si est lente. Par conséquent, les cinétiques de croissance de δ -Ni₂Si et NiSi doivent être lentes aussi. Ce qui contredit l'hypothèse faite par les auteurs sur la cinétique rapide de formation de θ -Ni₂Si.
- 2) La majorité des travaux consacrés à l'étude du système Ni/Si(100) ont montré que la phase NiSi ne se forme qu'avant la consommation totale du film de Ni. Récemment, il a été ajouté que la formation de NiSi exige aussi la relaxation des contraintes après la consommation totale de Ni¹⁴.

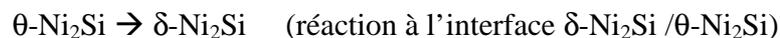
Par conséquent, nous pensons que le scénario proposé par les auteurs peut expliquer la consommation de θ -Ni₂Si dans certains cas seulement mais il ne pourra pas être généralisé pour toutes les réactions dans le système Ni/Si.

Dans le cadre de cette thèse, les caractérisations par DRX ont montré que la phase θ -Ni₂Si est présente dans différents stades de la séquence des phases, en fonction de l'épaisseur du film de Ni.⁷⁵

Pour les faibles épaisseurs de Ni (15 nm), la phase θ -Ni₂Si se consomme après la consommation totale de Ni. Alors que, pour les grandes épaisseurs (130 nm), θ -Ni₂Si se consomme avant la fin de Ni, le δ -Ni₂Si continue sa croissance tout en consommant θ -Ni₂Si et/ou Ni. Par contre, la phase θ -Ni₂Si se forme toujours à la même température quel que soit l'épaisseur du film de Ni.

Il est évident que, la phase θ -Ni₂Si se consomme quand elle perd son équilibre avec le silicium. Deux scénarios sont envisageables pour expliquer sa consommation dans les deux cas⁷⁵ :

1) 15 nm Ni : quand le film de nickel est complètement consommé, la phase NiSi se forme à l'interface de réaction δ -Ni₂Si /Si, ce qui perturbe l'équilibre de la phase θ -Ni₂Si et elle commence à se consommer au profit de NiSi et de δ -Ni₂Si. Ce qui mène à la croissance simultanée des deux phases : il s'agit d'une simple décomposition de la phase θ -Ni₂Si. Cette décomposition pourra avoir lieu suivant une ou plusieurs réactions :



Néanmoins, les diffractogrammes de DRX n'ont pas montré clairement la croissance simultanée de δ -Ni₂Si et NiSi. Comme les pics de θ -Ni₂Si et NiSi (à 47°) sont superposés alors nous ne pouvons pas définir rigoureusement le début du pic de NiSi.

2) 130 nm Ni : La consommation de la phase θ -Ni₂Si en présence du film de Ni a été expliquée par D. Mangelinck et al³⁰ ; les auteurs proposent que, la phase θ -Ni₂Si croît à l'interface δ -Ni₂Si/Si au même temps que la croissance de la phase δ -Ni₂Si, comme la cinétique de croissance de la phase δ -Ni₂Si est rapide, elle pourrait entourer la phase θ -Ni₂Si. Par conséquent, cette dernière devient instable et ne peut plus croître et elle se décompose au profit de δ -Ni₂Si (voir figure IV.9).

Nous schématisons sur la figure IV. 9 ce modèle de la formation et de consommation de la phase θ -Ni₂Si en présence du film de Ni :

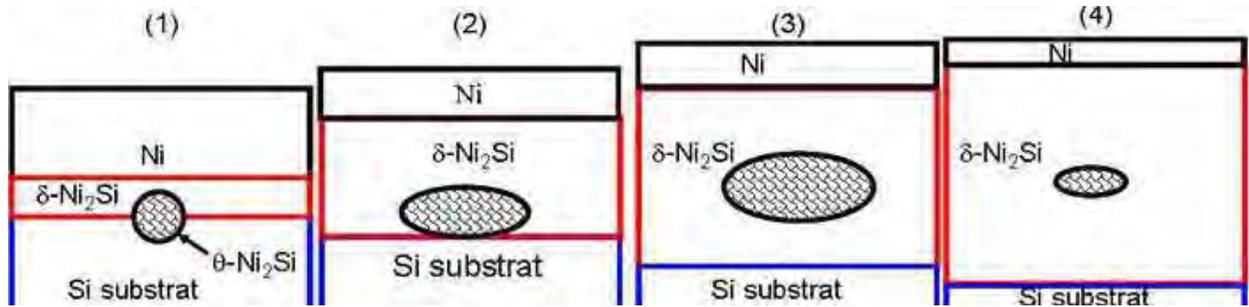


Figure IV. 9 : Modèle de formation et de consommation de la phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$, pour les grandes épaisseurs de Ni

La réaction de 50 nm Ni avec Si(100) a montré un comportement différent par rapport aux deux cas précédents : la consommation de $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ coïncide avec la fin de Ni.

Il a été reporté dans la littérature que la formation de NiSi est retardée par rapport à la fin de Ni par la relaxation des contraintes¹⁴. Alors, la consommation de $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ dans ce cas est due au fait qu'elle soit entourée par la phase $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ et non pas par la formation de NiSi à l'interface de réaction.

f) Formation de Ni_3Si et/ou croissance des grains :

Les différents diffractogrammes de DRX in situ enregistrés lors de la réaction de différentes épaisseurs du film de Ni avec le silicium montrent qu'aux premiers stades de la croissance de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ (vers 200°C), l'intensité du pic de Ni(111) augmente alors que le Ni se consomme. Nous avons remarqué une rupture de la pente des courbes de la variation de la résistivité surfacique (R_s) en fonction de la température enregistrée sur les mêmes échantillons vers 200°C. Cet effet peut être attribué à la contribution de deux phénomènes : la croissance des grains du film de Ni ou bien la formation du siliciure Ni_3Si . La distinction entre les deux phénomènes est difficile, en effet, le siliciure Ni_3Si diffracte à plusieurs pics de DRX et notamment à 44 et à 52°, ces deux derniers sont à la même position des pics de Ni (111) et (002) respectivement. Cependant, les deux phénomènes engendrent des effets différents sur la résistivité. Il a été montré que la résistivité diminue lors de la croissance des grains (faible densité des grains) par rapport aux structures à grains fins¹⁰⁰. D'un autre côté, il est bien connu que la résistance d'un métal augmente linéairement avec la température. ($\rho = AT + B$).

Les mesures des contraintes réalisées lors de la réaction des films de Ni avec Si(100) couplées avec des caractérisations par DRX au synchrotron montrent le développement d'une tension vers 180°C et une augmentation de l'intensité du pic (111) de Ni. Les auteurs suggèrent que c'est la croissance des grains qui est derrière cette augmentation. En effet, la DRX n'a détecté la présence d'aucun siliciure.^{76,101}

Finale­ment, on peut conclure que la croissance des grains du film de Ni qui entraîne l'augmentation de l'intensité du pic de Ni.

Résumé :

Les réactions de différentes épaisseurs du film de Ni avec Si(100) affichent une présence simultanée des phases riches en Ni. La figure IV. 10 résume cette séquence et les domaines de stabilité de chaque phase. La croissance « simultanée » de δ -Ni₂Si et θ -Ni₂Si n'obéit pas au régime de croissance simultanée « strict » défini dans la littérature.

Nous avons remarqué que quelque soit l'épaisseur du film de Ni, δ -Ni₂Si est toujours le premier siliciure qui se forme suivis par θ -Ni₂Si, qui se forme à la même température indépendamment de l'épaisseur du film de Ni.

Le mécanisme de croissance de θ -Ni₂Si est discuté à partir de l'évolution de son pic de DRX lors du recuit. Elle croît avec une cinétique rapide sous forme de deux régions de compositions différentes. En revanche θ -Ni₂Si se consomme avec une cinétique lente, ceci pourra être expliquée par deux mécanismes suivant sa position dans la séquence des phases : soit elle est entourée par δ -Ni₂Si, ce qui explique son aspect transitoire observé dans le cas des grandes épaisseurs du film de Ni ; soit la formation de la phase NiSi à l'interface δ -Ni₂Si/Si qui cause son déséquilibre.

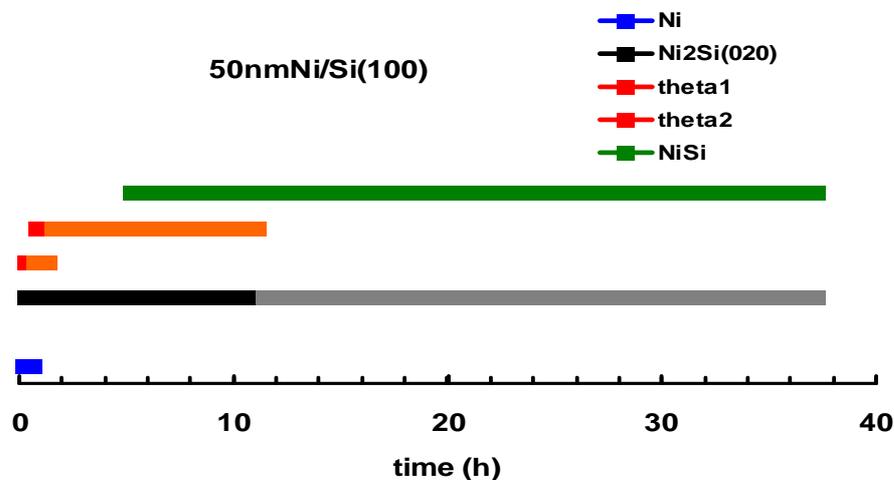


Figure IV. 10. Représentation schématique des domaines de stabilité des phases formées lors de la réaction de 50 nm Ni avec Si(100) en fonction du temps de recuit à 180°C. Le début du dégradée d'une couleur présente le temps du début de consommation de la phase.

B. Réaction entre un film de Ni avec un substrat de Si dopé :

IV. B. 1 Effet du dopage homogène sur la siliciuration de Ni : caractérisation par DSC

L'effet du dopage homogène sur la formation des phases a été suivi par des mesures in situ de DRX et DSC. Nous avons remarqué par DRX que la phase θ -Ni₂Si formée au cours de la réaction de 50 nm Ni avec Si-p est une phase transitoire. En parallèle, le thermogramme de DSC, présenté sur la figure IV. 11 (vert), enregistré sur le même échantillon montre que le pic 2 attribué à la croissance de δ -Ni₂Si après la consommation totale de θ -Ni₂Si est plus important par rapport à celui observé dans les deux autres cas (voir figure IV. 11).

Cette différence peut être due au choix de la ligne de base. Néanmoins, la présence des dopants du B peut aussi expliquer cet effet. En effet, conformément aux caractérisations par DRX, la phase θ -Ni₂Si se consomme avant la consommation totale de Ni alors que, δ -Ni₂Si continue sa croissance au dépend de Ni ce qui explique l'amplitude importante du 2^{ème} pic de DSC.

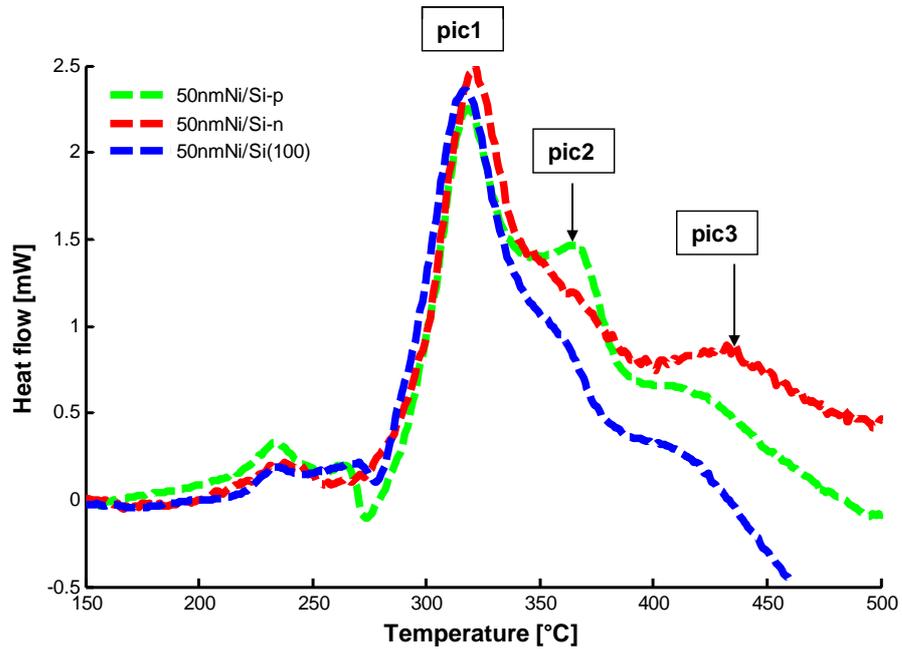


Figure IV. 11- Thermogrammes de DSC obtenus par recuit de 150 à 500°C (50K/min) lors de la réaction de 50 nm Ni avec Si (100), n-Si et p-Si

Rappelons que, la phase θ -Ni₂Si qui se forme lors de la réaction d'une épaisse couche de Ni (150 nm) avec Si(100) est aussi transitoire. Il est donc intéressant de voir l'allure du diffractogramme de DSC enregistré dans ce cas (150 nm Ni/Si(100)) ; que nous présentons sur la figure IV. 12.

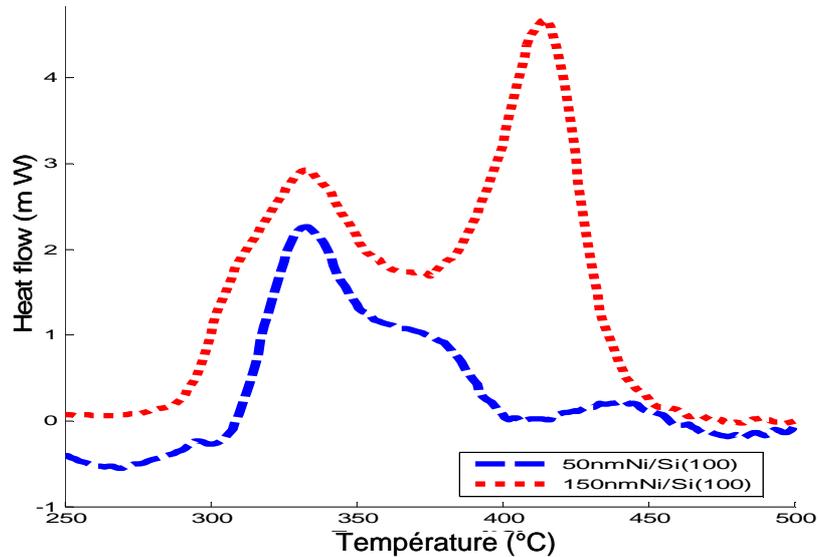


Figure IV. 12 Thermogramme de DSC enregistré au cours de la réaction de 50 et 150 nm Ni avec Si(100) au cours du chauffage de 250 à 500°C avec une rampe de 75K/min.

La figure IV. 12 montre une différence importante entre les amplitudes des pics de DSC enregistrés sur les deux échantillons ; ceci est sans doute lié à la ligne de base, par contre la différence entre les amplitudes de 2^{ème} pic est plus marquante et ne dépend pas uniquement de la ligne de base. L'enthalpie total d'un phénomène (germination d'une phase, croissance d'une phase, cristallisation d'une phase ou mesure de l'enthalpie de fusion) est déterminée à partir de l'aire du ou des pics correspondants. La différence entre 2^{ème} pic des thermogrammes est certainement due à la différence de masse de la phase δ -Ni₂Si qui se forme dans les deux échantillons. Cependant, pour les grandes épaisseurs du film de Ni, le 2^{ème} pic correspond à la croissance de la phase δ -Ni₂Si en consommant le Ni restant qui est plus grand que pour les faibles épaisseurs.

L'effet du dopage homogène en B ($C=5 \times 10^{19}$ atm/cm³) sur la cinétique de croissance des phases s'accroît dans le cas de l'implantation ionique ($C=10^{21}$ atm/cm³). En revanche, le dopage homogène en As ($C = 10^{18}$ atm/cm³) n'a pas d'effet important sur la cinétique de formation des phases. Cependant, l'implantation ionique en As ($C=10^{21}$ atm/cm³) montre des effets marquants qui seront discutés dans la prochaine partie.

Cette différence semble être due à la concentration des dopants introduits dans les différents cas. En effet, les fortes concentrations sont nécessaires pour influencer la cinétique de formation des phases. D'ailleurs, M. Wittmer et al¹⁰² ont mentionné le même comportement de l'As sur le système

Pd/Si. Les auteurs ont montré que des concentrations de l'As inférieures à 10^{19} atm/cm³ n'ont pas d'effet sur la cinétique de croissance de Pd₂Si, alors qu'elle est accélérée pour des concentrations égales ou supérieures à 5×10^{20} As/cm³.

IV. B. 2 Effet de l'implantation ionique sur la siliciuration de Ni :

L'ensemble des résultats obtenus, dans le cadre de cette thèse, montre que l'As et le B entraînent des effets sur la formation des phases. En effet, l'implantation ionique de B ralentit la cinétique de consommation de Ni et la phase θ -Ni₂Si se consomme avant la consommation totale de Ni. Au contraire, l'implantation ionique de l'As accélère la cinétique de consommation de Ni et la phase θ -Ni₂Si se consomme après la consommation totale de Ni. Les mesures par DRX in situ réalisées au cours des recuits isothermes lors de la réaction d'un film de Ni avec du silicium implantés en As ont montré un retard important entre la fin du film de Ni et la formation de la phase NiSi. Ceci est un comportement inhabituel lorsque le Si n'est pas dopé.

Il est important de souligner que la distinction entre les deux pics de DRX de la phase θ -Ni₂Si, observés dans un échantillon référence, est moins importante en présence de B, voir supprimer en présence de l'arsenic.

Dans ce qui suit, nous allons discuter les mécanismes derrière les effets du B et de l'As sur la formation des phases. Nous essayons aussi de répondre sur certaines questions concernant la redistribution de l'As.

La compréhension des mécanismes avec lesquels les dopants influent sur la formation des phases est compliquée et fait appel à plusieurs phénomènes : la cinétique de formation des phases, les limites de solubilités et les coefficients de diffusion des dopants dans les différentes phases, la précipitation et la ségrégation des dopants aux interfaces.¹⁰²

a) Les limites de solubilités des dopants dans δ -Ni₂Si :

Blum et al^{44,45} ont étudié la diffusion et les limites de solubilité de l'As et du B dans la phase δ -Ni₂Si. Les résultats obtenus sur les solubilités sont résumés dans le tableau 1. Les valeurs des solubilités présentées dans cette étude ont été déterminées à partir des caractérisations de différents échantillons par SIMS.

Siliciure	Dopant	Température (°C)	Solubilité (at.cm ⁻³)
δ -Ni ₂ Si	B	400-500	$\geq 1.10^{20}$
	As	650	$> 1.10^{21}$

Tableau IV.1 Les limites de solubilité de l'As et de B dans δ -Ni₂Si déduites à partir des mesures de SIMS.^{44,45}

D'après ce tableau, nous remarquons que, l'As est dix fois plus soluble que le B dans la phase δ -Ni₂Si, sa limite de solubilité est supérieure à la concentration de l'As introduite par implantation ionique (5×10^{20} atm/cm³). Ces constatations préliminaires permettent de prévoir une redistribution homogène de l'As dans la phase δ -Ni₂Si (en volume) et d'écarter la possibilité de formation d'amas dans cette phase dans la même gamme de température (650°C). En effet, généralement, la solubilité diminue avec la température, mais nous supposons que la solubilité de l'As à cette température (230°C) reste supérieure à 5×10^{20} atm/cm³. Dans cette gamme de température, la diffusion de l'As est quasiment nul même aux joints de grains de δ -Ni₂Si.⁴⁶

b) Effet du dopage en B sur la siliciuration :

Il est bien connu que la phase δ -Ni₂Si se forme à des températures basses (vers 180°C), dont le régime de diffusion du B est de type C ; c. à. d. la diffusion du B a lieu principalement aux joints de grains de δ -Ni₂Si.⁵³ Alors, une ségrégation éventuelle des atomes de B peut avoir lieu aux joints de grains de δ -Ni₂Si. D'ailleurs, la ségrégation de B aux joints de grains de δ -Ni₂Si a été montrée par Trakkev et al⁵⁴. Cette ségrégation doit freiner le déplacement des joints de grains et par conséquent inhibent la croissance des grains. Ce qui justifie la structure fine de la phase δ -Ni₂Si en présence du B. En effet, Y. Long Jiang et al¹⁰⁴ ont montré par MET que, la taille des grains de δ -Ni₂Si est plus petite dans le cas de l'implantation en B que dans le cas de l'implantation en As.

La structure fine de la phase δ -Ni₂Si a été aussi observée par D. Mangelinck et al⁸⁸ par SAT en présence du Pt. Cet effet a été également expliqué par une décoration des joints de grains de δ -Ni₂Si par Pt mise en évidence en SAT. La présence du Pt aux joints de grains pourrait s'expliquer uniquement par la diffusion du Pt aux joints de grain.

Par ailleurs, la ségrégation du B aux joints de grains peut expliquer l'effet observé sur la cinétique de croissance de δ -Ni₂Si et NiSi. En effet, la croissance des siliciures de nickel, aux températures relativement basses, a lieu par diffusion des atomes de Ni via un mécanisme lacunaire à travers les joints de grains.¹⁰⁵ La possible ségrégation du B aux joints de grains du siliciure doit entraver la diffusion des atomes de Ni ce qui ralentit les cinétiques de formation et de croissance des siliciures.

Concernant la phase θ -Ni₂Si, la caractérisation par DRX in situ réalisées sur 50 nm Ni/Si(B+) ont montré que la phase θ -Ni₂Si se consomme en présence du film de Ni non consommé. Ce comportement est similaire au cas de la réaction d'une épaisse couche de Ni (130 nm Ni/Si(100)). Dans ce cas, la consommation de θ -Ni₂Si, est certainement due au fait qu'elle soit englobée par la phase δ -Ni₂Si.

c) Effet de l'As sur la siliciuration :

Dans le cadre de ma thèse, nous avons montré que, le B ralentit la cinétique de consommation de Ni. Ceci mène à un décalage des réactions (formation et consommation des phases) vers les hautes températures. En revanche, des résultats plus importants sont obtenus dans le cas de l'implantation ionique de l'As. Nous avons remarqué que le film de Ni se consomme à plus basse température et la phase θ -Ni₂Si se consomme après la consommation totale de Ni. Les diffractogrammes de DRX ont montré que, la phase θ -Ni₂Si présente un seul pic de DRX. Nous avons remarqué aussi au cours des recuits isothermes que, la formation de NiSi est retardée par rapport à la fin de consommation du film de Ni.

Vu ces effets importants nous avons jugé intéressant d'étudier la redistribution de l'As au cours de la croissance de δ -Ni₂Si et θ -Ni₂Si. Notre but est de mieux comprendre les mécanismes derrière les effets observés. On espère atteindre un autre objectif de cette étude : mener des détails, à l'échelle atomique sur la formation de la phase θ -Ni₂Si (par exemple : les sites de sa formation, sa morphologie...).

Les cartographies des trois éléments (As, Ni et Si) en 3D sont présentées dans la figure IV. 13

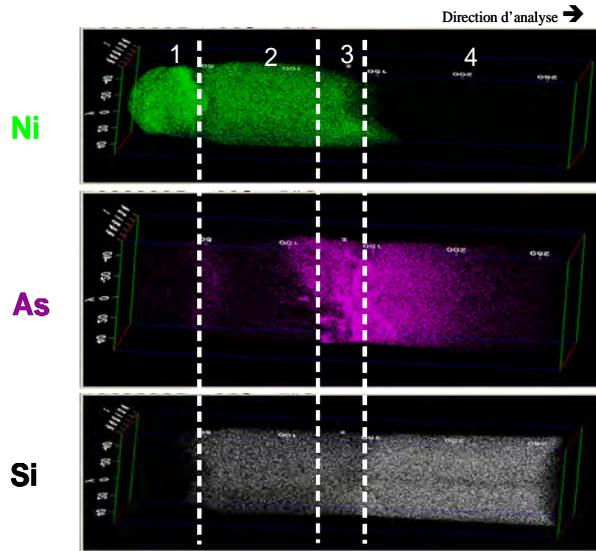


Figure IV. 13- Reconstructions en 3D par SAT du Ni, Si et As pour l'échantillon 100nmNi/Si(As+) dans le volume analysé 60x60x250nm³.

La présence de l'As à l'interface de réaction pourrait influencer la réaction qui joue un rôle important dans la formation de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}^3$ et par conséquent influe sur la cinétique de consommation de Ni. Choi et al¹⁰⁶ ont montré que la présence de l'As à l'interface de réaction affaiblit la liaison covalente Si-Si. Alors la rupture de cette liaison nécessitera moins d'énergie en présence de l'As. Ainsi la cinétique de croissance des siliciures et de consommation de Ni sont accélérée.

Ce résultat est en bon accord avec celui obtenu par Jiang et al⁶⁰, les auteurs ont montré que la croissance de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ issue de la réaction entre 13 nm Ni/Si(As+) suit une loi linéaire (contrôlée par réaction) avec une énergie d'activation égale à $1,35 \pm 0,14 \text{ eV}$ inférieure à celle reportée dans l'échantillon référence ($E_a = 1,5 \pm 0,2 \text{ eV}$).

Takai et al⁵⁹ ont observé que l'implantation ionique en P accélère aussi la cinétique de croissance de la phase $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$. Les auteurs ont étudié l'effet du P, à l'aide des marqueurs, et ont montré que le P augmente le coefficient d'interdiffusion par la stimulation de la diffusion du Si et le ralentissement de celle de Ni (ce point sera détaillé dans la prochaine partie).

Concernant la consommation de la phase θ -Ni₂Si en présence de l'As est observée après la consommation totale du film de Ni. La consommation de θ -Ni₂Si dans ce cas est certainement due à la formation de NiSi à l'interface de réaction avec le Si.

d) Etude de la redistribution de l'As par sonde atomique tomographique (SAT) :

Les caractérisations par sonde atomique tomographique réalisées après dépôt ont montré que l'As se redistribue d'une façon homogène dans le silicium. En effet, la concentration de l'As introduite par implantation ionique (10^{21} As/cm³) est inférieure à sa limite de solubilité dans le silicium⁴⁷.

Dans le but d'avoir une meilleure caractérisation de la redistribution de l'arsenic lors de la formation de la phase δ -Ni₂Si en présence de la phase θ -Ni₂Si. Nous avons arrêté une mesure de DRX in situ à ce stade pour l'analyse en sonde atomique tomographique. La température de ce stade correspond à 230°C.

Caractérisations après recuit à 230°C : Après un recuit à 230°C, les cartographies des trois éléments (As, Ni et Si) en 3D sont présentés dans la figure IV. 10. Ces images montrent une redistribution homogène des atomes de l'As en volume et une accumulation aux interfaces Ni/siliciure (0,1% As) et siliciure/Si (0,3-0,5%As). De plus d'une simple ségrégation de l'As à l'interface Ni/ δ -Ni₂Si ; deux scénarios sont envisagés pour expliquer le mécanisme avec lequel les atomes de l'As sont déplacés de leur position initiale (silicium dans lequel ils étaient implantés) à l'interface Ni/siliciure :

- 1) effet Kirkendall : cet effet est défini comme suit¹⁰⁸. Il est bien connu que, le Ni est l'espèce diffusante dans le système Ni/Si. En présence d'un gradient de concentration, les lacunes échangent avec le Ni plutôt qu'avec Si, car le Ni est l'espèce la plus diffusante. Ainsi un flux de lacunes va vers l'interface Ni/siliciure (l'interface est un puits de lacune). Ces lacunes se regroupent à cette interface pour former des cavités qui sont des sites préférentiels pour la ségrégation de l'As.¹⁰⁷
- 2) l'effet chasse neige « en anglais : snowplow effect » peut expliquer le rejet de l'As à l'interface Ni/siliciure ainsi : la croissance de δ -Ni₂Si et θ -Ni₂Si a lieu par consommation du film de Ni et le substrat de Si implanté en As. Comme la surface du silicium est riche en arsenic, lors d'un dépôt de Ni, les atomes de Ni sont implantés dans une zone proche de la surface du silicium, ces atomes de Ni réagissent avec le silicium et forme un siliciure. Donc les atomes de l'As qui étaient en surface du Si reste à l'interface Ni/siliciure. Au cours de la croissance de δ -Ni₂Si, les

atomes de l'As seront poussée par l'interface Ni/siliciure. Généralement, ce rejet est justifié par une faible solubilité et/ou diffusion de l'As dans cette phase.

L'effet snowplow du Pt a été aussi mis en évidence par SAT lors de réaction de Ni(Pt) avec Si(100).^{110,111}

La cartographie montre aussi que l'As reste à l'interface Ni/siliciure et ne s'incorpore pas dans le film de Ni car la solubilité de l'As dans Ni est faible à basse température.¹¹²

Le résultat le plus important tiré des analyses par sonde est la formation d'amas riches en As et en Si près de l'interface siliciure/Si. Il est possible que la formation de ces amas entraîne un ralentissement du déplacement d'interface de réaction siliciure/Si. Par conséquent, ralentit la cinétique de croissance de la phase NiSi observé par DRX (voir chapitre résultats).

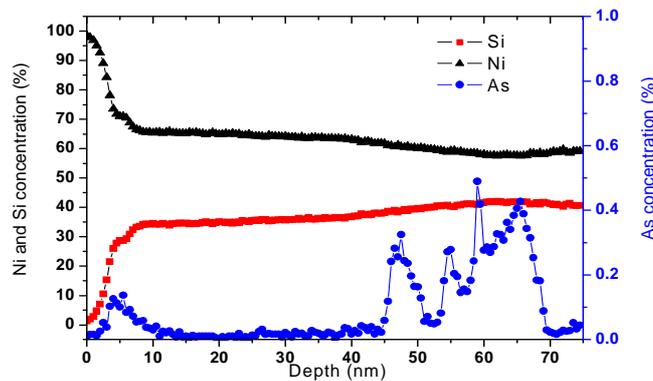


Figure IV. 14- Les profils de concentration en Ni, Si et As mesurés dans le volume $60 \times 60 \times 70 \text{ nm}^3$ de $150 \text{ nm Ni/Si(As}^+)$, après recuit à 230°C .

Les profils de concentrations des éléments présenter dans la figure IV. 14 montrent qu'entre 10 et 40 nm, les concentrations en Ni, Si et As sont respectivement 67, 33 et 0% avec une redistribution homogène de l'As (voir les cartographies (Fig. IV.13)). D'après le diagramme de phases Ni-Si²⁰, les compositions du Si dans les phases $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ et $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ sont très proches, et égales respectivement à 32,5-41,5% at. Si et 32,5-34,5%at. Si.

Cela nous laisse penser que cette région peut correspondre à la fois aux deux phases $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ et $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$. Il est bien évident que la distinction entre les deux phases à partir de la composition chimique est assez délicate. De plus elle nécessite d'être confirmée par des caractérisations structurales par diffraction électronique.

Hoummada et al⁹² ont montré par SAT que la phase transitoire qui se forme par la réaction entre Ni (allié en Pt) avec Si(100) (son pic de DRX est à 47°) est située entre δ -Ni₂Si et NiSi avec une composition uniforme Ni_{0,6}Si_{0,4} qui peut correspondre à Ni₃Si₂ ou à θ -Ni₂Si.

La cartographie de l'As (Fig. IV. 13) montre qu'il se redistribue de façon homogène en volume. En effet, la concentration de l'As est au dessous de sa limite de solubilité dans δ -Ni₂Si^{44,45}. Alors que sa solubilité dans θ -Ni₂Si n'a pas été reportée dans la littérature. La concentration de l'As dans cette région doit être au-dessous de la limite de détection de la SAT, ce qui explique le profil nul de concentration en As dans cette région.

Entre 40 et 70 nm, des fluctuations importantes en concentration sont observées à l'interface siliciure/Si : une diminution de la concentration de Ni (58%°) et augmentation de Si (45%) et de l'As (0,1-0,5%).

Deux scénarios sont envisagés pour expliquer les fluctuations de concentration observées :

- la formation d'amas riches en As.
- la précipitation d'une phase ternaire (Ni_xSi_yAs_z).

Dans la littérature, la taille étant le seul critère qui permet de distinguer entre amas et précipité.¹¹³ En effet, l'amas contient une dizaine d'atomes avec une taille de quelques nanomètres. Alors que, les précipités sont plus gros et contiennent une centaine d'atomes.

Formation d'amas riches en As : L'échantillon que nous avons analysé par SAT est constitué de Ni, δ -Ni₂Si et θ -Ni₂Si. Les caractérisations par DRX ont montré que δ -Ni₂Si se forme en premier suivi par θ -Ni₂Si, donc normalement ce dernier doit occuper l'interface de réaction δ -Ni₂Si/Si.

Les concentrations en Ni (58-67% at. Ni) et Si (33 et 45% at. Si). Ces compositions sont proches de celles de θ -Ni₂Si. Alors ces amas sont formés dans la phase θ -Ni₂Si.

Cependant, il est important de souligner la différence de composition de la phase θ -Ni₂Si formé dans cet échantillon par rapport à celle prévue par le diagramme d'équilibre (41,5%Si).²⁰ Les mêmes constatations ont été faites par Bockstael et al⁹⁸ sur la phase θ -Ni₂Si qui se forme par réaction entre Ni(x%Si) et Si(100) dont la concentration en Si était de 47%. Cette différence est due au fait que nous sommes loin des conditions d'équilibre (films minces, vitesses de chauffage et refroidissement rapides et la température basse de formation de θ -Ni₂Si ...).

Revenons à notre système, il est surprenant de voir la formation d'amas de l'As dans cette phase

θ -Ni₂Si. En effet, le θ -Ni₂Si se forme après δ -Ni₂Si, alors que la concentration de l'As implanté (10^{21} As/cm⁻³) est inférieure à sa limite de solubilité dans δ -Ni₂Si qui est supérieure à 10^{21} As/cm³ à 650°C. ^{44,45}

La question qui demeure est : pourquoi l'As préfère former des amas dans la phase θ -Ni₂Si ? Pour répondre sur cette question, on se base sur la propriété de piégeage des atomes de l'As par les lacunes et les cavités reportée par Y-Long Jiang et al^{61,104} dans le système Ni/Si(As+).

Ainsi, on peut avancer le scénario suivant : la phase θ -Ni₂Si est non stoechiométrique et riche en Si avec une composition (32,5-41,5%Si),²⁰ le déficit en atomes de Ni est compensé par les lacunes⁵⁹. Les lacunes qui remplissent la structure de θ -Ni₂Si peuvent être libres comme elles peuvent former des cavités. Alors, les atomes de l'As sont piégés par ces lacunes pour remplir la structure de θ -Ni₂Si. Il est possible que, les lacunes servent comme site de germination des ces amas d'arsenic. La formation d'amas riche en As dans θ -Ni₂Si permet de conclure que sa solubilité dans θ -Ni₂Si est inférieure à celle dans δ -Ni₂Si où il doit se redistribuer d'une façon homogène.

Il est important de souligner que la formation d'amas riche en As dans θ -Ni₂Si témoigne de la faible solubilité de l'As dans θ -Ni₂Si par rapport à celle dans δ -Ni₂Si où il se redistribue d'une façon homogène. Ainsi, la solubilité de l'As dans θ -Ni₂Si doit être inférieure à la concentration de l'As implanté (10^{21} atm.cm⁻³).

Ces amas engendrent une rugosité de l'interface siliciure/Si, cette rugosité est clairement observée dans la figure IV. 13 qui est néfaste en microélectronique car la rugosité de l'interface cause des fuites importantes de courants ce qui limite les performances du transistor.

Précipitation d'une phase ternaire Ni_xSi_yAs_z : La précipitation d'une phase ternaire Ni_xSi_yAs_z stable à cette température et qui coexiste avec δ -Ni₂Si et θ -Ni₂Si est aussi envisagée. Malheureusement, nous ne possédons pas de diagramme ternaire Ni-Si-As qui permet d'apporter plus de détails.

En réalité, il semble être difficile de privilégier l'un des deux scénarios. En effet, nous avons remarqué l'existence d'amas de différentes tailles ; les gros amas se forment à partir de la coagulation de plusieurs petits amas. Par conséquent, nous considérons que, les amas riches en As et les précipités ternaires enrichis en As se forment simultanément. Néanmoins, des caractérisations de structure par MET sont indispensables pour confirmer ces deux hypothèses.

Généralement la formation des phases en film mince est séquentielle. Elle est expliquée par une instabilité cinétique^{114,115} due à la compétition cinétique aux interfaces de réaction et la diffusion de la phase en croissance. Récemment, il a été montré la croissance simultanée des phases riches en Ni.^{5,28} La croissance simultanée de trois phases riches en As et en Si et moins riches en Ni, observée sur nos échantillons, peut être expliquée par la formation de la couche de l'As à l'interface Ni/siliciure, observée par SAT, comme barrière de diffusion aux atomes de Ni et qui limite sa diffusion et par conséquent stimule la formation simultanée des phases enrichies en Si.

e) Effet des dopants sur la croissance de θ -Ni₂Si :

Les caractérisations par DRX in situ ont montré que les dopants modifient le comportement de la phase θ -Ni₂Si. En effet, la distinction entre ces deux pics est difficile en présence des dopants et notamment en présence d'arsenic. La figure IV. 15 présente l'évolution en 2D du pic de la phase θ -Ni₂Si en présence de l'As. La figure montre clairement qu'il s'agit d'un seul pic de DRX et qui se déplace en position vers les grands angles au cours de sa croissance. Ce comportement est complètement différent par rapport à un échantillon référence.

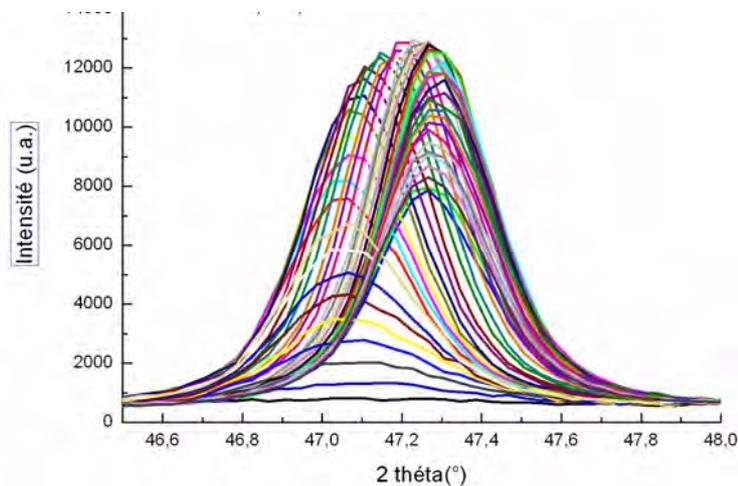


Figure IV. 15 Evolution du pic de DRX de la phase θ -Ni₂Si (2D) formée lors de la réaction de 50nm Ni/Si(As+) au cours du recuit isotherme à 180°C.

Il est bien évident qu'il est difficile de dégager les mécanismes qui sont derrière les effets des dopants sur la formation des phases, car le mécanisme de croissance de la phase θ -Ni₂Si, lui-même est compliqué. En effet, la germination et la diffusion joue un rôle limitant dans sa croissance.

La formation de la phase θ -Ni₂Si est contrôlée par la germination et la croissance latérale, alors sa formation dépend fortement des propriétés de l'interface de réaction et du coefficient de diffusion. La présence des dopants (As ou B) à l'interface de réaction (sous forme d'amas ou de précipités) ou bien en volume (aux joints de grains de δ -Ni₂Si) affecte les propriétés de l'interface (taux de réaction) et de volume (coefficient de diffusion) et par conséquent influe sur le mécanisme de croissance de la phase θ -Ni₂Si. La relation entre la germination et les propriétés de l'interface est évidente, cependant nous ne pouvons pas discuter plus de détails sur cette relation puisque les propriétés de l'interface et la diffusion réactive forment un axe de recherche dont beaucoup de mécanismes qui restent inconnus.

Dans le cadre de leur étude sur les phases non stoechiométriques, d'Heurle et Ghez⁹⁹ ont reporté que dans le cas où la phase croît sous forme de deux régions de différentes composition, la transition d'une région vers l'autre est plus ou moins abrupt au dépend du rapport entre le maximum et le minimum des coefficients de diffusion. Comme les dopants affectent les propriétés de l'interface et les coefficients de diffusion, on pense qu'ils influent sur les rapports entre le maximum et le minimum des coefficients de diffusion ainsi ils modifient la vitesse de la transition entre les deux régions.

Résumé :

Les faibles concentrations des dopants n'ont pas d'effet important sur la formation des phases. En revanche, Des concentrations égales à 5×10^{20} atm/cm³ engendre des effets importants.

En présence du B la consommation de Ni est ralenti et la phase θ -Ni₂Si se consomme avant la consommation totale de Ni. La ségrégation éventuelle du B aux joints de grains peut être derrière les effets observés.

Alors que, l'As accéléré la consommation de Ni et la phase θ -Ni₂Si se consomme après la fin du film de Ni. Cette accélération peut être expliquée par un affaiblissement de la liaison covalente Si-Si ce qui stimule la réaction à l'interface de réaction.

Au fur et a mesure de la croissance simultanée de δ -Ni₂Si et θ -Ni₂Si, l'As est rejeté aux interfaces Si/siliciure et siliciure/Ni. Ces rejets sont expliqués par la faible solubilité et/ou diffusivité de l'As dans

les siliciures. L'As forme également des amas et/ou précipités riches en As et en Si à l'interface de réaction. Ces amas peuvent être derrière le ralentissement du déplacement de l'interface de réaction au cours de la formation de NiSi.

C. Effet des dopants sur l'évolution de R_s :

Les mesures des résistivités in situ effectuées sur 50 nm Ni/Si(B+) et Si(As+) sont représentées sur la figure ci-dessous. L'évolution de chaque courbe avec la température a été présentée dans le chapitre III.

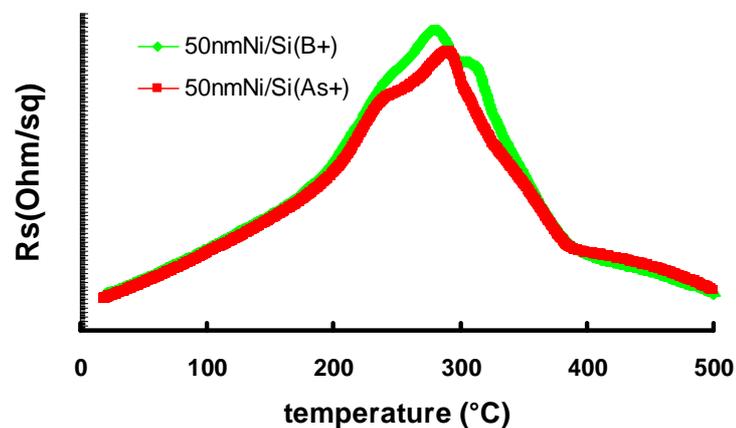


Figure IV. 13- Mesures des résistances carrées in situ (méthode des quatre pointes) réalisées lors de la réaction de 50 nm Ni avec Si(As+) et avec Si(B+),

La superposition des deux courbes montre que la résistivité mesurée lors de la réaction du film de Ni avec Si(B+) est plus importante que celle mesurée lors de la réaction du film de Ni avec Si(As+). Cette différence n'est pas en accord avec les caractérisations de DRX. En effet, nous avons montré un retard entre la formation de NiSi en présence de l'As par rapport au B. Alors, on s'attend à ce que la résistance soit plus faible dans un échantillon Ni/Si(As⁺).

Ce résultat est en bon accord avec les observations faites par Y. L. Jiang et al⁶¹ lors des mesures de R_s in situ effectuées sur 13 nm Ni/Si(As+) et Si(B+). Les auteurs justifient la différence de R_s entre

les deux systèmes par la différence entre les tailles de grains de la phase δ -Ni₂Si observée par MET. En effet, la taille des grains de δ -Ni₂Si est plus fine en présence du B ce qui augmente R_s^{100} . Conformément aux résultats de DRX, le quasi plateau qui correspond à la formation complète de δ -Ni₂Si apparaît à haute température quand le silicium est dopée avec le B.

D. Effet des dopants sur l'évolution de la déformation :

L'évolution des contraintes au cours des transformation de phases dépend de plusieurs paramètres : cinétique de croissance des phases, mécanismes de relaxation des contraintes, microstructure de la phase formée, couplage contraintes -diffusion.... Ces paramètres peuvent avoir des effets de même signe sur l'évolution des contraintes comme ils peuvent avoir des signes contraires, la contrainte résultante est alors la conjugaison de tous les paramètres mise en jeu.

Un modèle simple a été proposé par Zhang et d'Heurle¹ sur l'évolution des contraintes dans le cas d'une formation séquentielle des phases où leur croissance est contrôlée par diffusion (la croissance des phases se fait couche par couche) (voir chapitre I). Dans notre cas, la situation est plus compliquée, nous avons remarqué une formation simultanée des phases. De plus, la formation de la phase θ -Ni₂Si est contrôlée par germination et croissance latérale et elle croît sous forme de grains discontinue (ne forme pas une couche uniforme).

Dans notre cas, le modèle de Zhang et d'Heurle¹ ne peut être considéré que comme une première approximation dans l'explication de l'évolution de la déformation.

La figure IV. 13 présente les évolutions des déformation et les intensités des pics de DRX de θ -Ni₂Si et δ -Ni₂Si au cours du maintien à 180°C pour les différents échantillons.

La figure IV. 13 (b) montre l'évolution de la déformation dans un échantillon référence. Il est bien évident que la diminution de l'épaisseur du film de Ni, au cours de sa consommation, engendre une relaxation dans la couche de δ -Ni₂Si. Nous essayons, dans cette section, de discuter l'évolution de la déformation générée par la formation des phases ceci est généralement expliqué en tenant compte des variations des volumes des différentes phases mise en jeu.

Cette figure montre qu'au début du recuit, la formation de δ -Ni₂Si est accompagnée par une compression importante¹. En revanche, la croissance de θ -Ni₂Si au dépend de Ni et de δ -Ni₂Si engendre une relaxation des contraintes dans le film de δ -Ni₂Si. Rappelons qu'à ce stade, la cinétique

de consommation de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ doit être plus rapide par rapport à sa cinétique de croissance.

La relaxation de la déformation est due au fait que le volume de $\theta_1\text{-Ni}_2\text{Si}$ est plus petit que celui de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$. C. Rivero et al¹² ont mené une étude quantitative sur le développement des contraintes. Les auteurs reportent que dans le cas de la croissance simultanée des phases où plusieurs changements de volume ont lieu en même temps et qui engendrent des contraintes de différents signes ; la contrainte résultante dépend du signe de volume de la phase ayant la cinétique de croissance la plus rapide. Ces travaux permettent de justifier l'effet dominant de la formation de la phase $\theta_1\text{-Ni}_2\text{Si}$.

Au fur et à mesure du recuit, nous remarquons une augmentation rapide et soudaine de la déformation qui accompagne la croissance de $\theta_2\text{-Ni}_2\text{Si}$ et la nouvelle croissance de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$, les deux phases croissent au dépend de $\theta_1\text{-Ni}_2\text{Si}$ et Ni. Le maximum de l'intensité de $\theta_2\text{-Ni}_2\text{Si}$ coïncide avec la valeur maximale des contraintes.

La comparaison des figures IV. 17 (b), (d) et (f) montre que, cette compression devient moins importante en présence du B, alors qu'elle disparaît complètement avec l'As. Les figures (IV. 13(c) et (e)) montre que l'apparition de la phase $\theta_2\text{-Ni}_2\text{Si}$ est retardée avec le B alors qu'elle disparaît complètement en présence de l'As. Ceci est certainement du à la quantité de la phase $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ qui croît de nouveau après la consommation de $\theta_1\text{-Ni}_2\text{Si}$ diminue en présence du B alors qu'elle est négligeable avec l'As.

Cela semble indiquer que la formation de $\theta_2\text{-Ni}_2\text{Si}$ et la nouvelle croissance de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ sont interdépendantes, de plus les deux phases croissent avec des cinétiques comparables et engendrent des compressions.

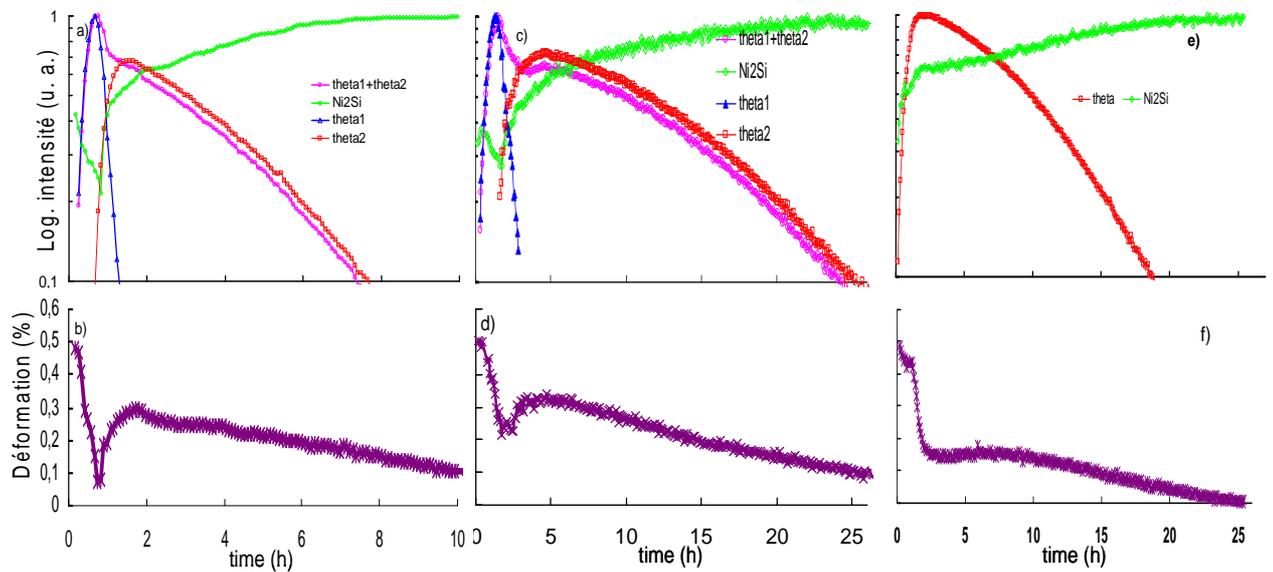


Figure IV. 14 (a, c, e) Evolutions des intensités des pics de DRX des phases θ_1 -Ni₂Si, θ_2 -Ni₂Si, (θ_1 -Ni₂Si+ θ_2 -Ni₂Si) et δ -Ni₂Si et (b, d, f) la déformation en fonction du temps de maintien à 180°C au cours des réactions de 50nmNi avec (a,b) Si (100), (c,d) Si(B+) et (e,f) Si(As+)

En effet, le volume de θ_2 -Ni₂Si est comparable ou plus grand que celui de δ -Ni₂Si. Il est alors difficile de décider sur l'origine de la nouvelle compression observée sur la courbe de déformation. Néanmoins on peut conclure, d'après ces mesures, que le développement de la compression est lié au mécanisme de croissance de la phase θ et non pas à sa présence dans la séquence de formation des phases.⁷⁶

Résumé :

L'évolution de la déformation au cours des recuits isothermes montrent une bonne corrélation avec les deux comportements différents de la phase θ observés dans le cas de l'implantation en B et en As. Vu la complexité du système Ni/Si : croissance simultanée des phases et le mécanisme de croissance de la phase θ -Ni₂Si. Nous n'avons pas pu dégager les mécanismes qui sont derrière les résultats observés vu la complexité du système.

La formation de θ_1 -Ni₂Si relaxe la majeure partie des contraintes à l'interface de réaction ce qui

peut stimuler la diffusion de Ni et accélère ainsi la cinétique de la nouvelle croissance de δ -Ni₂Si. En revanche, la croissance simultanée de θ_2 -Ni₂Si et δ -Ni₂Si génère une compression dans le film de δ -Ni₂Si qui se relaxe après consommation totale de Ni.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse est de développer une étude fondamentale sur les mécanismes de la diffusion réactive dans le système Ni/Si. Nous voulons d'abord comprendre les mécanismes de formation et de transformation des phases et notamment les phases riches en nickel dans un échantillon référence Ni/Si(100). Nous voulons également estimer l'effet de taille sur la formation des phases. Vu l'intérêt technologique des dopants, nous avons suivis leurs effets sur la séquence et la cinétique de croissance des phases. Pour comprendre l'origine des effets des dopants observés, nous avons jugé indispensable d'étudier leur redistribution au cours de la croissance des phases.

Ces études ont été réalisées en couplant des techniques de caractérisation *in situ* et *ex situ* : la diffraction des rayons X (DRX), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la résistivité des quatre pointe (Rs), le microscope électronique en transmission (MET) et la sonde atomique tomographique (SAT).

Les caractérisations en DRX *in situ* ont montré que, la séquence de formation des phases riches en Ni est simultanée : la phase δ -Ni₂Si est le premier siliciure qui se forme et croît par consommation du film de Ni suivis par la formation de la phase θ -Ni₂Si. Les deux siliciures croissent simultanément. Nous avons remarqué que, la phase θ croît par consommation de la phase δ -Ni₂Si et Ni. Alors que, la consommation de la phase θ mène à une nouvelle croissance de δ -Ni₂Si. Finalement, NiSi croît par consommation de δ -Ni₂Si après consommation totale de θ -Ni₂Si.

La thermodynamique classique seule ne peut pas expliquer la formation de la phase métastable θ -Ni₂Si à basse température. Nous avons proposé une valeur de l'énergie de Gibbs de la phase θ -Ni₂Si à basse température compatible avec la métastabilité de cette phase.

La formation dite « simultanée » des phases riches en Ni n'obéit pas au régime d'une croissance simultanée stricte connue dans la littérature. En effet, le terme « simultané » utilisé dans ce manuscrit, est dans le sens de la présence de deux phases « ensemble ».

Les recuits isochrones réalisés lors de la réaction des différentes épaisseurs du film de nickel avec le substrat Si(100) sont suivis par DRX et DSC, l'ensemble des résultats obtenus, par les deux techniques ont montré que, la séquence de formation des phases change avec l'épaisseur du film de Ni. Alors que, dans tous les échantillons, la phase δ -Ni₂Si est le premier siliciure qui se forme suivis par le

θ -Ni₂Si. Ce dernier se forme à la même température indépendamment de l'épaisseur de Ni. Cela nous laisse supposer que, la formation de cette phase est contrôlée par germination et croissance latérale.

L'évolution de l'intensité et de la position du pic de DRX de la phase θ -Ni₂Si au fur et mesure du recuit suit un comportement frappant. Au fait, son pic de DRX est composé de deux pics dits « θ_1 -Ni₂Si et θ_2 -Ni₂Si ». Ce comportement est compatible avec les propriétés typiques des phases non stoechiométriques : leurs mécanismes de croissance, leur stabilité dans un intervalle de concentration. Nous avons proposé deux explications basées sur les concepts thermodynamique et cinétique qui peuvent justifier ce comportement :

1) La thermodynamique prévoit la variation de l'énergie de Gibbs en fonction de la concentration : ce concept expliqué par un changement d'équilibre au cours de la croissance de la phase θ . En effet, elle se forme à l'interface δ -Ni₂Si /Si avec une concentration C_1 , elle croît par consommation des atomes de Si. A un certain moment, elle se trouve englobée par la phase δ -Ni₂Si avec une concentration C_2 ou bien en équilibre avec la phase NiSi avec une concentration C_3 et par conséquent elle se consomme (elle perd son équilibre avec Si).

2) La cinétique prévoit la variation du coefficient de diffusion en fonction de la concentration lors de la croissance de certaines phases non stoechiométrique. Le coefficient de diffusion dans une phase non stoechiométrique est maximum pour les concentrations limites et minimum pour une concentration intermédiaire. Par conséquent, la phase qui présente une telle variation de leur coefficient de diffusion croît sous forme de deux phases qui correspondent aux deux régions avec deux compositions différentes et la région avec la composition intermédiaire ne peut pas croître du fait de son faible coefficient de diffusion.

En deuxième partie, nous avons suivis l'effet des dopants sur la séquence et la cinétique de formation des phases. Dans le cadre de cette étude, nous avons choisis d'étudier l'effet de l'As et du B qui sont largement utilisés dans l'industrie des semi conducteurs. Les dopants sont introduits dans les substrats de Si, de deux manières, par dopage homogène et par implantation ionique.

Les faibles concentrations des dopants introduits par dopage homogène n'ont pas d'effet important sur la formation des phases. Alors que, des concentrations égales ou supérieures à 10^{21} atm/cm³ introduites par implantation ionique modifient la séquence et la cinétique de formation des phases.

En présence du B la cinétique de consommation de Ni est retardée et la phase θ -Ni₂Si se consomme avant la fin de Ni. L'effet du B est peut être dû à la ségrégation du B aux joints de grains de δ -Ni₂Si, ainsi les atomes de B entravent la diffusion de Ni au cours de la croissance des phases et par conséquent retarde sa cinétique de consommation.

En revanche l'As accélère la cinétique de consommation de Ni et la phase θ -Ni₂Si se consomme après la fin de Ni. Un autre comportement intéressant est aussi remarqué : le retard dans la croissance de NiSi par rapport à la fin de Ni, qui est étrange dans le système Ni/Si.

L'étude de la redistribution de l'As en SAT a montré qu'il se redistribue aux interfaces Ni/siliciure et siliciure/Si. La présence de l'As à l'interface de réaction modifie à la fois les propriétés de l'interface de réaction et de volume. Ainsi les effets de l'As sur la formation des phases peuvent être expliqués par un affaiblissement de la liaison Si-Si ce qui stimule la formation des phases en accélérant la consommation de Ni. D'un autre côté, la présence de l'As à l'interface δ -Ni₂Si/Si peut ralentir son déplacement au cours de la croissance de NiSi et donc retarde sa formation par rapport à la consommation de Ni.

Les analyses en SAT ont montré, la présence simultanée d'amas et de précipités ternaire Ni_xSi_yAs_z; dont la différence de taille est le critère sur lequel on s'est basé pour distinguer entre amas et précipités. On pense que, les amas de l'As sont formés dans la phase θ -Ni₂Si qui est riche en lacunes ; cela permet de déduire que, la limite de solubilité de l'As dans la phase θ -Ni₂Si est inférieure à sa limite de solubilité dans δ -Ni₂Si et doit être inférieure à 10²¹atm.cm⁻³ (concentration de l'As implanté dans Si).

La présence simultanée de trois phases (δ -Ni₂Si, θ -Ni₂Si et la phase ternaire Ni_xSi_yAs_z moins riches en Ni) est étrange en film mince. Cependant, la formation d'une couche de l'As à l'interface Ni/siliciure peut expliquer ce comportement. En effet, la couche de l'As joue le rôle d'une barrière de diffusion aux atomes de Ni, alors la diffusion de Ni est limitée et doit être du même ordre de grandeur de celle de Si et As à basse température ; ceci stimule la formation des phases riches en As et en Si simultanément avec la phase δ -Ni₂Si. Cependant, l'absence du diagramme ternaire Ni-Si-As dans la littérature amplifie la complication de cette étude. Alors des caractérisations cristallographiques par MET sont indispensables pour confirmer la formation de la phase ternaire.

Vu la complexité du système Ni/Si, d'une part, la formation simultanée des phases et d'autre part la complexité des mécanismes de croissance de la phase θ -Ni₂Si sous forme de deux composantes θ_1 -Ni₂Si et θ_2 -Ni₂Si, nous n'avons pas pu dégager les mécanismes derrière l'évolution de la déformation dans la phase δ -Ni₂Si. Cependant, nous avons montré une bonne corrélation entre les deux comportements de la phase θ -Ni₂Si, observés dans l'échantillon référence et en présence de l'As, et l'évolution de la déformation dans la phase δ -Ni₂Si. Nous avons pu montrer que, la formation de θ_1 -Ni₂Si mène à la relaxation de la majorité des contraintes à l'interface de réaction δ -Ni₂Si/Si. Alors que, la croissance simultanée de θ_2 -Ni₂Si et δ -Ni₂Si engendre une compression dans le film de δ -Ni₂Si.

Ce travail ouvre de nombreuses perspectives et questions. Une première perspective est de suivre les mécanismes de formation et de consommation de la phase θ -Ni₂Si par MET et en temps réel. Une autre perspective est d'approfondir l'étude sur la phase θ -Ni₂Si qui se forme entre Ni et Si(As+). Nous avons observé que, le pic de DRX attribué à cette phase a le même comportement que celui d'une phase stoechiométrique. Est-ce qu'il s'agit de la phase θ -Ni₂Si ou bien d'une autre phase riche en Ni ?

Dans l'optique du mécanisme de croissance de la phase θ -Ni₂Si discuté dans ce travail, il serait intéressant d'étudier l'évolution des contraintes au cours de la réaction du film de Ni avec le silicium pur ou implanté en As par les mesures in situ de la courbure du substrat. Nous avons d'ailleurs observé l'effet important des deux mécanismes de croissance et dissolution de la phase θ sur les contraintes mesurées dans la phase δ -Ni₂Si.

Etablir le diagramme ternaire Ni-Si-As en film mince qui est indispensable dans l'étude de la redistribution de l'As. Il serait intéressant aussi de mesurer par sonde atomique tomographique la redistribution du B lors de la croissance de δ -Ni₂Si.

REFERENCES

- ¹ S. L. Zhang, F. M. d'Heurle, *Thin Solid Films* 213(1992) 34.
- ² K. R. Coffey, L. A. Clevenger, K. Barmack, D. A. Rudman, C. V. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 852.
- ³ E. G. Colgan, F. M. d'Heurle, *Jour. Appl. Phys.* 79(5) (1996) 4087
- ⁴ F. Nemouchi, D. Mangerlinck, C. Bergman, P. Gas, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 1
- ⁵ C. Lavoie, F. M. d'Heurle, C. Detavernier, C. Cabral, *Microelec. Eng.* 70 (2003) 144
- ⁶ F. M. d'Heurle, P. Gas, *Jour. Mater. Res.*, 1(1986) 205
- ⁷ F. M. d'Heurle, P. Gas, J. Philibert, *Sol. Stat. Phen.*, 41(1995) 93.
- ⁸ R. M. Walser, R. W. Bené, *Appl. Phys. Lett.* 28(1976)624.
- ⁹ R. Pretorius, *Thin Solid Films* 290-291 (1996) 477
- ¹⁰ R. Pretorius, A. M. Vredenberg, F. W. Saris, P. de Reus, *Jour. Appl. Phys.* 70 (1991) 3636.
- ¹¹ F. M. d'Heurle et O. Thomas, *Defect Diffus. Forum* 129 (1996) 137
- ¹² C. Rivero, P. Gergaud, O. Thomas, B. Froment, H. Jaouen, *Microelec. Eng.*, 76 (2004) 318.
- ¹³ C. Rivero, these de Doctorat « Contraintes mécaniques induites par les procédés de la microélectronique : développement des contraintes lors des réactions Co-Si et Ni-Si » Université d'Aix Marseille III, 2005
- ¹⁴ D. Mangelinck and K.Hoummada *App. Phy. Lett.*, 92 (2008) 254101
- ¹⁵ W. C. Johnson and G. Martin, *Solid State Phenomena*, 3-4 (1988) 247
- ¹⁶ W. C. Johnson and G. Martin, *Jour. Appl. Phys.* 68 (1990) 1252
- ¹⁷ J. P. Gambino et E. G. Colgan, *Mater. Chem. And Phys.* 52 (1998) 99
- ¹⁸ K. Maex et V. Rossum, *Mater. Scien. And Eng. R Report* 11 (1993)
- ¹⁹ D. Aime, thèse de Doctorat « Modulation du travail de sortie de grilles métalliques totalement siliciurées pour les dispositifs CMOS deca- nanométrique » Institut National des sciences appliquées de Lyon, 2007.
- ²⁰ P. Nash and A. Nash, *Bull. Alloy phase diagrams*, 8 (1987) 6
- ²¹ G. Ottaviani, K. N. Tu, J. W. Mayer, *phys. Rev. B*, 24 (1981) 3354
- ²² H. Foll, P. S. Ho, K. N. Tu, *Philos. Mag. A*, 45(1) (1982) 31
- ²³ M. Titani, A. Mueller, Y. Gao, E. A. Irene, Y. Z. Hu, S. P. Tay, *Jour. Vac. Sci. Technol. B*, 19 (2001) 376
- ²⁴ F. M. d'Heurle, C. S. Peterson, J. E. E. Baglin, S. J. La Placa, C. Y. Wong, *Jour. Appl. Phys.* 55(12) (1984) 4208
- ²⁵ F. M. d'Heurle, *Diffusion in solids. Le vide, les couches minces*, 42(236) 1987.
- ²⁶ C. Lavoie, C. Cabral, Jr., F. M. d'Heurle, and J. M. E. Harper, *Defect diffusion forum*, 1477(2001) 194
- ²⁷ C. Coia, C.Lavoie, F. M. d'Heurle, C. Detavernier, P. Desjardin, A.J. Kellock, *Electrochemical Soc.* 2005(5) 2055, 585.
- ²⁸ C. Lavoie, C. Coia, F. M. d'Heurle, C. Detavernier, C. Cabral, Jr., P.Desjardins, and A. J. Kellock, *Defect Diffus. Forum* 237, (2004), 825.
- ²⁹ J. A. Kittl, M. A. Pawlak, C. Torregiani, A. Lauwers, C. Demeurisse, C. Vrancken, P.P. Absil, S. Biesemans, C. Detavernier, J. Jordan-Sweet, C. Lavoie, *Appl. Phys. Lett.* Lett. 91 (2007) 232102.
- ³⁰ D. Mangelinck, K.Hoummada, I.Blum, *App. Phy. Lett.*, 95 (2009) 181902
- ³¹ C. Coia, PhD thesis « Metastable compound formation during thin-film solid- state

reactions in the Ni-Si system : microstructure and growth kinetics » Université de Montréal, 2008

- ³² S. Gaudet, C. Coia, P. Desjardin, C. Lavoie, *Jour. Appl. Phys.*, 107(2010) 093515
- ³³ G. Majni, M. Costato, F. Panini, *Thin Solid Films*, 125 (1985) 71
- ³⁴ G. Ottaviani, *Jour. Vacc. Scien. and Tech.* 16 (1979) 1112
- ³⁵ C. Canali, G. Majni, G. Ottaviani, G. Celotti, *Jour. App. Phys.* 50 (1979) 255
- ³⁶ K. N. Tu, G. Ottaviani, U. Gosele, H. Foll, *Jour. App. Phys.* 54 (1982) 758.
- ³⁷ L. R. Zhang, L. S. Hung, J. W. Mayer, G. Majni, G. Ottaviani *App. Phys. Lett.* 41 (1982) 646
- ³⁸ L. R. Zhang, L. S. Hung, J. W. Mayer *Jour. Vacc. Scien.* A1 (1983) 758.
- ³⁹ J. H. Gulpen, A. A. Kodentsov, F. J.J. Van Loo, *Zietschrift fur Metallkunde* 86 (1995) 530.
- ⁴⁰ S. H. Chen, L. R. Zheng, C. B. Carter, J. W. Mayer, *Jou. Appl. Phys.* 57 (1985) 260
- ⁴¹ P. Gas, F. M. d'Heurle, F. K. LeGoues, S. J. LaPLaca, *Jour. Appl. Phys.* 59 (1986) 3458
- ⁴² P. A. Psaras, R. D. Thomson, K. N. Tu, *App. Phys. Lett.*, 47(3), (1985) 250.
- ⁴³ S. P. Murarka, D. S. Williams, *Jour. Vac. Sci. Tech. B*, 5(6), (1987) 1674.
- ⁴⁴ I. Blum, A. Portavoce, L. Chow, D. Mangelinck, K. Hoummada, G. Tellouche and V. Carron *App. Phys. Lett.* 96 (2010) 054102.
- ⁴⁵ I. Blum, A. Portavoce, K. Hoummada, G. Tellouche, L. Chow, D.Mangelinck, *Phys. Statu Solidii* 8(3) (2011) 670
- ⁴⁶ I. Blum, A. Portavoce, D. Mangelinck, R. Daineche, K. Hoummada, J. L. Labar, V. Carron and C. Perrin, *Jour. Appl. Phys.* 104 (2008) 113412.
- ⁴⁷ D. Nobili, S. Solmi, A. Parisini, M. Derdour, A. Armigliato, L. Moro, *Phys. Rev. B*, 49(4) (1994) 2477.
- ⁴⁸ S. Solmi, E. Landi, F. Bruffaldi, *Jou. App. Phys.* 68(7) (1990) 3250.
- ⁴⁹ S. Solmi, A. Parisini, R. Angelucci, A. Armigliato, D. Nobili, L. Moro , *Phy. Rev. B*, 53(12) (1996) 7836.
- ⁵⁰ F. M. d'Heurle (1986), *Materials properties of silicides for VLSI technology, in solid state devices (1985)*, Balk, O. G. Folberth Eds., Elsevier Science Publishers, p. 213-241
- ⁵¹ J. Rinderknechet, H.Prinz, T.Kammeler, N.Schell, E. Zshech, K.Wetzig, T. Gessner, *Microelec. Eng.* 70 (2003) 226
- ⁵² M. A. Pawlak, J. A. Kittl, O. Chamirian, A. Vedoso, A. Lauwers, T. Schram, K. Maex, A. Vantomme, *Microelec. Eng.* 76 (2004) 349.
- ⁵³ C. Zaring, H. Jiang, B. G. Svenson, M. Ostling, *App. Sur. Scien.* 53 (1993) 147
- ⁵⁴ V. V. Tokarev, A. I. Demchenko, A. I. Ivanov, V. E.Borisenko, *Appl. Surf. Scien.*A44 (1990) 241.
- ⁵⁵ M. Wittmer, T. E. Seidel, *Jour. App. Phys.*, 49(12) (1978) 5827.
- ⁵⁶ A.Wittzman, A.Dittmar, K. Gartner, G.Gotz, *Physica status solidi A*, 91 (1985) 439
- ⁵⁷ I. Ohdomarie, M. Akiyama, T. Maeda, M.Horie, C. Takebayashie, A. Ogura, T.Chikyoo, I. Kimura, K. Yoneda, K. N. Tu, *Jour. App. Phys.*, 56 (10) (1984) 2725.
- ⁵⁸ M. A. Pawlak, T. Janseens, A. Lauwers, A. Vantomme, W. Vandervost, K. Maex, J. A. Kittl, *App. Phys. Lett.* 87 (2005) 181910
- ⁵⁹ H. Takai, K. N. Tu, *Phy. Rev. B*, 38(12) (1988) 8121.
- ⁶⁰ Y.L. Jiang, G.P. Ru, X. P. Qu, B. Z. Li, (2006), *Jour. Mater. Res*, 21, p. 3017.
- ⁶¹ Y.L. Jiang, A. Agarwal, G. P. Ru, X. P. Qu, J. Poate, B.Z. Li, W. Hollad, *App. Phy. Lett.* 85 (2004) 410

- ⁶² L. Ehouarne, thèse de doctorat « Métallisation des mémoires flash à base de NiSi et d'éléments d'alliages » Université Paul Cézanne, Marseille, France (2008).
- ⁶³ P. Scherrer *Nachr. Gesell. Wiss. Göttingen*, (1918) p. 190.
- ⁶⁴ G. K. Wertheim, M. A. Butter, K. W. West, D. N. E. Buchanan, *Review of Scientific Instrument* 45 (1974) 1369
- ⁶⁵ E. Emeric « Etude des réactions à l'état solide dans les multicouches Al/Co : application à la formation des films minces quasicristallin » France (1998)
- ⁶⁶ F. Nemouchi, thèse de doctorat « Réactivité de films nanométriques de nickel sur substrats silicium- germanium » Université Paul Cézanne, Marseille, France (2005).
- ⁶⁷ K. Hoummada, thèse de doctorat « Etude de la redistribution des dopants et des éléments d'alliage lors de la formation des siliciures » Université Paul Cézanne, Marseille, France (2007).
- ⁶⁸ K. Hoummada, A. Portavoce, C. Perrin Pellegrino, D. Mangelinck, C. Bergman, *Appl. Phys. Lett.* 92(2008) 133109
- ⁶⁹ K. Hoummada, C. Perrin Pellegrino, D. Manfelinck, *Jour. Appl. Phys.* 106 (2009) 063511.
- ⁷⁰ D. Smeets, J. Demeulemeester, D. Deduytsche, C. Detavernier, C. M. Comrie, C. C. Theron, C. Lavoie and A. Vontomme, *Jour. Appl. Phys.* 104(2008) 103538
- ⁷¹ E. W. Muller, J. A. Panitz, S. B. McLane, *Rev. Sci. Instr.*, 39 (1968) 83.
- ⁷² G. L. Kellogg et T. T. Tsong, *Jour. Appl. Phys.* 51(2) (1980) 1184.
- ⁷³ T. T. Tsong, S. B. McLane, T. Kinkus, *Rev. Sci. Instr.* 53(9) (1982) 1442.
- ⁷⁴ B. Laurent, thèse, université de Marseille
- ⁷⁵ G. Tellouche, K. Hoummada, D. Mangelinck, I. Blum, *Solid State Pheno.* 172-174 (2011) 646.
- ⁷⁶ C. Van Bockastael, K. De Keyser, C. Deduytsche, R.L. Van Meirhaeghe, C. Detavernier, J.L. Jordan- Sweet and C. Lavoie, *Jour. App. Phys.* 104 (2008) 053510
- ⁷⁷ J. A. Kittl, M. A. Pawlak, C. Torregiani, A. Lauwers, C. Demurisse, C. Vrancken, P. P. Absil S. Biesemans, C. Detaverneir, J. Jordan-Sweet, C. Lavoie, *Appl. Phys. Lett.* 91(2007)232102
- ⁷⁸ P. Gergaud, M. Megdiche, O. Thomas, B. Chenevier, *Appl. Phys, Lett.* 83(2003) 1334.
- ⁷⁹ C. Rivero, P. Gergaud, M. Gailhanou, O. Thomas, B. Froment, H. Jaouen, V. Carron, *App. Phy. Lett.* 87 (2005) 041904,
- ⁸⁰ R. C. J. Schiepers, Ph. D. Thesis, Technische Universiteit Eindhoven, The Netherlands (1990)
- ⁸¹ F. Nemouchi, D. Mangelinck, C. Bergman et P. Gas, *App. Phys. Lett.* 86 (2005) 0419903
- ⁸² L. A. Clevenger, C. V. Thompson and R. C. Cammarata and K. N. Tu, *App. Phys. Lett.*, 52(10) (1988) 795.
- ⁸³ S. Oukassi, J. S. Moulet, S. Lay, F. Hodaj, *Microelec. Eng.* doi: 10.1016/j. mee2008. 11. 046
- ⁸⁴ Y.L. Jiang, A. Agarwal, G. P. Ru, G. Cai , B.Z. Li, (2005), *Nuc. Ins. And Methods in Physics Research B*237 (2005) 160
- ⁸⁵ Howard B. Aaron and Gerald R. Kotler, *Metta Trans.* 2 (1971) 393.
- ⁸⁶ O. Cojucaru-Mirédin, D. Mangelinck, K. Hoummada, E. Cadel, D. Blavette, B. Deconihout and C. Perrin- Pellegrino, *Scripta Matter.*, 57 (2007) 373.
- ⁸⁷ A. Portavoce, I. Blum, D. Mangelinck, K. Hoummada, L. Chow, V. Carron and J. L. Labbar, *Scripta Matter.* 64 (2011) 828.

- ⁸⁸ D. Mangelinck, K. Hoummada, A. Portavoce, C. Perrin, R. Daineche, M. Descoin, D. Larson, P. H. Clifton, *Scripta Mater* 62 (2010) 568.
- ⁸⁹ A. Portavoce, I. Blum, D. Mangelinck, K. Hoummada, L. Chow, V. Carron, J. L. Labar, *Scripta Mater.* 64 (2011) 828.
- ⁹⁰ M. Singleton and P. Nash, *Jour. Phase Equilibria*, 8 (1987) 419.
- ⁹¹ P. Nash and A. Nash. *Bull. Alloy Phase Diagrams* 8, 6 (1987).
- ⁹² K. Hoummada, I. Blum, D. Mangelinck and A. Portavoce, *App. Phys. Lett.* 96 (2010) 261904.
- ⁹³ A. Portavoce and G. Tréglia *Phys. Rev; B* 82 (2010) 205431.
- ⁹⁴ K. De Keyser, C. Van Bockastael, R. L. Meirhaeghe, C. Detavernier, E. Verlysen, H. Bender, W. Vandervost, J. Jordan Sweet, C. Lavoie, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 173505
- ⁹⁵ P. Gergaud, C. Rivero, M. Gaihanou, O. Thomas, B. Froment and H. Jaouen, *Mater. Scie. Eng. B* 114-115 (2004) 67
- ⁹⁶ P. Gas, F. M. d'Heurle, *Appl. Sur. Scien.* 73 (1993) 153.
- ⁹⁷ K. R. Coffey, L. A. Clevenger, K. Barmak, D. A. Rudman et C. V. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* 55, (1989) 852.
- ⁹⁸ Van bocktael, C. Detavernier, R. L. Van Meirhaeghe, J. L. Jordan-Sweet, C. Lavoie, *Jour. Appl. Phys.* 106(2009) 064515
- ⁹⁹ F.M. d'Heurle and R. Ghez *Thin Solid Films* 215 (1992) p. 19
- ¹⁰⁰ G. Palasantzas, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 9685
- ¹⁰¹ C. Rivero, P. Gergaud, M. Gailhanou, O. Thomas, B. Froment, H.J. aouen, V. Carron, *Appl. Phys. Lett.*, 87 (2005) 041904,
- ¹⁰² M. Wittemer and K. N. Tu, *Phy. Rev. B* 27(2) (1982) 1173.
- ¹⁰³ S. P. Murarka, D. S. Williams, *Jour. Vacc. Scien. Tech. B* (6) 1987) 1674.
- ¹⁰⁴ Y.L. Jiang, A. Agarwal, G. P. Ru, X. P. Qu, J. Poate, B.Z. Li, W. Hollad, (2005), *Nuc. Ins. And Methods in Physics Research B237* p.160
- ¹⁰⁵ J. C. Ciccariello, S. Poize, P. Gas, *Jour. Appl. Phys.* 67(7) (1990) 3315
- ¹⁰⁶ S. S. Choi, M. J. Park, W. K. Chu, *Thin Solid Films* 287, 271(1996).
- ¹⁰⁷ J. O. Olowolafe, M. A. Nicolet, and J. W. Mayer, *Thin Solid Films* 38 (1976) 143
- ¹⁰⁸ H- Chia Yu, A. Van Der Ven, K. Thornton, *App. Phy. Lett.* 93 (2008) 091908.
- ¹⁰⁹ Y.L. Jiang, A. Agarwal, G. P. Ru, G. Cai , B.Z. Li, *Nuc. Ins. And Methods in Physics Research B237* (2005) 160
- ¹¹⁰ O. Cojocar-Miredin, D. Mangelinck, K. Hoummada, E. Cadel, D. Blavette, B. Deconihout and C. Perrin-Pellegrino. *Scripta Mater.* 57 (2007) 373.
- ¹¹¹ D. Mangelinck, K. Hoummada, O. Cojocar-Miredin, E. Cadel, C. Perrin-Pellegrino and D. Blavette *Microelectron. Eng.* 85 (2008) 1995.
- ¹¹² M. Singleton and P. Nash, *Bulletin of Alloy Diagram* 8 (1987) 419.
- ¹¹³ X. Liu, W. Windl et M.P. Masquelier. *Appl Phys Lett* 77 (2000) 2018-2020
- ¹¹⁴ U. Gosele, K. N. Tu, *J. Appl. Phys.* 51 (1982) 3252.
- ¹¹⁵ P. Gas, F. M. d'Heurle, *Appl. Sur. Scien.* 73 (1993) 153.