

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 :

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique

Spécialité : Sciences des Matériaux

Option : Semi-Conducteurs

THEME

*Etude de l'influence de l'orientation du silicium et
des recuits thermiques sur la formation
de Siliciures de nickel*

Par :

FIAD HADDA

Soutenu le : / / 2009

Devant le jury :

Président :	A. Bouabellou.	<i>Prof.</i>	Université Mentouri-Constantine
Rapporteur :	R. Halimi.	<i>Prof.</i>	Université Mentouri-Constantine
Examineurs :	M.S. Aida.	<i>Prof.</i>	Université Mentouri-Constantine
	M. Benkerri.	<i>M.C.</i>	Université F. Abbas-Sétif

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités sur les siliciures	
I.A. Généralités	3
I.A.1. Introduction	3
I.A.2. Définition des siliciures	3
I.A.3. Cinétique ou phénomène de formation des siliciures	4
I.A.4. Classification des siliciures	7
I.A.5. Cinétique de croissance des siliciures	7
1. Cinétique gouvernée par la diffusion.....	7
2. Cinétique gouvernée par la réaction	8
3. Cinétique gouvernée par nucléation	8
I.A.6. Espèces diffusantes	9
I.A.7. Influence des impuretés et des dopants sur la siliciuration	9
I.A.8. Prédiction de formation des phases	11
I.A.9. Application et propriétés désirées	12
I.B. Siliciure de nickel	13
I.B.1. Introduction	13
I.B.2. Le diagramme d'équilibre Ni /Si	14
I.B.3. Processus de formation	16

I.B.4. Cristallographie des phases	18
I.B.5. Avantages du siliciure de nickel	20

Chapitre II: Les techniques d'élaboration et de caractérisation De siliciures de nickel

II.A. Elaboration et traitement thermiques des échantillons	21
II.A.1.Introduction	21
II.A.2. Evaporation thermique	21
II.A.2.1. Le principe de l'évaporation thermique	21
II.A.2.2. Les techniques de l'évaporation thermique	22
II.A.2.3. Avantages de l'évaporation thermique	23
II.A.3. Procédés d'élaboration des films minces de siliciures de nickel	24
II.A.3.1. Nettoyage des substrats	24
II.A.3.2. Dépôt de couches minces de nickel sur le silicium	24
II.A.3.3. Traitements thermiques	25
II. B. Techniques de caractérisation	26
II.B.1-Diffraction des rayons X (DRX)	26
II.B.1.1. Introduction.....	26
II.B.1.2. Le principe de fonctionnement.....	26
II.B.1.3. La méthode des poudres.....	28
II.B.1.4. Technique des mesure.....	29
II.B.1.5. Identification des phases.....	30
II.B.1.6. Conditions opératoires.....	31

II.B.2. La rétrodiffusion des particules chargées RBS	31
II.B.2.1. Introduction	31
II.B.2.2. Dispositif expérimental	32
II.B.2.3. Principe de la méthode	34
a. Facteur cinématique.....	34
b. Section efficace de diffusion	36
II.B.2.4. Simulation des spectres RBS	39
II.B.2.5. Quelques limitations.....	40
II.B.2.6. Les conditions d'utilisation	41
II.B.3. Microscopie électronique à balayage	42
II.B.3.1. Introduction.....	42
II.B.3.2. principe de fonctionnement	43
II.B.3.3. Condition de travail.....	45

Chapitre III : Résultats et interprétation

III.1. Introduction	46
III.2. Analyse par DRX.....	46
III.2.1. Analyse des échantillons de la première série	46
III.2.2. Analyse des échantillons de la deuxième série	51
III.2.3. Analyse des échantillons de la troisième série	54
III.3. Analyse physico-chimique par RBS	58
III.3.1. Simulation des spectres RBS expérimentaux.....	58

III.3.2. Investigation de la première série	59
III.3.3. Investigation de la deuxième série	66
III.3.4. Investigation de la troisième série	71
III.4. L'analyse par microscopie électronique à balayage... ..	78
III.4.1. L'analyse de la première série... ..	78
III.4.2. L'analyse de la deuxième série... ..	81
III.4.3. L'analyse de la troisième série... ..	83
Conclusion générale	85
Référence	86

A mes très chers parents

A mon époux Adel

A ma petite fille Maram

A mes sœurs et mes frères

A toutes mes amies.

Hadda

Remerciements

Mes remerciements vont tout premièrement à Dieu le Tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données pour terminer ce travail.

Il m'est agréable de remercier ici Monsieur *R. Halimi* Professeur et Directeur du laboratoire des couches minces et interfaces (L.C.M.I) de l'Université Mentouri de Constantine pour m'avoir donné la possibilité d'effectuer ce mémoire, m'encourager dans cette voie, pour ses conseils, ses orientations dans plusieurs discussions scientifiques et son aide dans l'interprétation des résultats. Je lui exprime toute ma gratitude.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur *A. Bouabellou*, Professeur au Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri de Constantine pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.

Je remercie aussi Monsieur *M.S. Aida*, Professeur au Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri de Constantine qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Je remercie vivement Monsieur *M. Benkerri* Maître de conférence à l'université de Sétif, pour l'aide à se familiariser avec le logiciel RUMP, pour la simulation des spectres RBS, et qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Par ailleurs, je tiens à remercier mes chères amies *Harabi Asma* et *Beghriche Meriem* qui n'ont cessé de prodiguer encouragements et soutien moral pendant toute la période de ce travail.

Mes remerciements vont également à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail au niveau du laboratoire des Couches Minces et Interfaces, notamment : *Hayat, Fouzia, Sana, Halima, Afaf, Souad, Fahima, Aicha, Mourad et hayder*.

Introduction Générale

Introduction Générale

L'étude de l'interaction métal-silicium est d'une grande importance, particulièrement, dans les applications des siliciures comme barrière Schottky ou contact ohmique dans la technologie des circuits intégrés. Les siliciures sont largement utilisés au début de ce siècle, quand Moisson avait préparé le premier siliciure [1].

Les siliciures de métaux de transition ont attiré l'attention au début du 20^{ème} siècle. La majorité des recherches pendant les années 1950 à 1960 utilisent des techniques métallurgiques de poudres pour produire ces matériaux. Ces siliciures offrent des propriétés physiques et chimiques intéressantes à cause de leur faible résistivité et de leur stabilité chimique à haute température ainsi que leur résistance à l'oxydation.

Actuellement, les siliciures de matériaux comme Titan, Cobalt et Nickel ont devenus des matériaux inséparables pour l'utilisation comme des contacts ohmiques dans les applications CMOS [2,3]. Mais le siliciure de nickel est considéré comme le siliciure métallique le plus adapté. Par rapport à TiSi_2 et CoSi_2 , NiSi est élaboré à basse température (400-500°C) tandis que sa formation consomme peu de silicium. Ceci est avantageux dans la perspective d'une réduction toujours plus importante des profondeurs de jonctions [4,5].

Le travail engagé dans le cadre de ce mémoire concerne d'une part l'étude de l'élaboration de couches minces de Ni déposées sur le silicium (Si) monocristallin par évaporation thermique, suivie de recuits thermiques appropriés, et, d'autre part, les analyses structurales, microstructurales et optiques des échantillons ainsi obtenus.

En plus de l'introduction et de la conclusion générales, le mémoire est réparti en trois chapitres :

- Le premier chapitre comporte des notions générales sur les siliciures, ainsi que sur les principes fondamentaux de formation et croissance de siliciures métalliques. Pour le cas spécifique du système Ni /Si, les avantages sont rapportés, les applications et les limites problématiques rencontrés.
- Le deuxième chapitre est consacré aux procédures expérimentales suivies pour réaliser les couches minces des siliciures de nickel. Sont décrite aussi dans ce chapitre, les différentes méthodes de caractérisation utilisées telles que: La diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie d'ions rétrodiffusés de Rutherford (RBS), et la microscopie électronique à balayage (MEB).
- Le troisième et dernier chapitre est relatif aux résultats expérimentaux, obtenus avec les différentes techniques permettant la caractérisation des siliciures de nickel, et à leur interprétation.

Chapitre I
Généralités sur les siliciures

I.A. Généralités

I.A.1. Introduction

Les couches minces métalliques jouent un rôle très important dans presque tous les domaines technologiques modernes, particulièrement la microélectronique [6].

Les siliciures des métaux de transition sont souvent utilisés dans la microélectronique pour l'interconnexion entre les composants des circuits intégrés. Généralement, les siliciures sont facilement fabriqués par la réaction à l'état solide d'un métal évaporé sur le substrat de silicium « Si ».

Contrairement à l'oxydation de silicium (pour former SiO_2) ayant lieu à $900 - 1000^\circ\text{C}$, la plupart des réactions métal de transition - Si ont lieu aux températures moyennes de 300 à 600°C selon le type de métal [7].

Dans ce premier chapitre on va essayer de donner des généralités sur les siliciures métalliques (définition, cinétique de formation, classification des siliciures, prédiction des phases, l'influence des impuretés et des dopants,etc.).

I.A.2. Définition des siliciures

La croissance des siliciures est un phénomène qui a lieu à la suite de l'interaction entre deux phases solides en contact. C'est un mécanisme qui nécessite la présence d'une fine couche métallique (M) déposée sur un substrat de silicium généralement monocristallin qui, après traitement thermique, est consommée pour former une phase M_xSi_y [8] figure I.1.

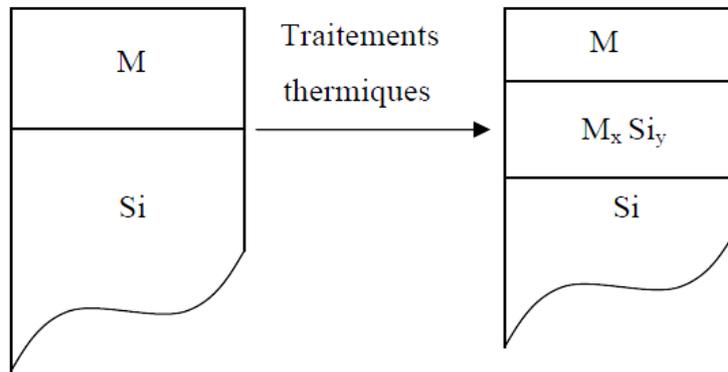


Figure I. 1. Formation de siliciures

I.A.3. Cinétique ou phénomène de formation des siliciures

Ces dernières années, ce sont essentiellement les siliciures des métaux de transition (Ti, W, Pt, Co, Ni) qui ont été attractifs pour l'industrie microélectronique en raison de leur bonne compatibilité avec le procédé de fabrication des circuits intégrés. Ils ont une grande conductivité et peuvent former des contacts faibles et peu résistifs avec les électrodes de grilles, de source et de drain.

Le tableau suivant résume les principales caractéristiques de quelques siliciures [9]. Nous reviendrons sur la plupart de ces caractéristiques dans cette première partie :

Siliciures	T de formation (°C)	T de fusion (°C)	Unité de Si consommé par unité de métal	Unité de siliciure formé par unité de métal	Espèce diffusante majoritaire	Résistivité ($\mu\Omega.cm$)
TiSi ₂ C49	700-900		2.22	2.33	Si	80
TiSi ₂ C54	700-900	1500	2.22	2.44	Si	13 - 16
Co ₂ Si	300-450	1330	0.90	1.47	Co	70
CoSi	450-650	1460	1.81	1.98	Si	147
CoSi ₂	650-900	1330	3.61	3.49	Co	15
Ni ₂ Si	200-350	1300	0.91	1.49	Ni	24
NiSi	350-750	900	1.83	2.01	Ni	10 – 20
NiSi ₂	750-900	993	3.66	3.59	Ni	40 – 50
MoSi ₂	525	2020	2.57	2.60	Si	12-20
TaSi ₂	650	2200	2.21	2.40	Si	20 – 40
WSi ₂	650	2160	2.52	2.58	Si	13

Tableau I. 1. Les principales caractéristiques de quelques siliciures

Nous considérons ici le cas d'un film de métal (M), déposé sur un substrat de silicium (Si). Si ces deux matériaux sont mis en contact et chauffés, une force motrice va se créer. Grâce à cette force, responsable de la migration des atomes suivant le gradient de potentiel chimique, les atomes vont s'organiser, de façon à minimiser l'énergie libre (G) du système. Nous nous intéresserons au cas de la diffusion réactive (ou chimique), où de nouvelles phases sont créées.

Le métal et le silicium n'étant généralement pas miscibles en toute proportion, des phases intermédiaires vont apparaître dans la zone d'interdiffusion.

La réaction à l'état solide entre le film métallique et le silicium va, généralement, se décomposer en deux étapes [10,11] :

- la nucléation des germes (germination)
- la croissance cristalline du composé par diffusion réactive

La cinétique de cette réaction entre le métal et le silicium va ainsi être limitée par l'une de ces deux étapes. Pour pouvoir former un siliciure, il est important de comprendre et pouvoir contrôler ces cinétiques de réaction. L'expérience de base est l'analyse de l'évolution d'un film

mince de métal déposé sur du silicium monocristallin après différents recuits. Pour une température donnée, l'évolution au cours du temps indique la nature de la phase formée (siliciure) et sa cinétique de formation (linéaire, parabolique,...). En revanche, l'évolution du système en fonction de la température donnera accès à l'énergie d'activation du procédé.

La formation des siliciures apparaît au niveau de l'interface M/Si. Après la déposition du film métallique sur le substrat de silicium, l'échantillon obtenu M/Si est recuit dans le but d'amorcer la réaction interfaciale. Lors des recuits thermiques à des températures suffisamment élevées, plus le métal réagit avec le silicium plus l'épaisseur de la phase formée croît à l'interface Métal / Silicium (Figure I.1).

Ces réactions à l'état solide ont lieu à des températures bien au dessous du point eutectique le plus bas [12,13], c'est-à-dire avant la formation de toute phase liquide.

La déposition du film métallique est effectuée soit par CVD « Chemical Vapor deposition », soit par évaporation ou par pulvérisation sur un substrat de silicium ou de dioxyde de silicium. La réaction interfaciale est induite soit par un recuit thermique conventionnel, soit par un faisceau laser ou à électrons, ou par une implantation ionique. Il en résulte la formation d'un ou plusieurs siliciures.

L'analyse de la réaction interfaciale en fonction du temps et de la température du recuit indique la nature de la phase formée (siliciures). Les cinétiques de croissance (linéaire, parabolique, etc.) fournissent l'énergie d'activation du processus [14].

Les diagrammes de phase des systèmes M/Si montrent, en général, la présence de plus de trois siliciures. Cependant, ces composés intermédiaires ne peuvent pas tous croître comme des phases dominantes [15]. Il s'agit des :

- Siliciures riches en métal : M_2Si
- Mono-siliciures : MSi
- Di-siliciures : MSi_2

L'intervalle de température de formation du siliciure est différent selon la classe à laquelle ce dernier appartient. La formation des composés intermétalliques et les cinétiques de la réaction interfaciale M/Si dépendent fortement de la nature du film métallique (épaisseur, dimensions des grains, pureté et défauts), du substrat, de l'épaisseur de l'oxyde natif (SiO_2) et des paramètres de la déposition du film.

- **La formation des siliciures riches en métal** commence généralement aux alentours de 200°C, à l'exception du siliciure de cobalt Co_2Si qui se forme à partir de 350°C. Leur cinétique de croissance suit une loi parabolique avec une énergie d'activation de l'ordre de 1.5 eV [15].
- **Les mono-siliciures** se forment à partir de 350°C excepté PdSi qui n'apparaît qu'à 700°C. Leur cinétique de croissance suit une loi parabolique avec une énergie d'activation variant entre 1.6 et 2.5 eV [15].
- **Les di-siliciures** ont une énergie d'activation comprise entre 1.7 et 3.2 eV. La température de leur formation est assez élevée, soit 600°C à l'exception de CrSi_2 qui se forme à 450°C. Ces siliciures croissent linéairement avec le temps durant les premiers stades de la réaction. Leur cinétique de croissance est très sensible aux effets des impuretés, en particulier l'oxygène [15].

Pour les couches minces, la formation des siliciures admet les caractéristiques spécifiques suivantes [16] :

- Les composés se forment séquentiellement l'un après l'autre.
- La séquence de formation est très spécifique puisque chaque phase admet son propre intervalle de température de croissance et l'ordre séquentiel dépend aussi de la quantité des deux éléments.
- Les phases se forment à plus basses températures. Ceci est attribué à une interface plus propre et à un cheminement cinétique plus rapide le long des joints de grains.

I.A.4. Classification des siliciures

La formation de siliciures a lieu dans le couple métal/Silicium (M-Si). C'est un phénomène qui peut se produire avec plus de la moitié des éléments du tableau périodique, pour donner plus de 180 siliciures. D'une manière générale, on distingue trois grandes classes de ces matériaux :

1- Les siliciures des métaux réfractaires correspondant aux groupes IVA, VA et VIA. Ils se forment à hautes températures à l'exception de CrSi_2 qui se forme à 450°C . Ces siliciures caractérisés par une haute stabilité thermique, sont utilisés dans la métallisation des circuits microélectroniques.

2- Les siliciures des métaux proches nobles correspondant au groupe VIII se forment à basses températures, ils sont caractérisés par une faible réactivité chimique et ils sont adaptés pour les contacts ohmiques et Schottky.

3- Les siliciures des métaux de terres rares se forment aussi à basses températures et ont de très faibles barrières de potentiel avec le silicium de type n (0,38eV) [17].

I.A.5. Cinétique de croissance des siliciures

La formation de siliciures est souvent obtenue par réaction à l'état solide dans la structure M-Si. D'un point de vue thermodynamique, le système est hors équilibre si le film mince est déposé à température ambiante ou à basses températures. Pour permettre la diffusion des deux espèces M et Si, on doit soumettre le couple M-Si à un recuit thermique. Le métal et le silicium peuvent alors réagir chimiquement entre eux et l'énergie libre du système est abaissée suite à la formation de composés M_xSi_y . Il apparaît alors évident que la nucléation de phases particulières ainsi que leur croissance, sont deux facteurs pouvant jouer un effet déterminant sur les cinétiques de siliciuration dans le système binaire M-Si. La cinétique de croissance d'un siliciure est un processus qui peut être contrôlé par l'un des mécanismes suivants:

1- Cinétique gouvernée par la diffusion

Les siliciures dont la croissance est limitée par la diffusion sont nombreux, notons à titre non exhaustif les composés suivants : CoSi , Co_2Si , NiSi , Ni_2Si , etc. L'énergie d'activation obtenue est généralement située dans l'intervalle (1.1-1.5 eV). Dans cette catégorie, deux caractéristiques principales sont reportées :

1- Le carré de l'épaisseur du siliciure en formation, évalué d'une manière linéaire par rapport au temps de recuit.

$$X^2 = Dt \text{ et } D = D_0 \exp(-E_a/KT) \dots\dots\dots (I.1)$$

Où : X (Å) est l'épaisseur du siliciure formé.

D (cm²/s) le coefficient de diffusion.

t (s) le temps de recuit thermique.

E_a (eV) représente l'énergie d'activation.

T (K) la température de recuit.

Et la diffusivité est déduite directement à partir de la pente de la droite obtenue.

2- La croissance latérale du siliciure est uniforme.

2- Cinétique gouvernée par la réaction

Plusieurs siliciures de métaux réfractaires (CrSi₂, MoSi₂, WSi₂, etc.), sont reportés avoir une croissance limitée par la réaction. L'énergie d'activation obtenue est généralement supérieure à celle reportée dans le cas des composés à croissance gouvernée par la diffusion. Dans cette catégorie, nous avons également deux caractéristiques principales :

1- l'épaisseur du composé en formation croît d'une façon linéaire en fonction du temps de recuit.

$$X = D \cdot t \text{ et } D(T) = D_0 \exp(-E_a /KT) \dots\dots\dots (I.2)$$

2- la croissance latérale de la couche de siliciure est uniforme.

3- Cinétique gouvernée par la nucléation

Les siliciures tels que : NiSi₂, Rh₃Si₄, PdSi, HfSi₂, etc. sont des composés à croissance contrôlée par la nucléation. L'évolution de l'épaisseur du siliciure n'obéit pas à une loi bien définie. Les îlots de la phase en nucléation croissent rapidement jusqu'à épuisement total du matériau. Dans ce cas, les siliciures se forment soudainement dans une gamme de température assez réduite, soit 10 à 20°C. On remarque bien ce mécanisme dans le système Ni/Si. Où la phase NiSi₂ se forme soudainement à l'interface NiSi/Si, lorsque on atteint la température 800°C.

I.A.6. Espèces diffusantes

La formation des phases à l'interface M/Si est un mécanisme qui se base essentiellement sur la diffusion d'atomes du métal vers le silicium ou réciproquement. C'est pourquoi il est très important de déterminer l'espèce diffusante durant le processus de formation du siliciure. Ainsi, plusieurs types de marqueurs ont été appliqués :

- Dépôt de couches telles que Mo, W et Ag.
- Implantation d'atomes de gaz inertes tels que Xe et Ar.
- Implantation d'atomes de silicium radioactif.

Cependant, il est déconseillé d'utiliser des marqueurs de masse proche de celle du métal afin d'éviter un chevauchement de signaux sur le spectre RBS. Ce choix se fait de telle manière que le marqueur ne réagisse pas avec le silicium et qu'il n'ait aucun composé à l'équilibre avec le métal.

L'utilisation des gaz inertes ne donne aucune information sur le mécanisme de diffusion. Cet inconvénient est comblé par le dernier type de marqueurs où quelques centaines d'atomes de ^{31}Si sont déposés sur une partie du substrat de silicium. Après recuit à la température de formation des siliciures, une couche initiale de siliciure radioactif est formée avec ^{31}Si .

La détermination du profil de concentration permet d'obtenir des informations sur l'espèce et le mécanisme de diffusion. Selon ces trois techniques expérimentales, les atomes du métal diffusent dans le cas où la phase formée serait riche en métal. Par contre, à la température de formation du di-siliciure MSi_2 et du mono siliciure M Si , l'espèce de diffusion dominante est le silicium.

I.A.7. Influence des impuretés et des dopants sur la siliciuration

Il y a trois sources d'impuretés :

- ❖ Impuretés incorporées dans le film métallique durant la déposition, c'est le cas par exemple de C, O, N, etc.

Ces impuretés influent sur le processus de formation et de croissance, sur les propriétés électriques et même sur la stabilité chimique des phases. Parmi toutes les impuretés, l'oxygène est considéré comme l'impureté la plus influente. En contaminant la couche métallique déposée, il diffuse et s'accumule surtout à l'interface et aux joints de grains sous forme d'oxyde du fait que sa solubilité dans plusieurs métaux (Cr, Mo, W, ...) est très faible (0.1 at %) [18].

P. G. Granther et al [19] ont étudié l'évolution de l'interface Ni/Ni₂Si dans le cas où l'oxygène est implanté dans la couche de Ni déposée par évaporation sur un substrat de Si. Ils ont mis en évidence la formation d'une couche de SiO₂ qui empêche la diffusion des atomes Ni et, son influence sur la cinétique de croissance du siliciure Ni₂Si riche en métal.

L'oxygène présent dans les couches métalliques influe, dans d'autres cas, sur la séquence de formation des siliciures et leur résistivité électrique [20]. La couche d'oxyde SiO₂, qui se dépose sur la surface du substrat avant la métallisation, joue le rôle de barrière de diffusion. Elle conduit à la diminution de la vitesse de la réaction, augmente aussi la température de formation [21].

- ❖ Les dopants peuvent affecter la cinétique de croissance et les propriétés électriques. Ceci a pour conséquence [22] :
 - Le rejet du dopant par la phase interfaciale, puis l'effet d'accumulation du dopant à l'une des deux interfaces métal / Siliciure ou Siliciure / Silicium (effet appelé Snowplow).
 - La ségrégation du dopant dans le silicium et dans le métal à l'interface, ou son rejet à la surface de l'échantillon.

Ces effets sont associés aux facteurs suivants :

- 1- l'augmentation de la diffusion dans le silicium suite à un axe d'interstices et de lacunes.
- 2- la tendance d'une croissance épitaxiale de siliciures ayant une solubilité plus basse que les films.
- 3- la nature de stabilité chimique des liaisons Métal – Si par rapport aux liaisons Métal – Siliciures et Siliciures – Silicium.

4- la tendance du dopant à s'évaporer à la surface.

- ❖ La nature de la redistribution de l'impureté (ou dopant) dépend non seulement du siliciure mais aussi du choix du dopant [23,24]. Par contre, il a été établi que lors de la formation des siliciures des métaux nobles, la redistribution est indépendante de la nature du dopant [25]. Ces résultats justifient clairement le rôle de l'affinité chimique du dopant par rapport aux deux espèces du système M/Si.

I.A.8. Prédiction de formation des phases

L'interdiffusion dans le cas des couches minces est plus rapide que dans l'état massif et peut être observée pour des températures plus basses [26]. Ceci est dû surtout au fait que les interfaces sont plus propres en plus d'une structure finement granulée, d'où la possibilité aux atomes de se mouvoir facilement à travers les joints de grains et les interfaces. D'autre part, le fait que la croissance des siliciures s'effectue de façon séquentielle [16], il est possible de prédire les phases susceptibles de se former à l'interface Métal / Silicium.

La question concernant la formation de la première phase durant l'interaction entre une couche mince métallique et le silicium est toujours posée.

Dans la plupart des cas, les phases riches en métal se forment en premier lieu. Cependant, dans certains cas comme V-Si, Cr-Si, Nb-Si et Zr-Si [27], les dis siliciures représentent la phase qui se forme à l'interface.

D'une manière générale, les facteurs pouvant contrôler la germination du premier siliciure sont [28]:

- le degré de propreté de l'interface Métal / Silicium,
- la pureté du film et du substrat,
- la diffusivité du métal dans le silicium et vice versa,
- l'énergie libre de formation des diverses phases,

- la température de réaction.

Plusieurs chercheurs ont établi quelques modèles relatifs à la prédiction de la formation des phases. Walser et Béné [12] ont proposé une règle de prédire la première phase formée à l'interface métal / Silicium. Selon cette règle, la phase cristalline ayant le plus haut point de fusion, voisin du point eutectique le plus bas dans le diagramme des phases binaire, est la première phase qui se forme. Cependant, ce modèle a échoué dans certains systèmes tel que Pd-Si [18].

Pour l'apparition de la deuxième phase, K. N. Tu et al. ont montré que lorsque l'épaisseur de la première phase atteint une valeur critique, la deuxième phase peut se former et croître simultanément avec la première phase [16].

Tsaur et al. ont étudié la séquence de formation des phases dans quelques systèmes [29]. Ils ont formulé la règle suivante : « la seconde phase formée est celle dont le point de fusion est proche de celui de la première phase qui apparaît et est riche en élément qui n'a pas réagi. Si les composés entre la première phase et l'élément restant sont tous des composés à point de fusion non congruent, la phase suivante qui se forme est celle qui correspond à la plus petite différence de température (ΔT) qui existe entre le péritectique et le liquide du dessus »

Il est constaté que toutes les phases prédites par le diagramme de phase croissent d'une façon séquentielle uniquement dans le cas où l'épaisseur du métal est supérieure à celle du silicium [23]. Un modèle simple pour la séquence des phases a été formulé comme suit [19]: « Après la consommation de l'un des deux éléments du système, l'augmentation de la température conduit à l'émergence d'autres phases riches en élément restant. »

I.A.9. Application et propriétés désirées

L'application des siliciures dans la microélectronique est primordiale, et elle est concentrée dans :

1. Contacts ohmiques et les diodes à barrière shottky [30].
2. Contacts de la grille, et métal d'interconnexion.

3. Plus récemment, comme un conducteur épitaxial dans les hétérostructures et comme barrière de diffusion de l'Al dans les interconnexions métal [31].

4. Un autre bénéfice est que plusieurs siliciures peuvent s'utiliser comme « RIE » (graveur ionique réactif) [30].

Les propriétés désirées des siliciures pour les applications dans les SICs (silicon integrated circuits) sont les suivantes [32] :

- 1) basse résistivité.
- 2) facile à former.
- 3) doivent être stables dans l'ambiante oxydante (oxydables).
- 4) stabilité mécanique, bonne adhérence, faible contrainte.
- 5) surface lisse (polie).
- 6) stabilité pendant les processus, à haute température.
- 7) aucune réaction avec le métal final (exp. Al ou Cu) et SiO_2 .
- 8) ne doivent pas contaminer les dispositifs, les wafers ou les appareils de travail.
- 9) bonne caractéristique des dispositifs et durée de vie.
- 11) Pour les fenêtres de contact- minimum de consommation de silicium, basse résistance de contact, pénétration minimale des jonctions.

I.B. Siliciure de nickel

I.B.1. Introduction

Dans les applications CMOS, les siliciures ont été choisis pour leur faible résistivité électrique (entre 15 et $150\mu\text{.cm}$), mais aussi pour leur passivation et stabilité thermodynamique vis-à-vis de l'oxydation par exemple, qui favorise un bon contact ohmique.

C'est dans les années 70 que l'introduction des premiers siliciures dans les dispositifs a vu le jour. Une littérature très riche sur les propriétés des siliciures se justifie par le fait qu'une vaste

gamme de siliciures de métaux réfractaires a été évaluée : WSi_2 , $MoSi_2$, $TaSi_2$, ainsi que le siliciure de titane $TiSi_2$, qui permet de siliciurer des grilles jusqu'à $0.20\mu m$. Toutefois, la transformation polymorphique de $TiSi_2$ -C49 en $TiSi_2$ -C54 est limitée par la nucléation et ceci est un handicap de poids, puisque cette dernière phase est la moins résistive. Il faut deux grains de la phase C49 pour former un grain de C54 car la nucléation se fait aux joints de grains. En dessous de cette taille critique, la transformation est incomplète. Il a donc fallu introduire le siliciure de cobalt $CoSi_2$ pour les technologies CMOS sub- $0.25\mu m$ [33]. Il a été choisi pour sa très faible résistivité et ses faibles contraintes pendant la formation.

Lors de la réduction des longueurs de grilles, des profondeurs de jonctions et des épaisseurs de siliciures, la siliciuration au cobalt perd de son intérêt à cause des problèmes de nucléation de la phase $CoSi_2$ durant le deuxième recuit [36], qui entraîne une fenêtre de procédé grandement rétrécie. Des solutions intermédiaires existent comme l'ajout de nickel dans le film de cobalt, qui diminue la barrière de nucléation du siliciure [33]. Cette approche provisoire ne sera pas utilisée et depuis deux ans le siliciure de nickel pourtant connu depuis longtemps est retenu pour le nœud 65nm et intégré en production.

Les prochaines générations de siliciures conservent la brique nickel pour de nombreuses architectures. L'addition de métaux comme le platine permet d'améliorer la stabilité thermique mais aussi de mieux siliciurer les zones actives pincées. De plus, la siliciuration sur substrat SiGe a montré de bons résultats. Des grilles totalement siliciurées, qui ont pour but de moduler le travail de sortie de la grille, vont certainement être composées de NiSi. Plus récemment, il a été montré que certaines phases du système Ni/Si sont plus adaptées pour des transistors N-MOS ou P-MOS ($NiSi$, Ni_3Si_2) pour la modulation du travail de sortie.

I.B.2. Le diagramme d'équilibre Ni /Si

Le système Ni/Si est caractéristique du comportement observé suivantes :

- Aux environs de $200^\circ C$, le nickel se transforme en Ni_2Si . cette phase va croître parallèlement à l'interface initiale Ni/Si jusqu'à la totale consommation du film de nickel déposé. Le carré de l'épaisseur de siliciure formé varie linéairement avec le temps.
- Une augmentation de température ($350^\circ C$), ou du temps de réaction, va alors conduire à la formation du Ni Si par réaction entre Ni_2Si et le silicium. Encore une fois, le carré

d'épaisseur formée varie linéairement avec le temps et la réaction s'arrête quand toute la phase Ni_2Si est consommée.

- A plus haute température (750°C), le NiSi se transforme rapidement en NiSi_2 . nous verrons que la cinétique de réaction est difficile à identifier.

On retrouve dans ce système les principales caractéristiques la réaction entre un film mince du métal et le silicium :

- Une croissance couche par couche
- Une apparition séquentielle des phases et non pas une apparente formation simultanée des phases observées pour les couples de diffusion massifs.
- Absence de certaines phases (pourtant stables sur le diagramme de phase telles que Ni_3Si , Ni_5Si_2 , Ni_3Si_2 .
- Des cinétiques de réaction qui peuvent se classer en deux groupes [33] :
 - Les cinétiques contrôlées par la diffusion : la formation de la nouvelle phase est limitée par la diffusion de l'espèce la plus mobile (métal ou silicium). Ce sont les cinétiques de croissance rencontrées le plus fréquemment (Ni_2Si , NiSi).
 - Les cinétiques contrôlées par la nucléation : Elles concernent généralement les siliciures qui se forment à haute température (NiSi_2).

Le diagramme est surtout caractérisé par la présence de six phases intermédiaires. Il existe des spécificités qui sont propres aux films minces lorsque l'un des deux réactifs est présent en faible quantité. Dans le cas précis du couple nickel/silicium avec un film de nickel déposé en couche mince, la première phase qui apparaît à l'interface est Ni_2Si au dessus de 200°C tant que du silicium ou du nickel sont disponibles. Pourtant les composés Ni_3Si , Ni_3Si_2 , Ni_5Si_2 , NiSi et NiSi_2 qui sont prévus par le diagramme d'équilibre des phases de la Figure I-2 ne sont pas présents. Ce phénomène, relatif au cas de films minces, concerne des épaisseurs de couche de l'ordre de quelques centaines de nanomètres contrairement au cas de film massif pour lequel un apport infini de matière (quelques micromètres) est suffisant pour voir coexister plusieurs phases en présence [33]. La variation de la stoechiométrie dans les différentes phases est illustrée dans le tableau I.2 [33].

Dans le couple de diffusion Ni/Si, le nickel est l'espèce la plus mobile et qui possède la diffusivité la plus grande, le silicium ne diffuse quasiment pas. Et plusieurs études d'Heurle[17,36] et Partorius[37] montrent que le nickel est l'espèce majoritaire qui diffuse dans le site interstitiel du réseau de siliciures lors de la formation des siliciures NiSi, Ni₂Si et NiSi₂.

D'Heurle [36] a étudié la cinétique de réaction à l'état solide entre les couches minces de Ni de 1000 à 2000Å d'épaisseur, et les substrats de Si. Il avait observé que la formation de Ni₂Si commence à une température de l'ordre de 250°C par une cinétique contrôlée par la diffusion.

Quand tout le nickel est consommé, la formation de Ni₂Si est suivie par la formation de NiSi à une température proche de celle de la formation de Ni₂Si, où chaque molécule de Ni₂Si donne deux molécules de NiSi. Une haute température proche de 800°C, est nécessaire pour la formation de NiSi₂. Cette phase a une croissance d'une manière épitaxiale sur les substrats de silicium (100), (110) et (111) [34] et par une cinétique contrôlée par la nucléation [39].

I.B.3. Processus de formation

Le processus de formation est séquentiel : lorsque le nickel n'est plus disponible, une nouvelle phase apparaît à l'interface Ni₂Si/Si, c'est Ni Si. Chaque molécule de Ni₂Si donne deux molécules de Ni Si, mais c'est le nickel qui possède la diffusivité la plus grande, le silicium ne diffusant quasiment pas. La représentation de la Figure I. 3 résume la formation séquentielle du NiSi. La phase Ni₂Si est la première phase à se former, cette phase croît jusqu'à ce que tout le métal ou tout le silicium est consommé. Si le silicium est consommé le premier (la partie gauche de figure I.3), les composants riches en métal sont formés. Si le métal est consommé le premier, les composants riches en silicium croissent (partie droite) pour former des composés donnés, deux autres phases sont nées

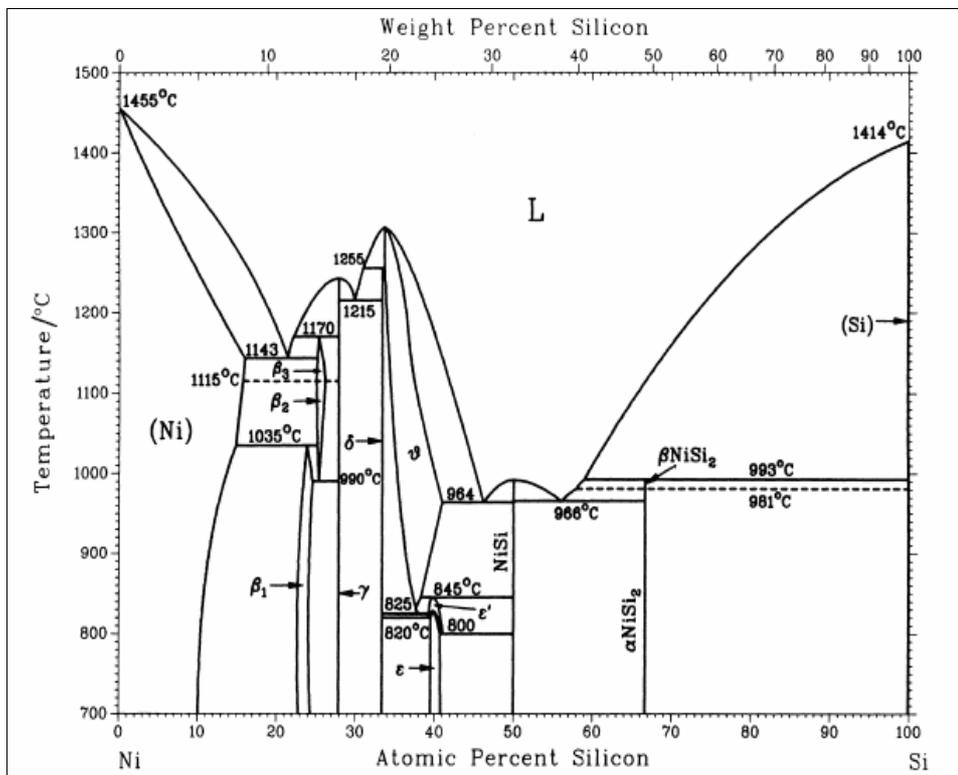


Figure I. 2. Diagramme d'équilibre (Ni/Si)

Phase	Silicium (% at.)
β_1 (Ni_3Si)	22.5 à 25
γ (Ni_5Si_2)	27 à 29
δ (Ni_2Si)	33 à 34
ϵ (Ni_3Si_2)	39 à 41
NiSi	49 à 51

Tableau I. 2. Variation de la stoechiométrie dans les différentes phases de la séquence [33].

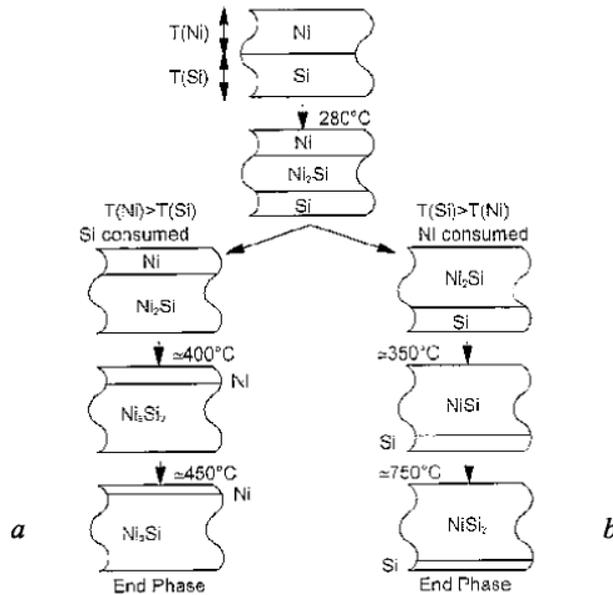


Figure I. 3. Représentation schématique de la séquence de la formation de phases [34].

(a) dans le cas où le silicium est en défaut

(b) dans le cas où le silicium est en excès

I.B.4. Cristallographie des phases

Le composé Ni₂Si a une structure orthorhombique dans le groupe d'espace Pnma. Les paramètres cristallins sont $a=5\text{\AA}$, $b=3.73\text{\AA}$ et $c=7.04\text{\AA}$. Dans la maille élémentaire, il y a quatre motifs qui sont constitués d'un atome de Si et de deux atomes de Ni.

La structure cristallographique de Ni₂Si est plus favorable à la diffusion du nickel que du silicium. En effet, les plus proches voisins pour un atome de Ni sont soit Ni, soit Si, alors qu'un atome de Si n'a que des atomes de Ni comme proches voisins. Ceci signifie qu'une lacune dans le sous-réseau cristallin de Ni permettrait des sauts successifs de Ni alors que ce n'est pas le cas pour le Si, ceci est plus connu sous la règle Cu₃Au ordonné.

La phase NiSi possède une structure orthorhombique de type MnP dans le groupe d'espace Pnma. Les paramètres de maille sont $a=5.23\text{\AA}$, $b=3.25\text{\AA}$ et $c=5.65\text{\AA}$. Ici encore

structure cristalline privilégie la mobilité du nickel par rapport à celle du silicium [36]. Les propriétés des phases sont données dans le tableau I.3 [12].

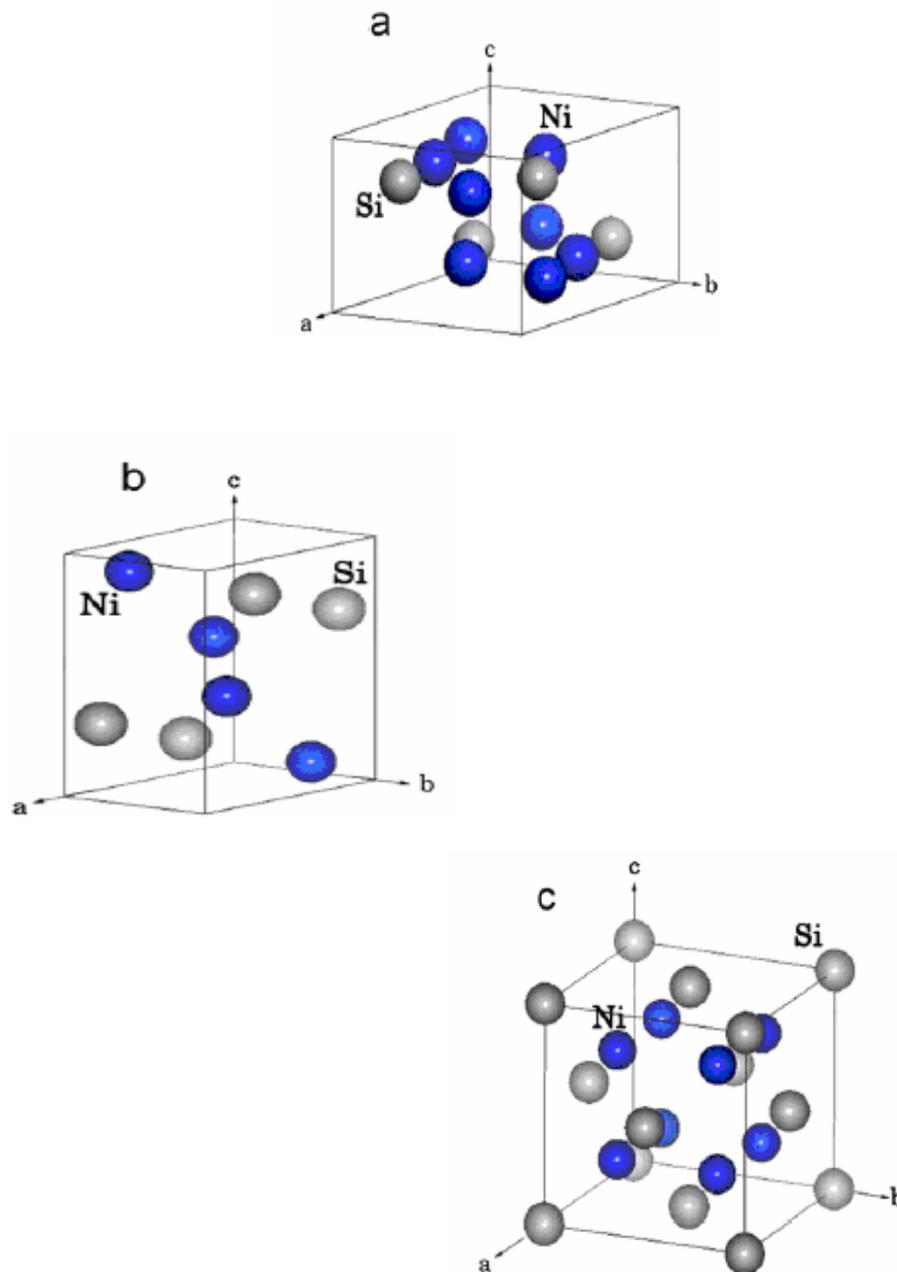


Figure I. 4. Représentation schématique de la structure cristalline de Ni₂Si (type PbCl₂ (a), NiSi (b) et NiSi₂ (c) pour comparaison [35].

Siliciure	Structure cristalline.	Résistivité (μ .ohm.cm). [33]	Température de formation ($^{\circ}$ C) [42]	nm de siliciure final pour nm de Ni [43]
<i>Ni₂Si</i>	Ortho., Co ₂ Si a=4.99 A $^{\circ}$ b=3.72 A $^{\circ}$ c=7.06 A $^{\circ}$ [33]	24 [33]	200-250 [33]	1.52 [41]
<i>NiSi</i>	Ortho., MnP a=5.233 A $^{\circ}$ b=3.258 A $^{\circ}$ c=5.659 A $^{\circ}$ [33]	14-20	350-650	2.34
<i>NiSi₂</i>	Cubiq, CaF ₂ a=5.406 A $^{\circ}$ b=5.406 A $^{\circ}$ c=5.406 A $^{\circ}$ [44]	35-50	700-800	3.63

Tableau I. 3. Propriétés des siliciures de nickel

I.B.5. Avantages du siliciure de nickel

Les avantages du siliciure de nickel peuvent être classés dans les quatre catégories listées ci-dessous :

- ❖ basse température de formation
- ❖ Basse résistivité
- ❖ Consommation réduite de Si.
- ❖ Possibilité de formation d'une phase peu résistive sur SiGe.

Chapitre II
Méthodes d'élaboration et de
caractérisation

Ce chapitre présente la méthode d'élaboration de nos échantillons ainsi que les techniques de caractérisation.

II.A. Elaboration et traitement des échantillons

II.A.1. Introduction

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt. Les méthodes physiques incluent le dépôt à vapeur physique dite « PVD », et les méthodes chimiques incluent le dépôt à vapeur chimique dite « CVD ». Le CVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique, un phénomène de transport [45].

Ces techniques comportent des processus complexes et mettent en présence des produits toxiques et/ou explosifs ; de plus la croissance des films se fait dans une atmosphère réactive qui peut attaquer le substrat ou l'équipement. Dans les techniques PVD, le dépôt est obtenu par condensation d'atomes en phase vapeur. Le ou les éléments métalliques entrant dans la composition du revêtement sont introduit sous forme solide et mis en phase vapeur, dans l'enceinte de dépôt, par un procédé physique : pulvérisation cathodique ou évaporation. Le dépôt en phase vapeur physique (PVD) présente beaucoup d'avantage par rapport au dépôt en phase vapeur chimique (CVD).

Dans notre travail l'élaboration de couches minces de Ni déposées sur le silicium (Si) monocristallin est effectuée par l'évaporation thermique.

II.A.2. Evaporation thermique

II.A.2.1. Le Principe de l'évaporation thermique

La technique d'évaporation thermique est très simple et consiste simplement à chauffer par effet Joule un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur les substrats. La charge du matériau à déposer est placée dans un creuset (en tungstène). Cette technique est applicable notamment pour le dépôt d'aluminium, la température d'évaporation de ce métal étant inférieure à la température

de fusion du creuset (en tungstène). La figure II.1 montre le principe de cette technique ; le bâti est similaire à celui de la technique de dépôt par canon à électrons [46].

L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car elle conduit à l'élaboration de matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression pendant le dépôt est faible.

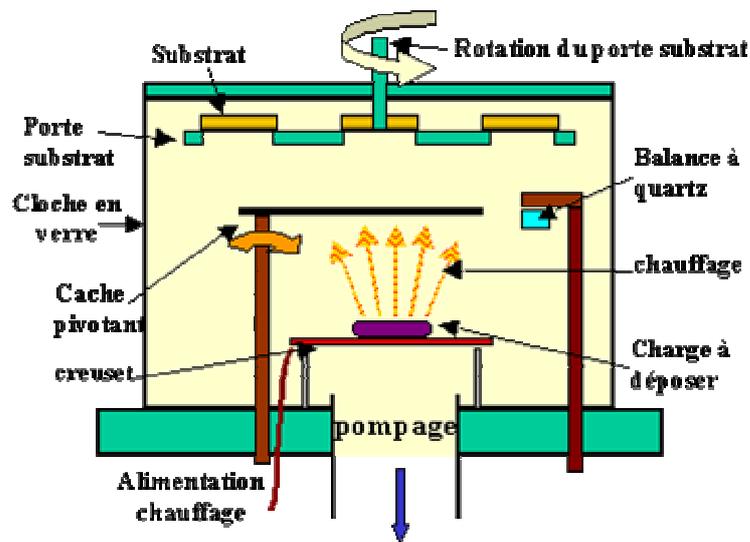


Figure II. 1. Principe de la technique d'évaporation thermique

II.A.2.2. Les techniques de l'évaporation thermique

La procédure de chauffage du matériau à évaporer peut être réalisée de plusieurs façons qui seront choisies en général en fonction de critères de qualité du résultat attendu. Selon le type de matériau à déposer, la source d'évaporation peut être principalement un chauffage par :

1. Effet Joule :

C'est la plus simple à mettre en œuvre, le matériau à évaporer est placé dans un creuset chauffé soit thermiquement soit électriquement. Jusqu'à obtenir la température de sublimation ou d'évaporation (passage par une phase liquide) du matériau. La phase vapeur se condense ensuite sur le substrat placé en regard.

L'élément chauffant peut être un filament, une nacelle ou un creuset plus ou moins compliqué. L'effet Joule reste économique à condition de ne pas chauffer au-delà de 900 à 1000°C, cas du zinc ; le niveau de vide est de préférence secondaire ($< 10^{-3}$ mbar) et le creuset peut être proche du substrat, limitant ainsi les pertes [47].

2. Bombardement électronique :

Un filament de tungstène chauffé à haute température émet des électrons qui sont accélérés par un champ électrique et focalisés par un champ magnétique. Ils vont aller bombarder le matériau à déposer, placé dans un creuset provoquant ainsi l'échauffement du matériau.

3. Evaporation assistée par faisceau d'ions (I.B.A.D.) :

L'évaporation assistée par faisceau d'ions est une technique permettant d'améliorer la qualité des dépôts obtenus par simple évaporation. Un canon à ions, servant d'assistance, envoie un faisceau d'ions qui bombarde le film en cours de croissance.

II.A.2.3. Avantages de l'évaporation thermique

- Vitesse de dépôt élevée (de 1 nm/min à 10 μ m/min).
- Méthode simple d'utilisation.
- Haute pureté des matériaux.
- Adaptée aux applications électriques et optiques.

II.A.3. Procédés d'élaboration des films minces de siliciures de nickel

II.A.3.1. Nettoyages des substrats

Des plaquettes de silicium de type (p), de 300 μm , de différentes orientations [100], [110] et [111] sont utilisées comme substrat.

Un nettoyage chimique est exécuté avant l'introduction de l'échantillon dans le système à vide. Le traitement de nettoyage chimique consiste à faire tremper l'échantillon dans différents solvants organiques à l'intérieur d'un bain pour une période approximative de 5 minutes.

Le premier solvant utilisé est le méthanol et le second, l'acétone. Le méthanol est utilisé, en premier lieu, pendant 5 min pour déloger les graisses et éliminer, de l'échantillon, les poussières microscopiques déposées lors des manipulations et du séjour en atmosphère. Ce solvant permet d'éliminer la majeure partie des contaminations organiques, puis l'acétone est utilisée, tout comme le méthanol, pour une durée de 5mn pour déloger les graisses indésirables.

A chaque changement de bain de solvant, un rinçage à l'eau désionisée est effectué. A la suite de ces deux traitements, l'échantillon est manipulé à l'aide de pince préalablement nettoyée afin d'éviter toute contamination.

Pour avoir une surface parfaitement propre, les substrats de silicium devraient être immergés dans un bain d'acide fluorhydrique pour 15 secondes pour éliminer l'oxyde natif de surface puis rincés dans de l'eau désionisé avant d'être séchés finalement.

II.A.3.2. Dépôt de couches minces de nickel sur du silicium

Les couches de Ni/Si ont été préparées par évaporation thermique. Du nickel en poudre de pureté 99,99%, déposé dans un creuset de tungstène chauffé par effet joule, a été utilisé pour préparer les couches de Ni sur Si. L'enceinte d'évaporation est mise sous vide secondaire de l'ordre de 2×10^{-7} mbar. Le système de pompage est constitué d'une pompe à palettes (pompe primaire) et une pompe à diffusion de huile (pompe secondaire). Les différents dépôts de Ni/Si ont été réalisés avec une vitesse de 5Å/s.

II.A.3.3. Traitements thermiques

A fin de promouvoir l'interdiffusion et la réaction entre le nickel et le silicium à l'interface, nos échantillons Ni / Si ont été traités thermiquement. Le recuit a été effectué dans un four classique avec chauffage par l'effet joule (le four utilisé est schématisé dans la figure II. 2). Le principe est de chauffer l'échantillon dans une enceinte de quartz entourée par une résistance chauffante, et reliée à un système de pompage (primaire et secondaire), permettant d'atteindre un vide de $\sim 10^{-7}$ torr. Un flux de gaze peut circuler à l'intérieure du four. Les échantillons sont recuits à des températures et durées différentes selon les conditions :

Recuit à 350°C et 500°C pour 20 minutes, et un temps de 5 min pour les échantillons recuit à 750°C. Les mêmes conditions pour les trois orientations (100), (110) et (111).

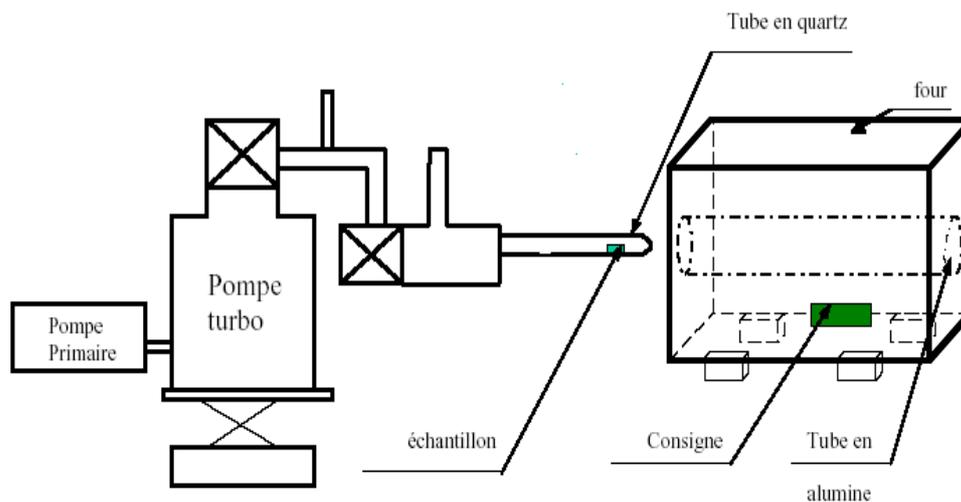


Figure II. 2. Montage expérimental du système de recuit utilisé.

II-B- Techniques de caractérisation

Pour déterminer la structure, les différentes phases formées et la variation morphologique des microstructures au cours des traitements thermiques, nous avons employé les techniques de caractérisation suivantes :

- La diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale ;
- La spectroscopie d'ions rétrodiffusés (RBS) pour l'analyse de la composition ;
- La microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'observation de la microstructure ;

II.B.1. Diffraction des rayons X

II.B.1.1. Introduction

La diffraction des rayons X est l'une des méthodes les plus utilisées dans la caractérisation des matériaux. Elle permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par des rayons X permet de connaître sa nature cristallographique [48]. Par ailleurs, elle permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation. Elle se décline sous différents principes et techniques.

II.B.1.2. le principe de fonctionnement

La technique est basée sur la diffraction d'un faisceau de rayons X monochromatique de manière constructive par les plans réticulaires d'un matériau cristallin. La condition d'interférence constructive est donnée par la loi de Bragg:

Pour une série de plans réticulaires parallèle équidistante de distance interréticulaire d_{hkl} dont les indices de Miller (hkl). Un faisceau parallèle et monochromatique de rayons X frappe les plans selon un angle d'incidence θ_{hkl} . Chaque plan réfléchissant seulement une petite fraction du rayonnement. La différence de marche entre les rayons réfléchis par deux plans consécutifs est : $2d \sin\theta$ (figure II.3). D'après la loi de Bragg :

« Une interférence constructive entre ces rayons réfléchis apparaît quand la différence de marche est un multiple entier de la longueur d'onde λ ». L'équation de Bragg peut s'écrire simplement sous la forme :

$$2d_{hkl} \cdot \sin(\theta_{hkl}) = n \cdot \lambda \dots\dots\dots(\text{II.1})$$

Où:

d : distance interatomique

λ : longueur d'onde des rayons X

θ : angle d'incidence

n : ordre de la réflexion (n étant entier)

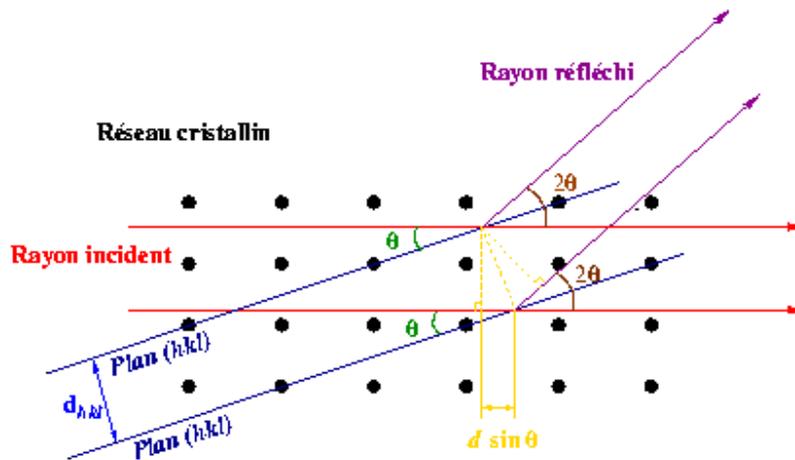


Figure II. 3. Diffraction des rayons X.

II.B.1. 3. La méthode des poudres

La méthode des poudres consiste à bombarder l'échantillon avec un faisceau monochromatique de rayons X puis d'enregistrer l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau. La courbe obtenue est appelée le diffractogramme (diagramme de diffraction).

L'échantillon utilisé est une poudre cristallisée très finement broyée contient un très grand nombre de minocristaux orientés aléatoirement les uns par rapport aux autres. La taille des monocristaux est de l'ordre de 0.01 μm à 0.001 μm .

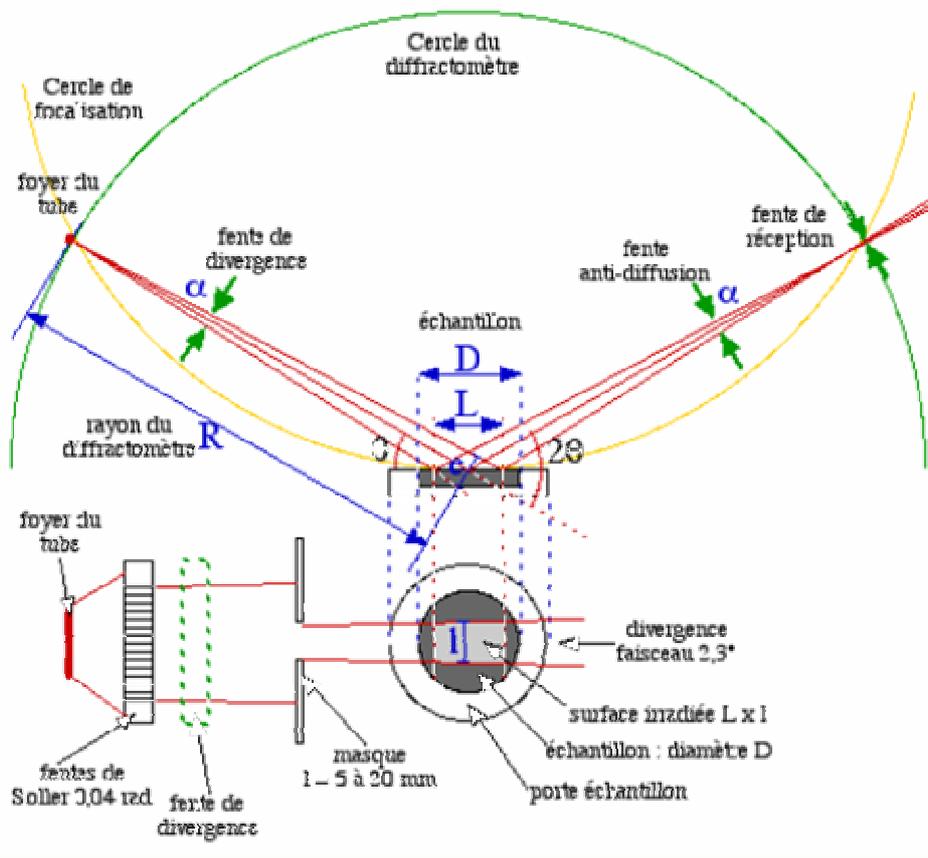


Figure 28. Schéma de principe du diffractomètre.

Figure II. 4. Appareillage de la méthode des poudres.

II.B.1.4. Technique de mesure

Les diffractomètres actuels utilisent le montage de Bragg-Brentano. Le faisceau des rayons X émis par le tube est limité par une fente de divergence afin de contrôler la surface irradiée de l'échantillon situé au centre du goniomètre. Le faisceau est focalisé par une fente réceptrice placée devant le détecteur qui enregistre l'intensité. L'anode du tube à rayons X, les cristallites de l'échantillon participant à la diffraction et la fente du détecteur se trouvent sur le cercle de focalisation. Le détecteur effectue une rotation 2θ tandis que celle de l'échantillon est θ . Les rayons X collectés par le détecteur sont convertis en impulsions électriques qui permettent de tracer les diagrammes de l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle de diffraction $I=f(2\theta)$ qui sont la base de l'analyse.

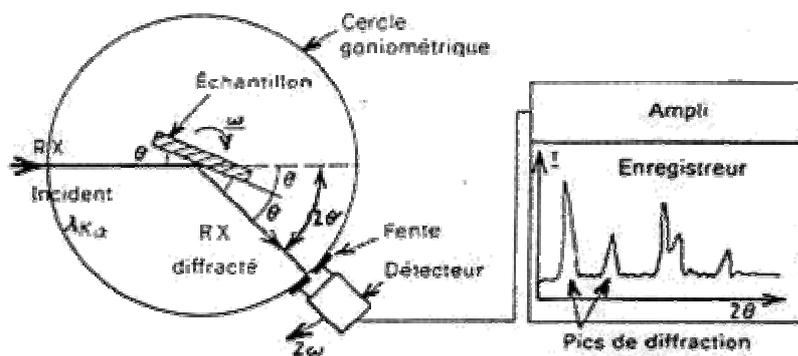


Figure II. 5. Schéma d'un diffractomètre à compteur

II.B.1.5. Identification des phases

L'identification des phases s'effectue par analyse du spectre puis par comparaison avec la base de données "Fiches ASTM". Ces fiches sont des références réalisées sur des matériaux connus et bien définis. Elles donnent pour une phase cristalline connue les indices des plans (hkl) diffractants, les positions angulaires des raies de diffraction ou la distance interréticulaire et leur intensité.

Celref :

Celref est un logiciel qui permet d'affiner les paramètres de maille d'un composé à partir de l'enregistrement de son spectre de poudre. Le programme permet de choisir graphiquement ou automatiquement les raies et les indices de Miller correspondants. Les positions des raies peuvent être déterminées par le programme ou bien acquises à partir de fichiers provenant d'autres logiciels. Les raies observées sont figurées sur un diagramme de barres verticales, auquel on peut juxtaposer le diagramme observé. L'utilisateur peut ainsi choisir les raies sur lesquelles va s'effectuer l'affinement. Si le diagramme observé provient d'un mélange de phases ou bien si certains groupes de raies sont difficiles à indexer, l'affinement pourra s'opérer au départ sur des raies non ambiguës. Puis après affinement et simulation du programme recalculé, l'utilisateur choisira d'autres raies pour lesquelles l'ambiguïté est levée et relancera l'affinement. De proche en proche, l'affinement converge sans risque d'erreur d'indexation.

II.B.1.6. Conditions opératoires

Dans notre étude, on utilise un diffractomètre à poudre de marque D8-Advance de Bruker-AXS opérant en géométrie Bragg-Brentano. les conditions utilisées pour l'enregistrement et les caractéristiques de l'appareil sont :

- la source X des rayons produits par une anticathode de cuivre est alimentée par un générateur fonctionnant sous 40KV et 40 mA
- la radiation $\text{Cu}_{k\alpha}$ ($\lambda = 1,54056\text{\AA}$) utilisée est séparée au moyen d'un monochromateur de graphite
- l'échantillon plan est placé au centre d'un goniomètre de configuration ($\theta - 2\theta$)
- l'échantillon tourne pas à pas, à une vitesse proche de 2° en 1minute sur une domaine angulaire 2θ compris entre 20 et 120 pendant une heure

Ce mode permet d'obtenir les raies de diffraction des grains dont les plans sont parallèles à la surface de l'échantillon.

II.B.2. Spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford

II.B.2.1. Introduction

La spectrométrie de rétrodiffusion de rutherford (RBS) est une technique d'analyse qui utilise la diffusion élastique de particules chargées. La caractéristique principale de cette méthode est le fait qu'elle soit non destructive et permet une analyse aussi bien qualitative que quantitative [49,50]. Son succès réside dans le grand nombre de ses applications dans l'analyse de surfaces et interface. Cette méthode peut être étendue à une analyse en profondeur permettant la détermination de profils de concentration [51].

La technique RBS consiste à bombarder la cible "le matériau à analyser " par un faisceau d'ions légers (habituellement He) très énergétique (figure II.6). L'analyse en énergie des particules rétrodiffusées élastiquement par les atomes constituant la cible va permettre d'identifier la masse M_2 des atomes de la cible, leur position en profondeur ainsi que leur concentration [52].

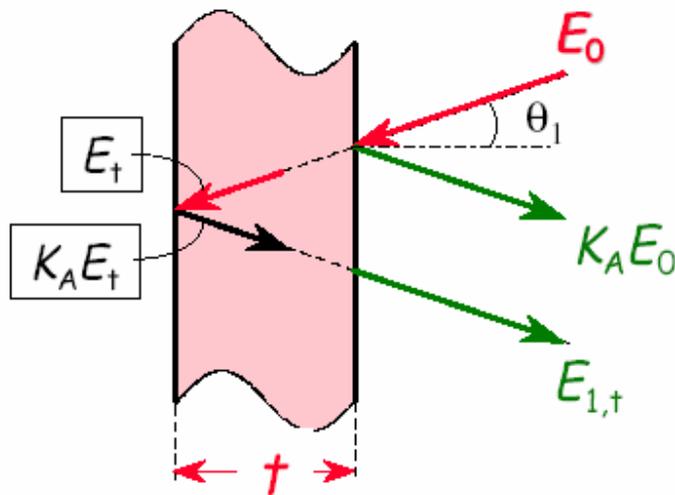


Figure II. 6. Principe de l'analyse RBS avec trajectoire et énergie des particules rétrodiffusées.

II.B.2.2. Dispositif expérimental

L'ensemble des équipements de ce dispositif peut être regroupé en trois grandes parties: L'accélérateur qui produit le faisceau d'ions énergétiques (de 400 KeV à quelques MeV), la chambre de détection dans laquelle les échantillons sont placés sur un porte cible mobile, et le détecteur qui est apte à être positionné pour différents angles de détection [53].

L'ensemble électronique de mise en forme et de traitement de signal comprend une chaîne d'amplification à bas bruit de fond, et un analyseur multicanaux couplé à un micro-ordinateur.

L'ensemble est schématisé sur la figure II.7.

Figure II. 7. Schéma d'un montage général de RBS

Les ions énergétiques sortent de l'accélérateur, puis sont dirigés grâce à un déflecteur magnétique dans une ligne en aval. Cette dernière, munie de collimateurs, permet de choisir une taille de faisceau, classiquement de l'ordre du millimètre, et de conduire les ions dans la chambre RBS. Celle-ci contient la cible, montée sur un goniomètre 3D servant à contrôler son orientation, sur laquelle les ions vont venir frapper.

Un détecteur permet de collecter les ions rétrodiffusés, et de compter ces derniers en fonction de leur énergie. Ce signal sera alors amplifié puis envoyé vers un ordinateur d'acquisition de données [53].

II.B.2.3. principe de la méthode

Cette méthode d'analyse repose sur trois éléments essentiels :

a. Facteur cinématique:

La technique RBS est basée sur le modèle de collision élastique entre une particule incidente (**a**) et un noyau cible (**A**). On considère que le noyau A est au repos et que la particule incidente s'approche du noyau avec une vitesse constante et une énergie E_0 . Le schéma de la collision est illustré à la figure II.8.

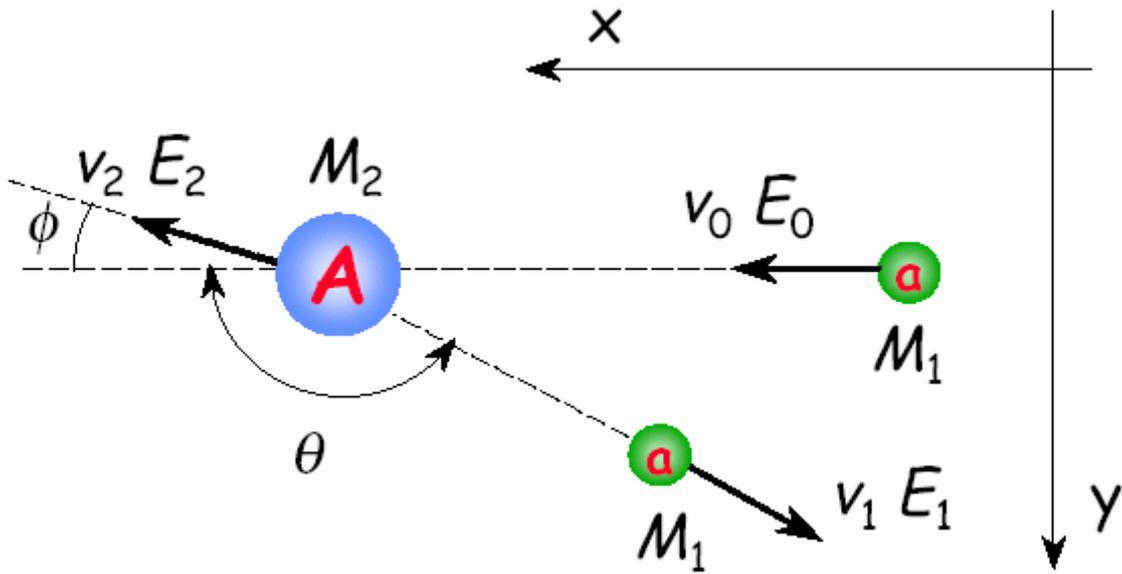


Figure II. 8. Diffusion élastique de particules chargées incidentes (a) suite a une interaction coulombienne avec un noyau cible (A).

Deux conditions sont nécessaires pour que l'interaction entre les deux atomes soit décrite par une collision élastique simple de deux particules isolées :

- L'énergie de la particule incidente doit être plus grande que l'énergie de liaison de la cible.
- Il faut s'assurer de l'absence de réactions nucléaires ainsi que des résonances qui fixent une limite supérieure à l'énergie des particules incidentes.

Comme il s'agit d'une collision élastique supposée non influencée par les forces extérieures, il y a la conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement. Le facteur cinématique K est défini comme le rapport entre l'énergie E de la particule incidente après la collision et son énergie initiale E_0 . Il est donné par la relation (II.2).

$$\mathbf{K} = \frac{E_1}{E_2} = \left(\frac{V_1}{V_0} \right)^2 = \left[\frac{\left(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta \right)^{\frac{1}{2}} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2 \dots\dots\dots (\text{II.2})$$

A partir de cette expression, on remarque que l'énergie après diffusion ne dépend que des masses (M_1 , et M_2) (projectile et cible) et de l'angle de diffusion θ .

Donc, pour déterminer la masse (M_2) « cible », c'est-à-dire la nature de la cible, il suffit de connaître (E_1) et (θ) [54].

b. Section efficace de diffusion :

La section efficace de diffusion coulombienne sert à déterminer (pour une analyse quantitative) le nombre d'atomes cibles par unité de surface à partir de la mesure du nombre de particules diffusées dans un angle solide ($d\Omega$) à l'angle moyen θ par rapport à la direction incidente (Figure .II.9). Elle est donnée par l'expression (II.3).

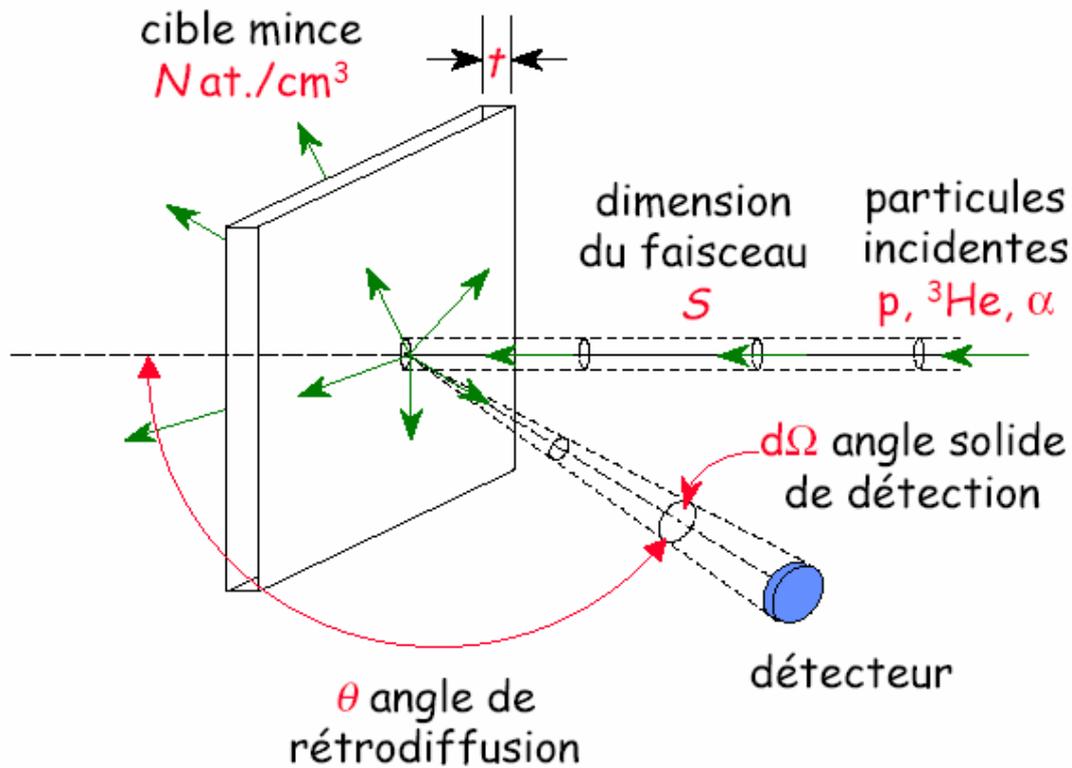


Figure II.9. Section efficace différentielle.

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \left[\left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right) \right]^2 \times \frac{4 \left[1 - \left(\left(\frac{M_1}{M_2} \right) \sin \theta \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} + \cos \theta}{\sin^4 \left[1 - \left(\left(\frac{M_1}{M_2} \right) \sin \theta \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \dots \dots \dots (II.3)$$

Où

Z_1, Z_2 : les nombres atomiques des atomes incidents et cibles.

E_0 : l'énergie des ions incidents.

e : la charge électronique.

Dans le modèle de Rutherford ne tenant pas compte de recul du noyau et par rapport au système du laboratoire, la section efficace différentielle de diffusion est:

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right]^2 \times \frac{1}{\text{Sin}^4\left(\frac{\theta}{2}\right)} \dots\dots\dots(\text{II.4})$$

Et pour des valeurs de $M_1 \ll M_2$, cette expression peut être écrite sous forme d'un développement limite comme:

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right]^2 \times \left[\text{Sin}^{-4}\left(\frac{\theta}{2}\right) - 2\left(\frac{M_1}{M_2}\right)^2 + \dots \right] \dots\dots\dots (\text{II.5})$$

Dans notre travail, l'utilisation de cette expression peut être limitée au premier terme.

Dans le système MKSA, le facteur $(Z_1 Z_2 e^2 / 4E)^2$ devient $(Z_1 Z_2 e^2 / 16\pi\epsilon_0 E)^2$ et la section efficace, pour $M_1 \ll M_2$, devient

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = 1.296 \left[\frac{Z_1 Z_2}{E_0} \right]^2 \times \left[\text{Sin}^{-4}\left(\frac{\theta}{2}\right) - 2\left(\frac{M_1}{M_2}\right)^2 \right] \times 10^{-31} [m^2/Sr] \dots\dots\dots (\text{II.6})$$

Le nombre de particules détectées (A) à un angle (θ) pour une incidence normale à une surface uniforme est :

$$A = \sigma \cdot \Omega \cdot Q \cdot N \cdot t \dots\dots\dots(\text{II.7})$$

Où :

Q : le nombre des particules incidentes

N : le nombre d'atomes/cm³ (ou la densité atomique de la cible)

t : l'épaisseur du film

Ceci implique que la connaissance de (σ) et (Ω) permet de déterminer le nombre d'atomes cibles, ou les concentrations atomiques (Nt) des constituants de l'échantillon, par un simple comptage de particules rétrodiffusées.

c. Perte d'énergie «Analyse en profondeur»

Au cours de l'analyse par rétrodiffusion, on peut déterminer les constituants de la cible et également leur répartition en profondeur dans l'échantillon.

L'ion rétrodiffusé à la surface de la couche possède une énergie $E_1 = k E_0$, le spectre RBS donne pour chaque élément un pic caractérisé par une perte d'énergie ΔE . Cette perte d'énergie est donnée par la relation.....

$$\Delta E = k \cdot E_0 - E_2 = [\varepsilon] \cdot N \cdot x \dots\dots\dots (II.8)$$

Où :

N est le nombre d'atome par unité de surface ;

[ε] est le facteur de section efficace d'arrêt, représentant les pertes d'énergie sur l'ensemble du trajet aller et retour dans la cible.

L'énergie E_1 des ions rétrodiffusés à la surface sur un atome de masse donnée est plus élevée que l'énergie E_2 (E_2 est l'énergie de l'ion rétrodiffusé après avoir parcouru l'épaisseur x) des ions rétrodiffusés sur un atome cible de cette même masse à une profondeur x de l'échantillon car une particule chargée de quelque Mev perd son énergie graduellement avec la profondeur au sein d'un matériau jusqu'à éventuellement son arrêt complet.

II.B.2.4. Simulation des spectres RBS

On peut décrire un spectre RBS simple d'une manière qualitative à partir de la largeur et la hauteur des pics constituant ce spectre, ce qui conduit directement aux masses surfaciques et aux concentrations atomiques.

Alors que dans le cas des spectres complexes, on utilise des méthodes arithmétiques permettant d'établir un spectre théorique coïncidant avec le spectre expérimental et, par conséquent correspondant aux constituants de l'échantillon.

Pour déterminer le spectre théorique, on utilise l'algorithme de simulation inclus dans le programme «RUMP», développé à l'université Cornell (New York) [55]. Cet algorithme se base sur les critères suivants:

- On suppose que l'échantillon est constitué de plusieurs couches, et chaque couche se subdivise en un nombre appréciable de sous-couches, de composition constante, qui présentent une fonction de perte d'énergie bien définie.
- Le facteur cinématique (K) et le facteur de perte d'énergie (S) permettent de connaître l'intervalle énergétique dans lequel se trouve la crête de l'élément.

Le spectre simulé s'obtient par superposition des contributions de chaque élément dans chaque sous-couche. La qualité de la simulation dépend principalement de l'évaluation de la perte d'énergie dans une sous-couche et de l'interpolation finale du spectre.

La perte d'énergie est calculée par un développement de Taylor limité au troisième ordre, en appliquant la loi de Bragg d'additivité de sections efficaces de freinage pour un milieu composé.

Le spectre final est obtenu par superposition des différentes contributions.

II.B.2.5. Quelques limitations

1. L'empilement

Lorsque plusieurs particules arrivent à des instants très proches au détecteur, elles peuvent être comptées comme une seule particule d'énergie égale à la somme des énergies individuelles. Cela se traduit sur les spectres RBS, dans les hautes énergies, par une queue devant le front de l'espèce atomique la plus lourde. Ce phénomène est d'autant plus important que le nombre de particules arrivant au détecteur est grand. On y remédie en diminuant l'intensité du faisceau [53].

2. La résolution

La résolution de la RBS est essentiellement déterminée par le système d'acquisition (détecteur + chaîne d'amplification). Lorsque le détecteur est bombardé par des particules monocinétiques, la réponse de la chaîne d'acquisition est une gaussienne centrée sur l'énergie des particules.

Le spectre RBS expérimental est la convolution du spectre théorique avec cette résolution machine. C'est ce qui explique que les couches minces ne soient pas des pics mais des gaussiennes et que les fronts des marches ne soient pas parfaitement verticaux. La résolution est la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la gaussienne. Les pertes d'énergie des

particules lors des collisions inélastiques avec les nuages électroniques sont sujettes à des fluctuations statistiques. Toutes les particules ne perdent pas exactement la même énergie pour une même profondeur de traversée dans le cristal. Ce phénomène, appelé straggling, place une limite à la résolution en énergie. Toutefois, pour les particules $^4\text{He}^+$ de 2 MeV, son effet est limité et reste négligeable pour des profondeurs inférieures à environ 200 nm [56].

3. La rugosité

Le spectre RBS d'un échantillon rugueux peut dévier de celui attendu quand on suppose que la surface est, de façon générale, que toutes les interfaces sont planes. En particulier l'analyse d'une surface recouverte de cristallites de différentes épaisseurs peut conduire à des artefacts de profils de diffusion [57]. Il est évident que de tels effets sont à éviter quand on cherche justement à mesurer des profils de diffusion. Ainsi nous avons pris le soin de contrôler la morphologie de surface de nos échantillons avant de les analyser.

4. La canalisation

Lorsqu'un cristal est analysé en RBS, les particules peuvent être canalisées le long de colonnes ou de plans de faible densité de la structure, par exemple ses directions principales. Cela conduit à un sous comptage, qui peut aller jusqu'à une extinction très poussée. La défocalisation des particules par collisions inélastiques avec les nuages électroniques conduit à la décanalisation. La canalisation est donc variable et s'atténue avec la profondeur. Aussi toutes les espèces atomiques, ou plutôt tous les sous réseaux des différentes espèces atomiques, ne canalisent pas les particules de la même façon.

Les effets de la canalisation sont multiples et, dans le cas d'une mesure de profils de diffusion, peuvent conduire à une sur- comme une sous-estimation du coefficient de diffusion. La canalisation n'est toutefois pas qu'un inconvénient. Elle renseigne sur la structure du solide.

II.B.2.6. Les conditions d'utilisation

Nous avons réalisé les analyses RBS avec l'accélérateur Van de Graaff. Nous avons travaillé exclusivement avec un faisceau d'hélions He^+ accélérés à 2 MeV. Le diamètre du faisceau était suffisamment petit (environ 0.5 mm) pour que toutes les particules incidentes soient ciblées sur la surface des échantillons (et non pas à côté...).

Le courant était de l'ordre de 20 nA, avec des doses de 2,4 à 5 μC (le plus souvent 5 μC), de sorte que l'acquisition de spectres faiblement bruités se fasse en quelques minutes. Les particules α ont été récoltées par un détecteur à barrière de silicium placé à un angle de rétrodiffusion de 160° . La résolution globale du système d'acquisition était typiquement de 30 keV (FWHM),

II.B.3. Microscopie électronique à balayage

II.B.3.1. Introduction

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou « Scanning Electron Microscopy » est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ [58].

Elle utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon : émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X et parfois celle de photons proches du visible. Chacune de ces interactions est souvent significative de la topographie et/ou de la composition de la surface.

La figure ci-dessous illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.

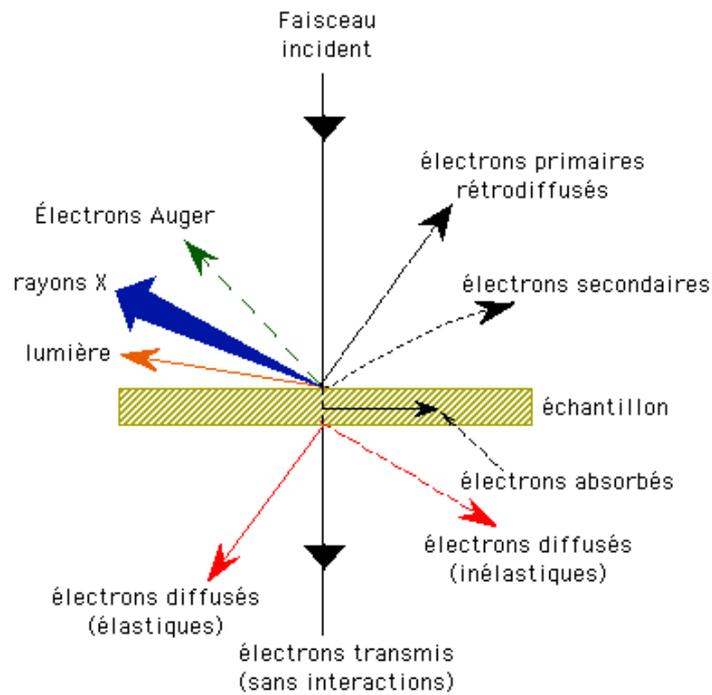


Figure II. 10. Ensemble des radiations émises lors de l'interaction e^- matière [59].

II.B.3.2. Principe de fonctionnement

Un microscope électronique à balayage se compose de:

- Une colonne optique électronique montée sur la chambre échantillon
- Un circuit de pompage pour l'obtention d'un vide secondaire
- Des détecteurs permettant de capter les différents signaux émis par l'échantillon
- Un écran vidéo pour l'observation des images
- Une électronique pour gérer l'ensemble des fonctions

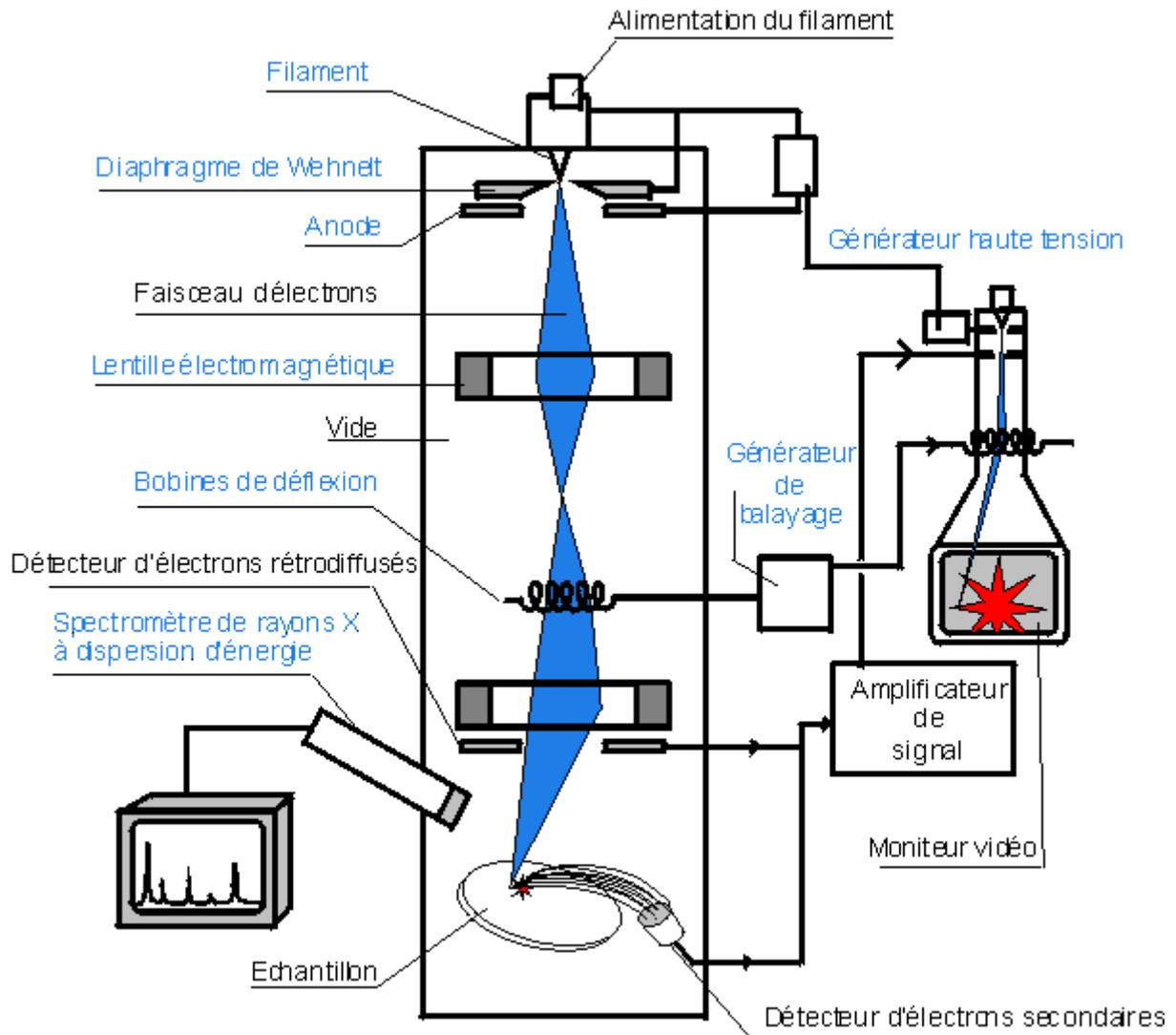


Figure II. 11. Schéma du microscope électronique à balayage

Le canon produit un faisceau d'électrons grâce à un filament de tungstène chauffé par un courant. Ce faisceau est accéléré par la haute tension (jusqu'à 30 KV) créée entre le filament et l'anode. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon par une série de 3 lentilles électromagnétiques en une sonde de moins de 4 nm. Le faisceau en touchant la surface de l'échantillon produit des interactions dont les suivantes:

- des électrons secondaires,
- des électrons rétrodiffusés,
- des rayons X...

Ces interactions pourront être collectées par un détecteur adéquat pour être ensuite converties en un signal électrique.

Par un système de bobines de déflexions semblable à celui d'une télévision le faisceau peut être guidé de façon à balayer la surface de l'échantillon selon une trame rectangulaire. Le moniteur permettant l'observation est lui même balayé en synchronisation avec le faisceau d'électrons de la colonne. Le signal recueilli par le détecteur est utilisé pour moduler la brillance du moniteur permettant l'observation.

II.B.3.3. Condition de travail

Le microscope électronique à balayage utilisé dans cette étude est un appareil de marque PHILIPS XL 30 équipé d'un spectromètre dispersif en énergie, utilise un faisceau primaire très fin émis par un canon thermoélectronique à filament de tungstène. La tension d'accélération est fixée à 20 KV.

Chapitre III
Résultats et interprétations

III.1. Introduction

Ce chapitre consiste à étudier les cinétiques de formation et de croissance de siliciures de nickel élaborés par évaporation thermique sur un substrat de Silicium de différentes orientations (100), (110) et (111) dans l'intervalle de température 350-750°C. Nous insistons sur l'effet de la température de recuit sur la réaction entre le nickel et le silicium. Trois séries d'échantillons, série1- Ni/Si (110) ; série2- Ni/Si (100) ; série3- Ni/Si (111), seront considérées et investiguées par diffraction de rayons X, rétrodiffusion de Rutherford et par microscopie électronique à balayage.

III.2. Analyse par DRX

L'application la plus importante en diffractométrie des poudres est sans conteste l'identification des phases présentes dans un échantillon. Chaque substance ou phase peut être identifiée par son empreinte caractéristique.

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

III.2.1. Analyse des échantillons de la première série

Les figures suivantes représentent les spectres de diffraction X correspondant aux échantillons Ni /Si (110) recuits à différentes températures.

La caractérisation à l'aide de la diffraction des rayons X de l'échantillon sans recuit montre qu'il ne se forme aucune phase entre le Nickel et le Silicium et que seuls les pics de diffraction des éléments purs Ni et Si sont présents sur le diffractogramme (figure III1). En effet, pour le silicium seul le pic (220) est visible sur le spectre de DRX, ce qui correspond bien à l'orientation [110] du silicium monocristallin. Pour le nickel, un seul pic aussi y figure, il s'agit du pic (111) qui correspond à la raie la plus intense d'après la fiche ASTM de Ni.

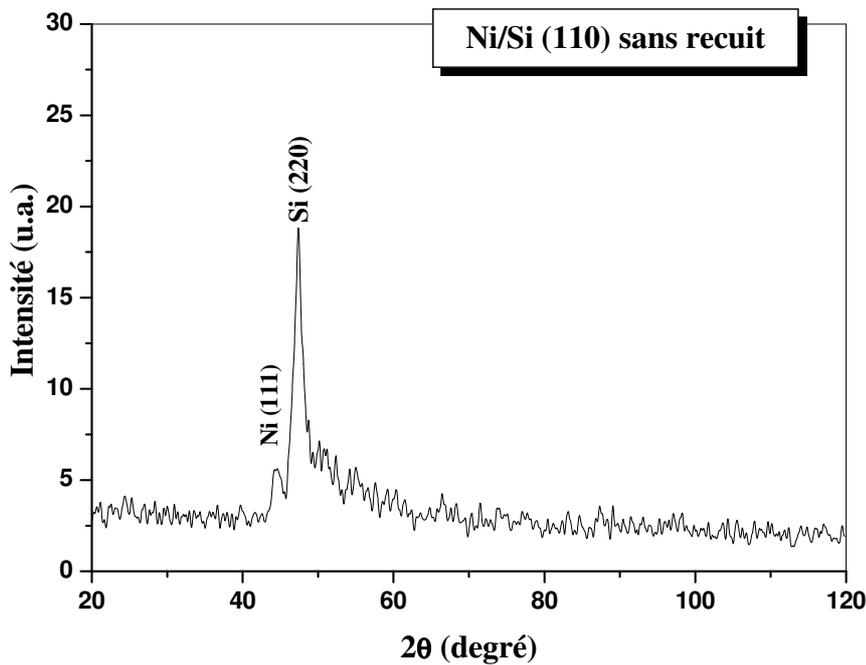


Figure III.1. Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon Ni/Si (110) non recuit.

Le recuit à la température 350°C pendant 20 minutes, engendre un changement appréciable : des pics supplémentaires apparaissent sur le diffractogramme (figure III.2). Ces pics sont identifiés en utilisant les fiches ASTM (JCPDS, 1998). Il ressort la formation de deux phases : La phase Ni_2Si dont les pics (022), (321) et (203) sont positionnés aux angles $2\theta = 31.68^\circ$; 42.39° ; 45.89° respectivement, et la phase NiSi dont les raies (101), (111), (201) et (103) sont positionnées aux angles $2\theta = 23.64^\circ$; 36.21° ; 37.85° ; 51.36° respectivement. On remarque aussi que le pic positionné à $2\theta = 44.65^\circ$ est la somme de deux pics [(321) pour Ni_2Si et (111) pour Ni], ce qui signifie que la couche de Ni déposée n'est pas encore consommée totalement à cette température de recuit.

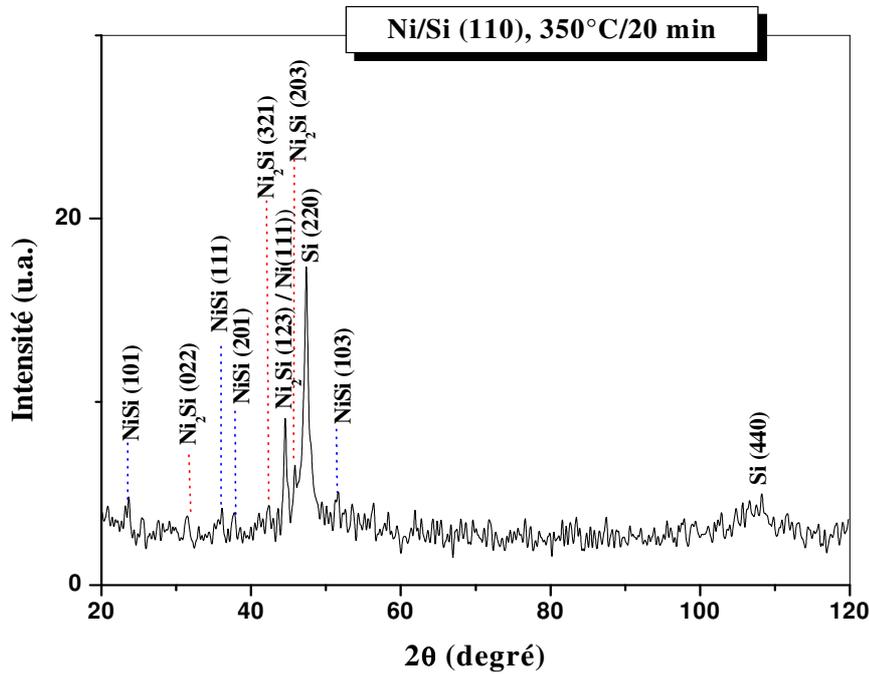


Figure III.2. Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon Ni/Si (110) recuit à 350°C pendant 20 minutes.

Le spectre de diffraction X correspondant à l'échantillon Ni/Si (110) recuit à 500°C pendant 20 minutes (figure.III.3) montre la présence seulement des raies relatives aux deux composés Ni_2Si et $NiSi$. D'après ce spectre, les deux siliciures sont polycristallins avec prédominance de $NiSi$; le pic lié à Ni ayant disparu. Il semble qu'à cette température, les conditions thermodynamiques et cinétiques sont favorables pour la compétition de la formation des deux siliciures et de la transformation de Ni_2Si en $NiSi$. La transformation de Ni_2Si et la formation de $NiSi$ se font, probablement, par la réaction de diffusion suivante :

$$Ni_2Si + Si \rightarrow 2NiSi$$

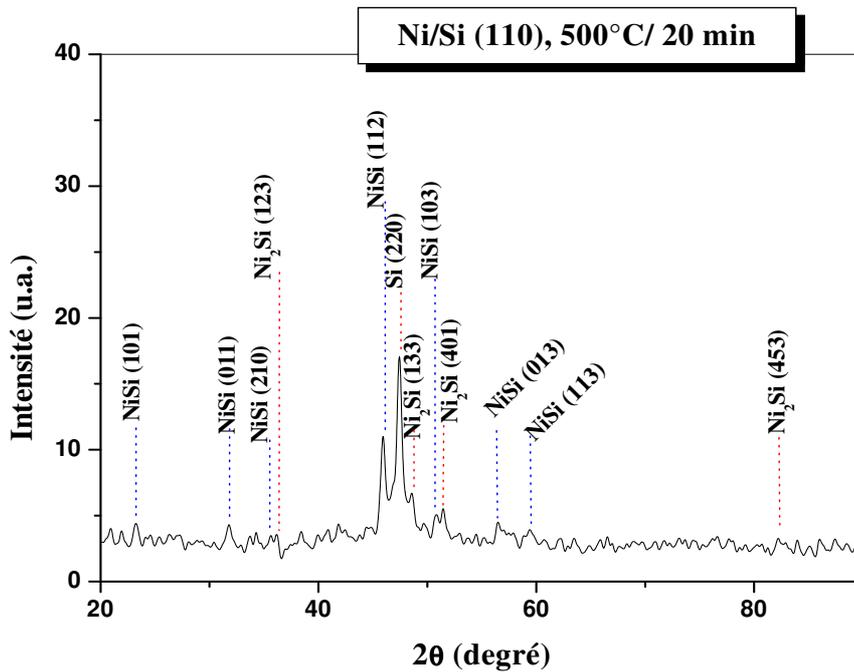


Figure III.3. Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon Ni/Si (110) recuit à 500°C pendant 20 minutes.

En augmentant la température de recuit à 750°C et pour une durée de 5 minutes, on enregistre un spectre de diffraction X tout à fait différent des premiers (figure III.4). En effet, ce diffractogramme exhibe, en plus des pics de silicium (220) et (440), les raies (011), (210), (112), (110) et (123) de la phase NiSi, présentant une structure polycristalline désorientée, et un autre pic positionné à $2\theta = 47.41^\circ$. Ce dernier, assigné à la réflexion (220) du disiliciure NiSi₂, montre la croissance épitaxiale de cette phase sur le substrat de Si (110) monocristallin. Le composé NiSi₂ semble croître suite à la consommation de NiSi dans une réaction avec le silicium, limitée par la nucléation comme suit : $NiSi + Si \rightarrow NiSi_2$.

La figure III.5 illustre des spectres de diffraction X des échantillons Ni/Si (100) et montrent l'évolution microstructurale se produisant dans ces échantillons suite au recuit thermique.

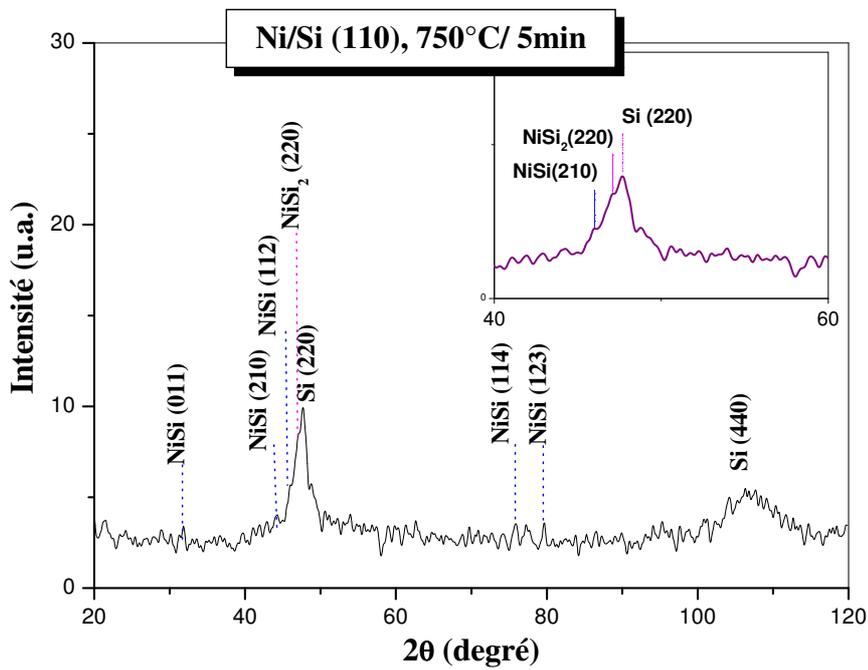


Figure III.4. Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon Ni/Si (110) recuit à 750°C pendant 5 minutes.

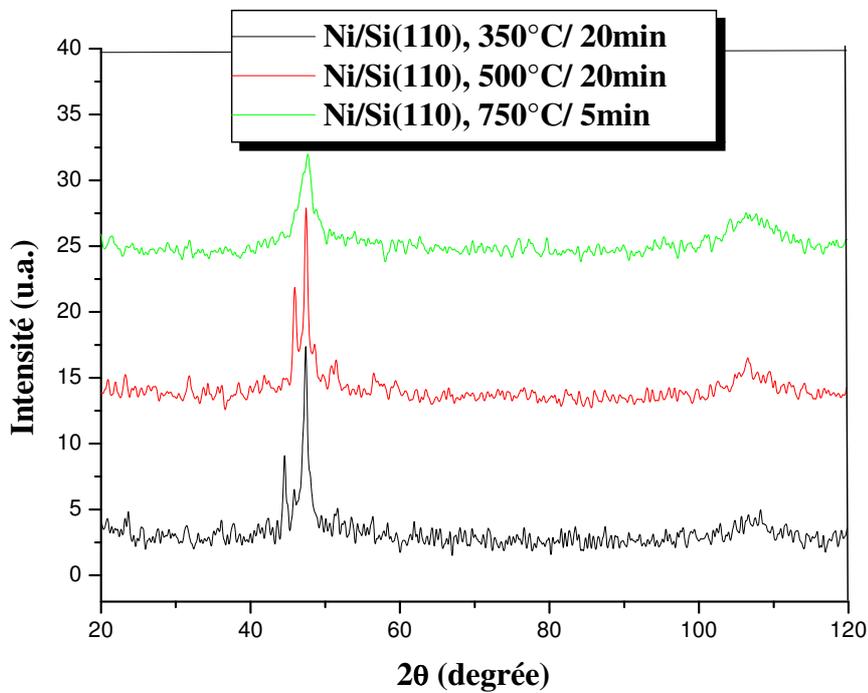


Figure III.5. Diagrammes de diffraction de rayons X des échantillons Ni/Si (110)

III.2.2. Analyse des échantillons de la deuxième série

Les figures suivantes représentent les spectres de diffraction X correspondant aux échantillons Ni /Si (100) recuit à différentes températures :

Le spectre de diffraction X (figure III.6) montre la présence d'un pic situé à $2\theta=69.11^\circ$, qui est attribué au Si (400), ce qui correspond bien à l'orientation [100] du silicium monocristallin Si (100). Un autre pic est situé à $2\theta=44.69^\circ$, représentant probablement la somme de deux pics [(123) pour Ni_2Si et (111) pour Ni]. Le pic Ni (111) correspond à la raie la plus intense de Ni, et indique que le métal n'est pas encore totalement consommé. Nous remarquons aussi qu'en plus des pics de Ni (111) et de Si (100), d'autres raies avec différentes intensités apparaissent sur le spectre DRX. Ces pics sont situés aux angles $2\theta=52.34^\circ$; 60.44° ; 65.21° et 71.63° , ces derniers sont attribués à la phase polycristalline Ni_2Si . Ils correspondent aux familles de plans (123) ; (113) ; (150) ; (401) et (060) respectivement. Ces résultats sont similaires avec ceux trouvés par Xin-Ping Qu et al [60] dans une étude sur la réaction à l'état solide de 10 nm de Ni avec un substrat de Si (100). Ils ont montré par DRX qu'aucune réaction ne s'est produite à l'ambiante et seulement le pic de Ni apparaît ; mais un recuit RTA de 60 s à 350°C donne l'existence de la phase Ni_2Si .

Pour un recuit à 500°C pendant 20 minutes (figure III.7), on remarque l'apparition de deux phases NiSi et Ni_2Si , ce qui signifie que la phase Ni_2Si n'est pas encore consommée totalement à cette température de recuit. On remarque aussi l'absence du pic de nickel.

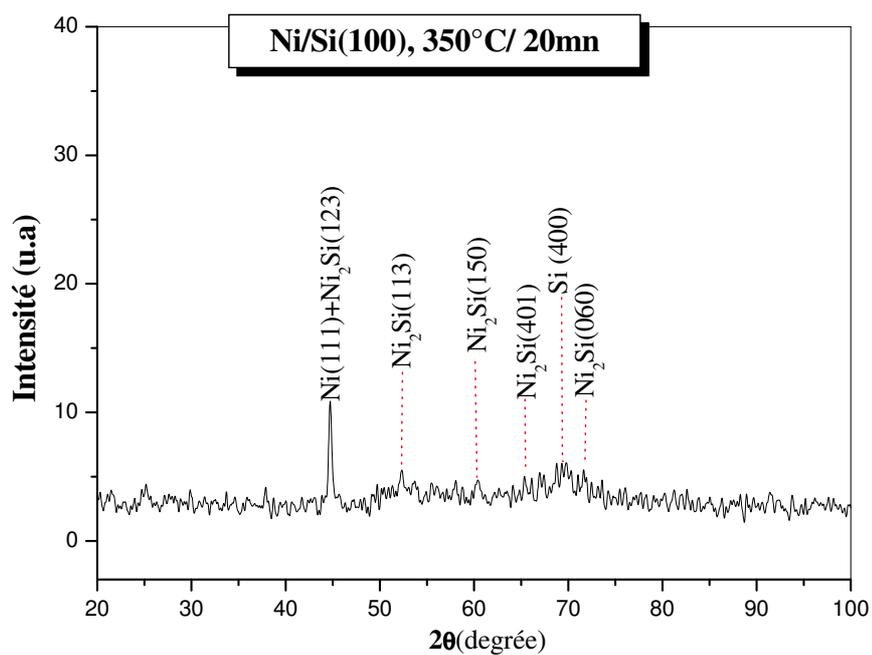


Figure III.6. Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon Ni/Si (100) recuit à 350°C pendant 20 minutes.

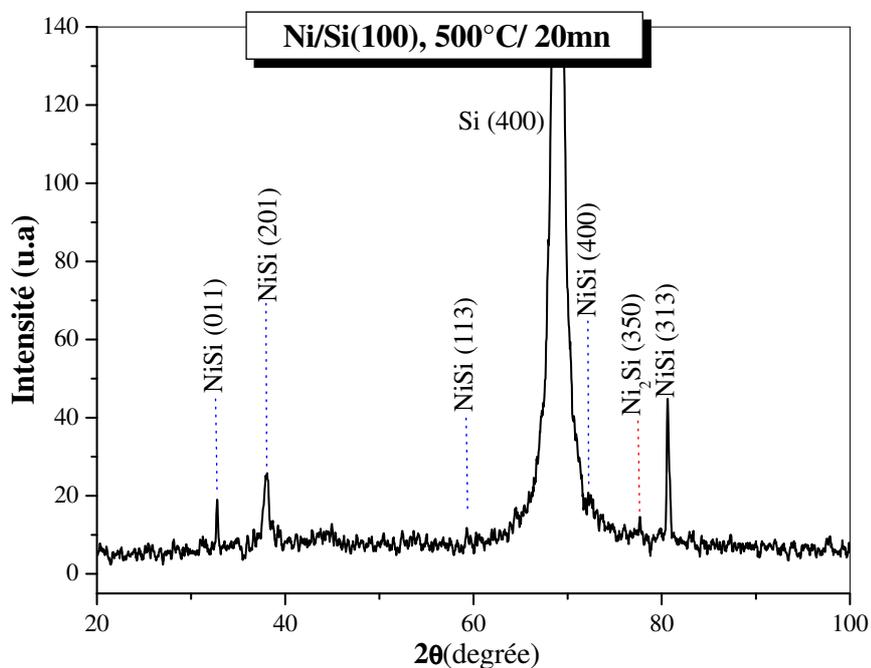


Figure III.7. Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon Ni/Si (100) recuit à 500°C pendant 20 minutes.

Par contre, pour un recuit à 750 °C pendant 5 minutes (figure III.8.), on remarque l'apparition de deux pics de faible intensités situés vers : 58.85° et 66.11°. Ces derniers étant attribués à la phase NiSi et correspondant aux familles de plans (113) et (022) respectivement. En plus de la phase NiSi, il se forme aussi la phase NiSi₂ d'une manière épitaxiale. Ce résultat est en bon accord avec ceux trouvés par K.N. Tu et al [61] qui ont détecté la croissance épitaxiale de NiSi₂ sur les trois orientations de Si pour la première fois. En faisant réagir un film de Ni évaporé avec des plaquettes de Si, ils avaient trouvé trois siliciures de nickel. La phase Ni₂Si commence à se former à 200°C à l'interface Ni-Si. Autour de 350°C, la phase NiSi croit depuis l'interface Ni₂Si/Si. A la température de 750°C, l'interface NiSi/Si se transforme abruptement à une interface épitaxiale NiSi₂/Si. Ce résultat est du à la petite différence dans la structure cristalline et les paramètres de réseau entre le dissiliciure et le substrat [62,63]. Et plus récemment, D.Ma et al [64] ont observé une croissance épitaxiale de NiSi₂ sur Si (100) type (n) après dépôt d'une couche de Ni d'épaisseur 25 nm et recuit thermique rapide RTA dans une atmosphère de N₂. De même, Wei Huang et al [65] ont fait la même observation après recuit RTA des échantillons à 750°C durant 40s.

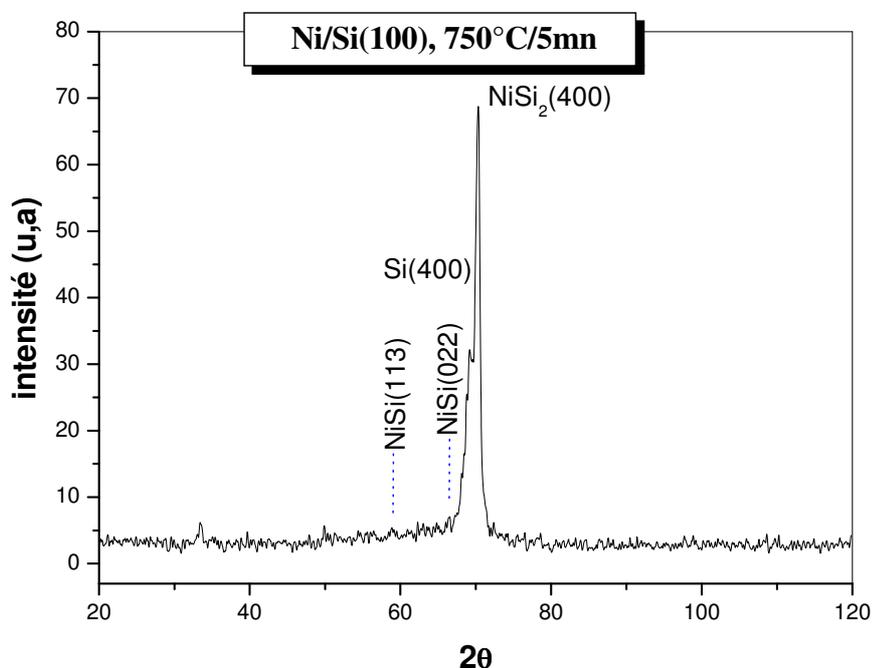


Figure III.8. Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon Ni/Si (100) recuit à 750°C pendant 5 minutes.

La superposition des spectres DRX, montrent les changements structuraux provoqués par les traitements thermiques dans les échantillons de cette série, est illustrée par la figure III.9.

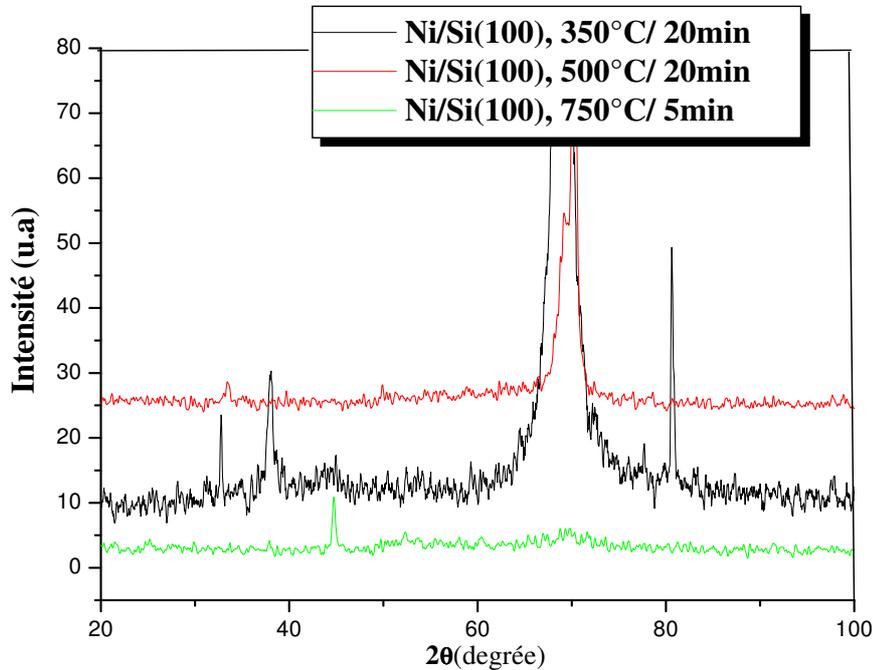


Figure III.9. Diagrammes de diffraction de rayons X des échantillons Ni/Si (100).

III.2.3. Analyse des échantillons de la troisième série

Le spectre de diffraction X correspondant à l'échantillon Ni/Si (111) recuit à 350°C pendant 20 minutes (figure.III.10) montre que seul la phase Ni_2Si se forme entre le Nickel et le Silicium. Pour le silicium, seul le pic (111) est visible sur le spectre de DRX, ce qui correspond bien à l'orientation [111] du silicium monocristallin. Quant au nickel, un seul pic aussi y figure, il s'agit du pic (111) qui correspond à la raie la plus intense d'après la fiche ASTM de Ni.

Le spectre de DRX enregistré pour un échantillon recuit à 500 °C pendant 20 minutes, (Fig.III.11) montre la diminution de l'intensité de la raie (111) de nickel, cette diminution est accompagnée par la disparition de la phase Ni_2Si , et l'apparition des pics de la phase NiSi :(112), (202) et (113).

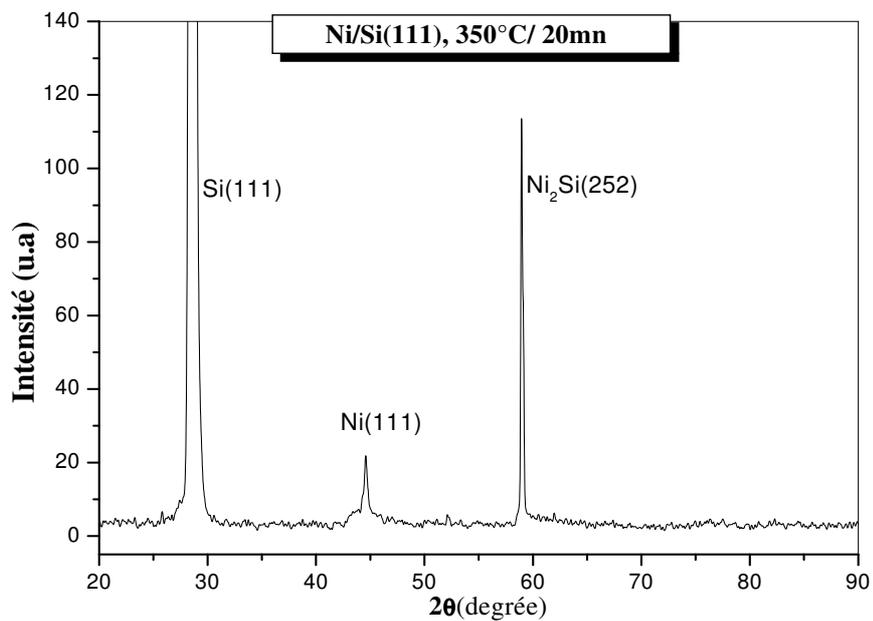


Figure III.10. Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon Ni/Si (111) recuit à 350°C pendant 20 minutes.

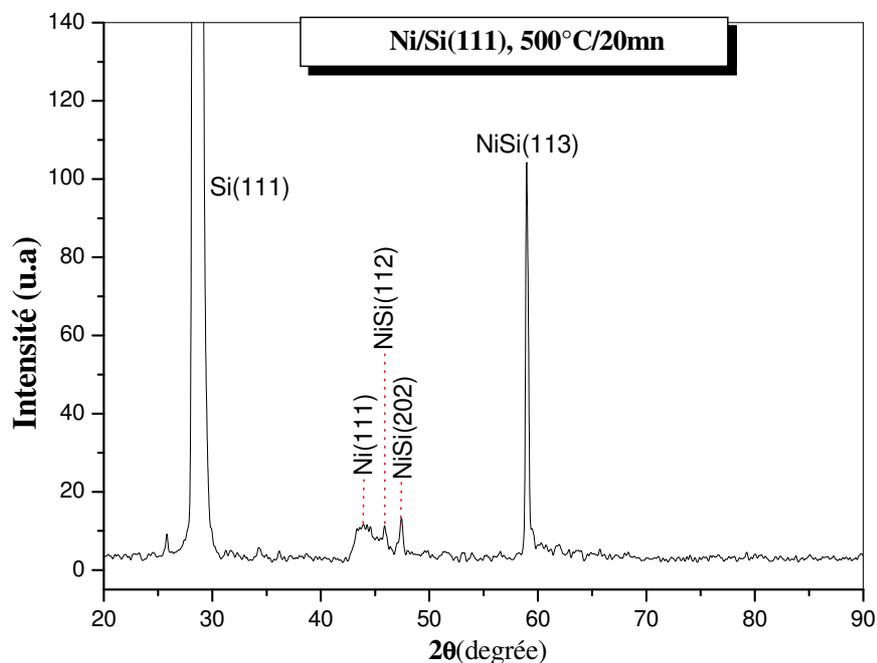


Figure III.11. Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon Ni/Si (111) recuit à 500°C pendant 20 minutes.

Pour un échantillon recuit à 750 °C pendant 5 minutes, (Fig.III.12), on remarque l'apparition très évidente de la phase NiSi₂ avec une croissance épitaxiale sur Si (111). On observe aussi que la phase NiSi n'est pas encore consommée totalement à cette température de recuit.

La superposition des spectres DRX, montrent les changements structuraux provoqués par les traitements thermiques dans les échantillons de cette série, est illustrée par la figure III.13.

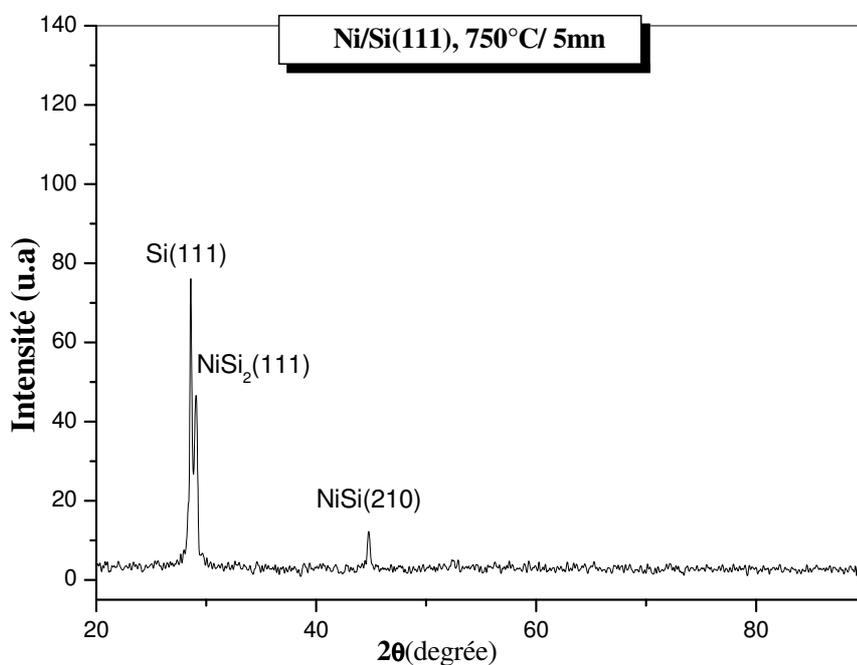


Figure III.12. Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon Ni/Si (111) recuit à 750°C pendant 5 minutes.

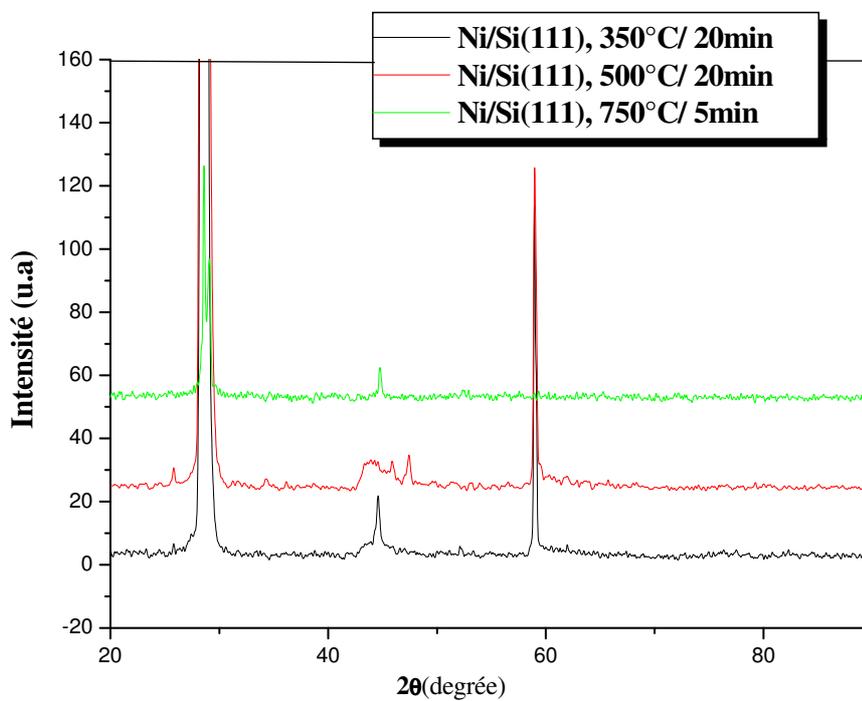


Figure III.13. Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon Ni/Si (111).

III.3. Analyse physico-chimique par RBS

L'interprétation qualitative d'un spectre simple est immédiate alors que l'analyse quantitative peut se limiter à la seule détermination des hauteurs et des largeurs des pics, qui conduit directement à l'épaisseur et à la concentration atomique. Dans le cas des spectres RBS complexes, il est nécessaire de recourir à des codes de calcul dont le principe est d'engendrer, à partir d'une structure supposée, un spectre théorique qui est comparé au spectre expérimental. Le spectre simulé s'obtient par superposition des contributions de chaque élément dans chaque couche. La qualité de la simulation dépend principalement de l'évolution de la perte d'énergie dans une couche et de l'interpolation finale du spectre.

III.3.1. Simulation des spectres RBS expérimentaux

La simulation des spectres RBS expérimentaux nécessite la connaissance des conditions opératoires de l'analyse RBS et la composition de l'échantillon. Un étalonnage de la chaîne de détection est également requis pour toute simulation. Cet étalonnage se traduit par la détermination d'une relation linéaire de la conversion du numéro du canal en énergie des ions rétrodiffusés :

$$E = a C + b \dots \dots \dots (III.1)$$

E est l'énergie des ions rétrodiffusés correspondant au canal C.

C est le numéro de canal à la surface. a et b représentent les constantes de conversion.

L'étalonnage de la chaîne de détection peut être réalisé en utilisant les pics de surface de deux éléments. Ainsi, nous pouvons écrire les deux relations suivantes :

$$K_1 E_0 = a C_1 + b \dots \dots \dots (III.2)$$

$$K_2 E_0 = a C_2 + b \dots \dots \dots (III.3)$$

K_1 et K_2 sont les facteurs cinématiques de chaque élément à la surface, E_0 est l'énergie des ions incidents et C_1 , C_2 sont les positions en canaux des pics en surface de chaque élément.

Pour lesquels les paramètres de calibrage pour les éléments Ni et Si sont les suivants :

$$E_0 = 2 \text{ MeV}, \quad K_{Ni} = 0.7673 \quad C_{Ni} = 485 \quad K_{Si} = 0.5731 \quad C_{Si} = 359$$

Les constantes de conversion associées sont donc :

$$\mathbf{a = 3.08254} \quad \mathbf{b = 39.5683.}$$

III.3.2. Investigation de la première série

Le spectre RBS de l'échantillon de référence (sans recuit) est représenté dans la figure III.14. Il présente deux parties distinctes correspondant au signal de Ni pour les énergies élevées (~ 1.535 MeV) et au signal de Si pour les faibles énergies (~ 1.146 MeV). D'après la forme de ce spectre, nous pouvons dire que l'interface Ni/Si est propre et abrupte ce qui indique qu'aucune réaction et /ou formation de phases ne s'est produite durant la préparation des échantillons, dans les limites de résolution de la technique. La simulation du spectre RBS à l'aide du logiciel RUMP montre que la couche de Ni évaporée est d'épaisseur de l'ordre de 620 Å, alors que le système d'évaporation a été réglé sur une épaisseur nominale de 500 Å. Cet écart est peut être du aux problèmes de calibration du système.

Il est à souligner que la position de surface de Ni est normale, cependant celle de Si est décalée vers les énergies inférieures. Ceci trouve son explication dans la perte d'énergie ou l'absorption des ions alpha (He^{++}) dans la couche de nickel qui se trouve sur la surface libre du silicium. Il est aussi à noter que les pics relatifs au carbone et à l'oxygène ne sont pas évidents. Ceci témoigne de la propreté de la surface de Si et de l'interface d'une part, et de la pureté de la couche de Ni d'autre part. Ce résultat concorde très bien avec le spectre de diffraction X des mêmes échantillons confirmant lui aussi l'absence de composés intermédiaires (Ni_xSi_y) et/ou d'oxydes.

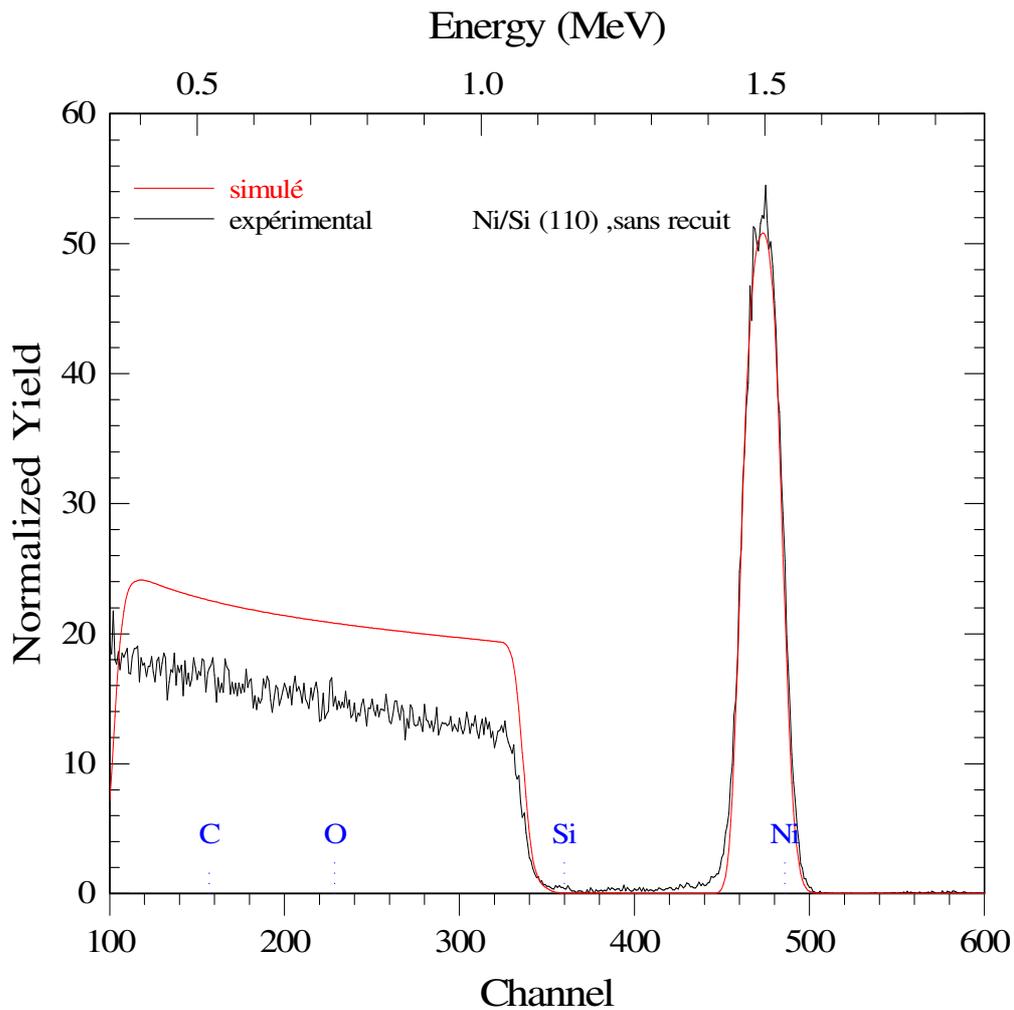


Figure III.14. Spectre RBS de l'échantillon Ni/Si (110) sans recuit

Actif

Beam: 2.000 MeV 4He++ 4.80 uCoul @ 20.00 nA
 Geometry: Cornell Theta: 0.00 Phi: 20.00 Psi: 0.00
 MCA: Econv: 3.080 38.000 First chan: 0.0 NPT: 1024
 Detector: FWHM: 30.0 keV Tau: 5.0 Omega: 3.000
 Correction: 0.9700

Simulation

#	Thickness	Sublayers	Composition ...
1	620.00 A	auto	Ni 100.000
* 2	15000.00 A	auto	Si 100.000

Le spectre RBS de l'échantillon Ni/Si (110) traité à 350°C pendant 20 minutes, est illustré dans la figure III.15. Le signal de Ni se caractérise par une diminution en hauteur et un élargissement à mi- hauteur. La diminution du signal signifie que la pureté de l'élément dans la couche décroît, c'est - à - dire qu'il y a de plus en plus de mélange d'espèces, alors que l'élargissement suggère que la couche formée s'est épaissie. On remarque aussi le déplacement vers les hautes énergies, des limites énergétiques supérieures du signal de Si, synonyme d'une diffusion de silicium vers la surface de l'échantillon. Alors que le signal de Ni se décale vers les faibles énergies suite à la diffusion vers le volume. Ceci explique l'apparition d'un plateau du côté des hautes énergies par rapport au Si, et du côté des basses énergies par rapport au Ni. La simulation montre la présence de deux sous couches à l'interface d'épaisseurs 300 Å et 1200 Å avec les concentrations de 66 %at. Ni, 34%at. Si et 46 %at. Ni, 54%at. Si correspondant aux composés Ni₂Si et NiSi respectivement, en plus d'une couche de faible épaisseur de 80 Å de Ni restant n'ayant pas réagi. On remarque, par ailleurs, que le silicium atteint sa position de surface.

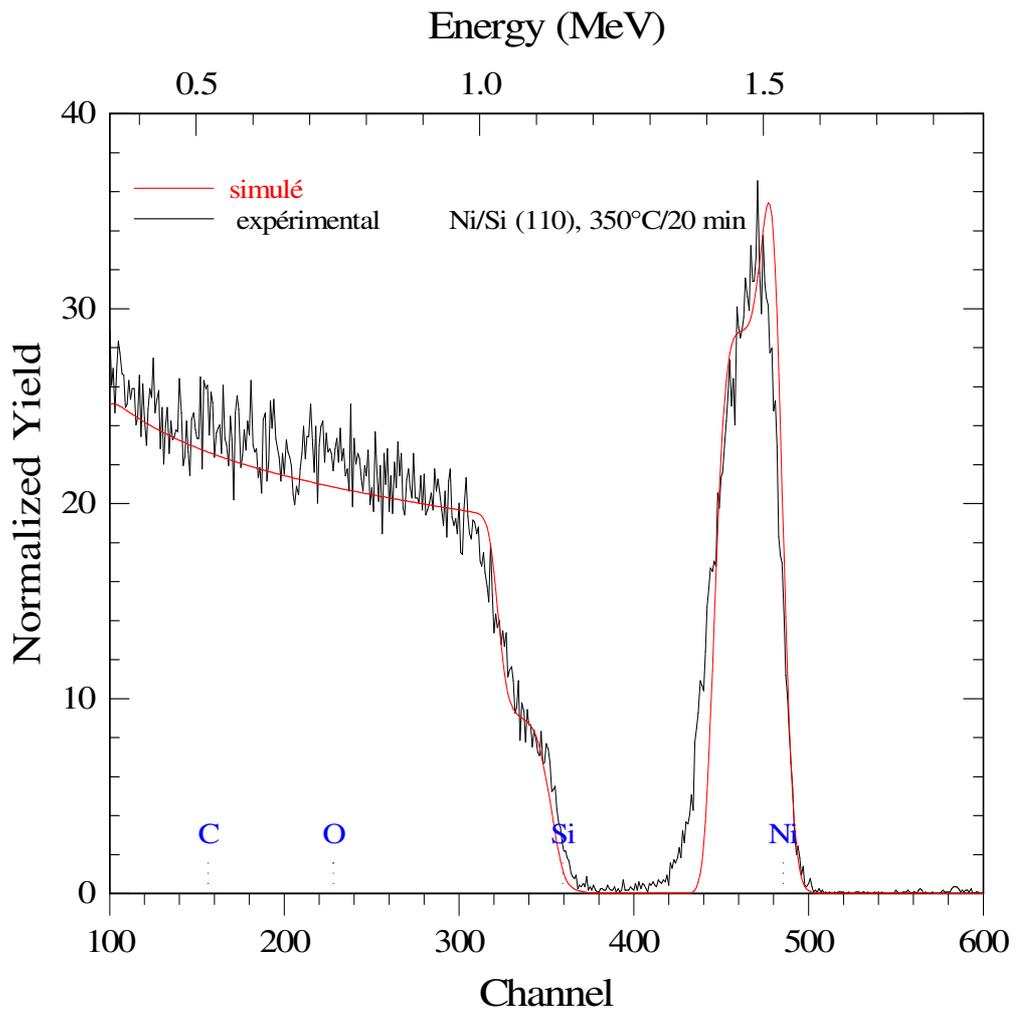


Figure III.15. Spectre RBS de l'échantillon Ni/Si (110) recuit à 350°C, pendant 20 minutes

Actif

Beam: 2.000 MeV 4He++ 2.40 uCoul @ 20.00 nA
 Geometry: Cornell Theta: 0.00 Phi: 20.00 Psi: 0.00
 MCA: Econv: 3.080 39.500 First chan: 0.0 NPT: 1024
 Detector: FWHM: 30.0 keV Tau: 5.0 Omega: 3.000
 Correction: 0.9700

Simulation

#	Thickness	Sublayers	Composition ...
1	80.00 A	auto	Ni 100.000
2	300.00 A	auto	Ni 66.000 Si 34.000
3	1200.00 A	auto	Ni 46.000 Si 54.000
* 4	15000.00 A	auto	Si 100.0

Le spectre de l'échantillon Ni/Si (110) recuit à 500°C pendant 20 minutes est illustré sur la figure III.16. On remarque une diminution davantage de la hauteur et un élargissement du signal de Ni. Du côté du silicium, on observe un accroissement de la largeur du plateau formé sur le signal de Si. Ceci prouve des composés intermédiaires et l'augmentation de l'épaisseur de la couche formant la zone de diffusion.

La simulation du spectre, subdivise la couche correspondante en deux sous couches étalées sur des épaisseurs de 100 Å et 1600 Å avec des compositions de 67% at. Ni, 33% at. Si et, 49% at. Ni, 51% at. Si respectivement. Ces compositions concordent bien avec celles des phases Ni₂Si et NiSi respectivement. Il est intéressant de remarquer aussi la disparition du signal de Ni pur et l'épuisement total de la couche de nickel. En outre, pendant que l'épaisseur de Ni₂Si décroît, celle de NiSi augmente. Le nickel se transforme, probablement, en siliciure Ni₂Si (riche en Ni) qui à son tour réagit avec le Si pour former le composé NiSi (relativement riche en Si). Les contaminants, carbone et oxygène, ne sont pas décelables. Ce résultat est bien en accord avec les résultats de la DRX qui ont mis en évidence la présence de pics correspondant à la phase NiSi.

La figure III.17 montre le spectre RBS de l'échantillon Ni/Si (110) recuit à 750°C pendant 5 minutes. Le signal du côté de Ni présente une forte diminution en hauteur et un remarquable accroissement en largeur, ce qui traduit la consommation de Ni par réaction avec le Si pour former le composé NiSi₂ le plus riche en Si. Ceci est indiqué par le plateau du côté des hautes énergies du signal de Si qui se trouve déplacé vers le haut.

La simulation donne une structure en bicouches en plus du substrat. La première couche de composition 50% at. Ni, 50% at. Si et d'épaisseur 100 Å correspond à la phase de monosiliciure NiSi. A cette température, le recuit fournit suffisamment d'énergie aux atomes pour qu'ils diffusent entre les deux couches. Tandis que l'autre couche de composition 33% at. Ni, 67% at. Si et d'épaisseur 2500 Å correspond à la phase de disiliciure NiSi₂ qui se développe au détriment de NiSi. Ce résultat conforte bien les résultats de la DRX.

Enfin, il est utile, la aussi, de relever que la présence de l'oxygène et du carbone n'est pas évidente.

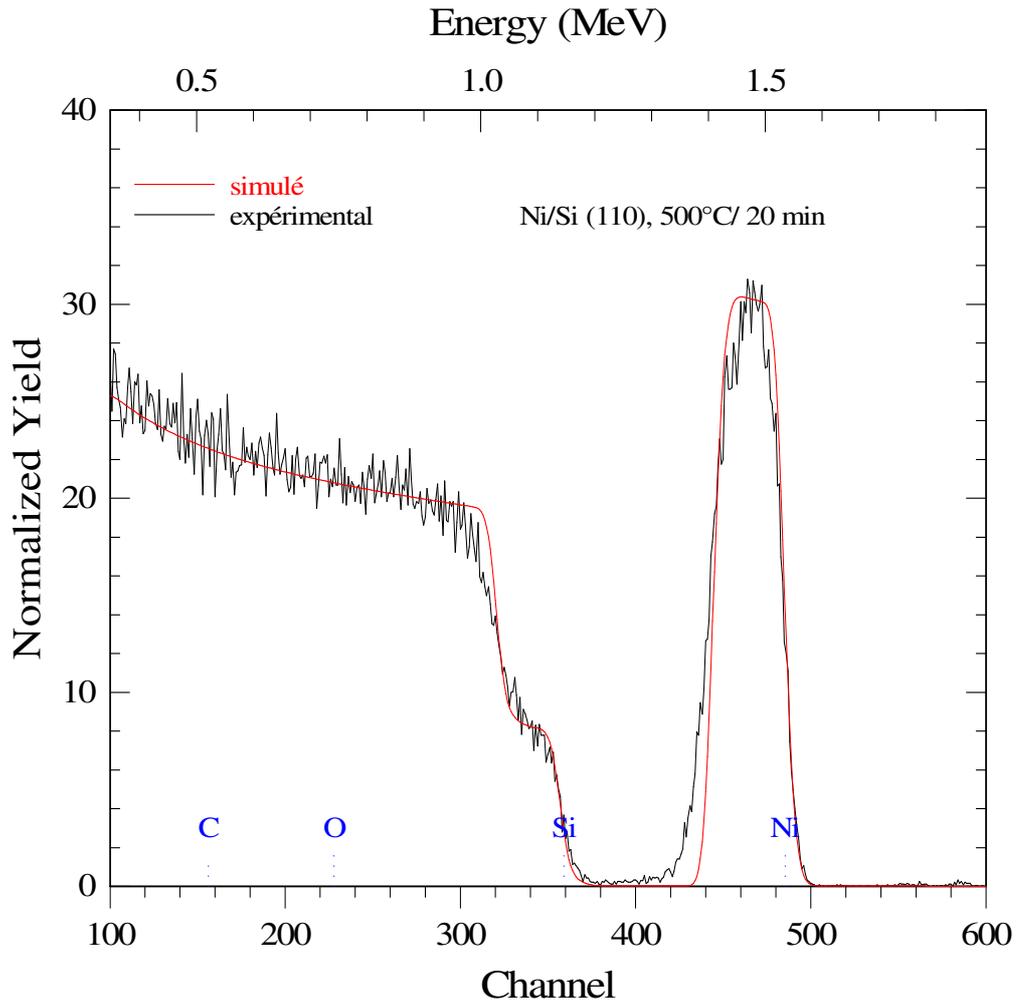


Figure III.16. Spectre RBS de l'échantillon Ni/Si (110) recuit à 500°C, pendant 20 minutes.

Actif

Beam: 2.000 MeV 4He++ 5.00 uCoul @ 20.00 nA
 Geometry: Cornell Theta: 0.00 Phi: 20.00 Psi: 0.00
 MCA: Econv: 3.080 40.000 First chan: 0.0 NPT: 1024
 Detector: FWHM: 30.0 keV Tau: 5.0 Omega: 3.000
 Correction: 1.0000

Simulation

#	Thickness	Sublayers	Composition . . .
1	100.00 A	auto	Ni 67.000 Si 33.000
2	1600.00 A	auto	Ni 49.000 Si 51
* 3	15000.00 A	auto	Si 100.000

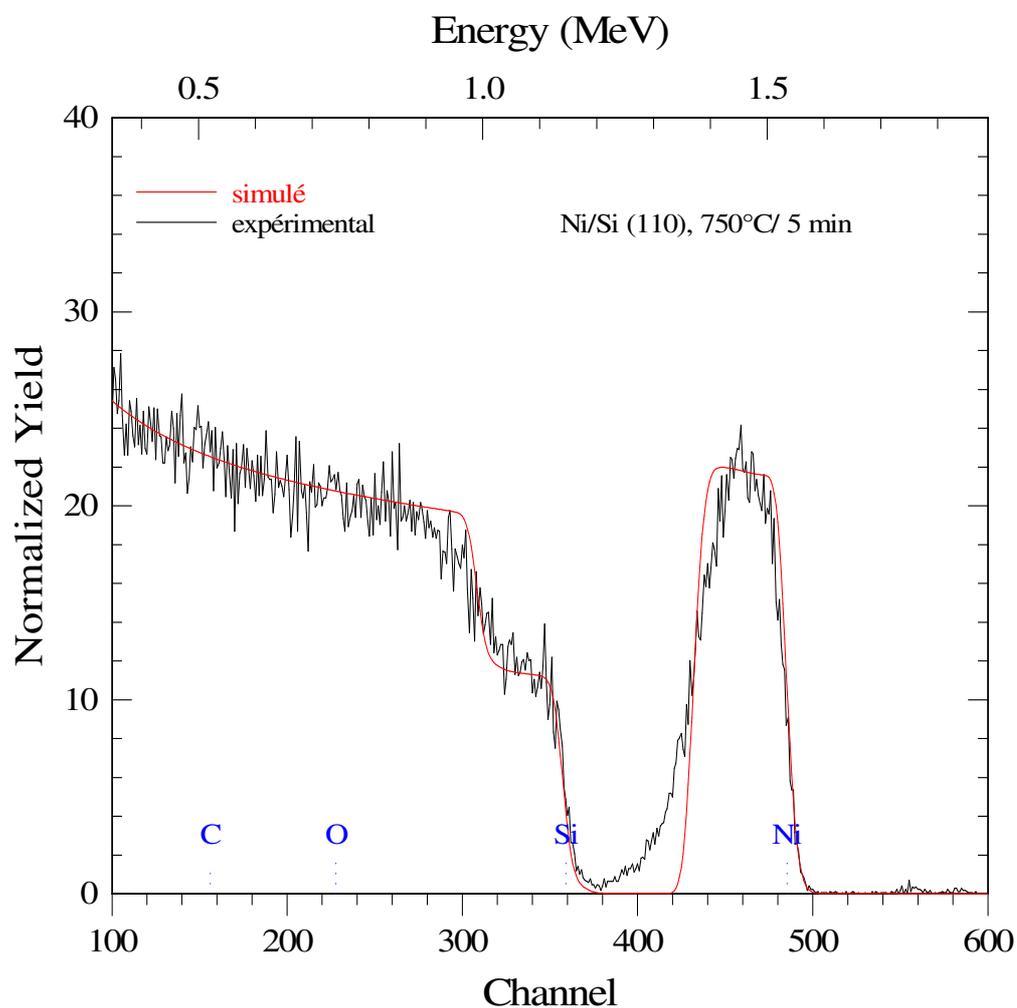


Figure III.17. Spectre RBS de l'échantillon Ni/Si (110) recuit à 750°C, pendant 5 minutes.

Actif

Beam: 2.000 MeV 4He++ 4.00 uCoul @ 20.00 nA
 Geometry: Cornell Theta: 0.00 Phi: 20.00 Psi: 0.00
 MCA: Econv: 3.080 40.000 First chan: 0.0 NPT: 1024
 Detector: FWHM: 30.0 keV Tau: 5.0 Omega: 3.000
 Correction: 1.1000

Simulation

#	Thickness	Sublayers	Composition . . .
1	100.00	A auto	Ni 50.000 Si 50.000
2	2500.00	A auto	Ni 33.000 Si 67.000
* 3	15000.00	A auto	Si 100.000

III.3.2. Investigation de la deuxième série

Le spectre RBS de l'échantillon Ni/Si (100) traité à 350°C pendant 20 minutes, est illustré dans la figure III.18. La simulation montre la présence d'une sous couche à l'interface d'épaisseur 150Å avec les concentrations de 66 %at. Ni, 34%at. Si correspondant aux composés Ni₂Si, en plus d'une couche de grande épaisseur de 520 Å de Ni restant n'ayant pas réagi. On remarque, par ailleurs, que le silicium est loin de sa position de surface et que la présence de carbone et de l'oxygène n'est pas évidente.

La simulation du spectre de l'échantillon Ni/Si (100) recuit à 500°C pendant 20 minutes (figure III.19) subdivise la couche correspondante en deux sous couches étalées sur des épaisseurs de 100 Å et 1600 Å avec des compositions de 60% at. Ni, 30% at. Si, O 10% at, et 50% at. Ni, 50% at. Si respectivement. Ces compositions concordent bien avec celles des phases Ni₂Si et NiSi respectivement. Ce résultat est bien en accord avec les résultats de la DRX.

La figure III.20 montre le spectre RBS de l'échantillon Ni/Si (100) recuit à 750°C pendant 5 minutes. Le signal du côté de Ni présente une forte diminution en hauteur et un remarquable accroissement en largeur, ce qui traduit la consommation de Ni par réaction avec le Si pour former le composé NiSi₂. Ceci est indiqué par le plateau du côté des hautes énergies du signal de Si qui se trouve déplacé vers le haut.

La simulation donne une structure en bicouches en plus du substrat. La première couche de composition 49% at. Ni, 51% at. Si et d'épaisseur 130 Å correspond à la phase de monosiliciure NiSi. A cette température, le recuit fournit suffisamment d'énergie aux atomes pour qu'ils diffusent entre les deux couches. Tandis que l'autre couche de composition 34% at. Ni, 66% at. Si et d'épaisseur 2400 Å correspond à la phase de disiliciure NiSi₂ qui se développe au détriment de NiSi. Ce résultat conforte bien les résultats de la DRX.

A toutes les températures de recuit, la quantité de carbone et d'oxygène n'est pas significative, c'est pourquoi ces éléments n'ont pas été décelés par RBS. La superposition des spectres RBS des échantillons de cette série montre clairement la formation des siliciures NiSi et NiSi₂ et la cinétique de la réaction entre le film de Ni et le silicium (figure III.21).

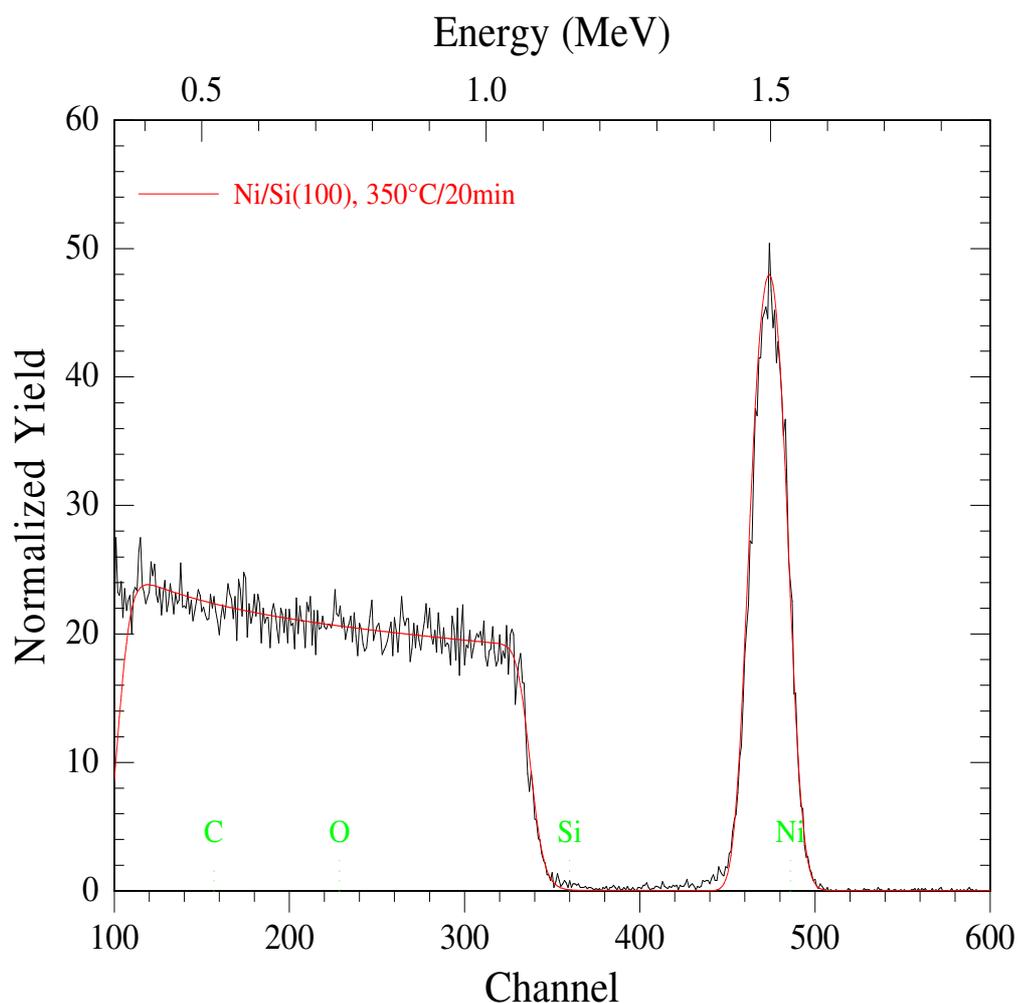


Figure III.18. Spectre RBS de l'échantillon Ni/Si (100) recuit à 350°C, pendant 20 minutes.

Actif

Beam: 2.000 MeV 4He++ 2,4 uCoul @ 20.00 nA
 Geometry: Cornell Theta: 0.00 Phi: 20.00 Psi: 0.00
 MCA: Econv: 3.080 38.000 First chan: 0.0 NPT: 1024
 Detector: FWHM: 40.0 keV Tau: 5.0 Omega: 3.000
 Correction: 1,000

Simulation

#	Thickness	Sublayers	Composition . . .
1	520.00 A	auto	Ni 100.000
2	150.00 A	auto	Ni 66.000 Si 34.000
* 3	15000.00 A	auto	Si 100.000

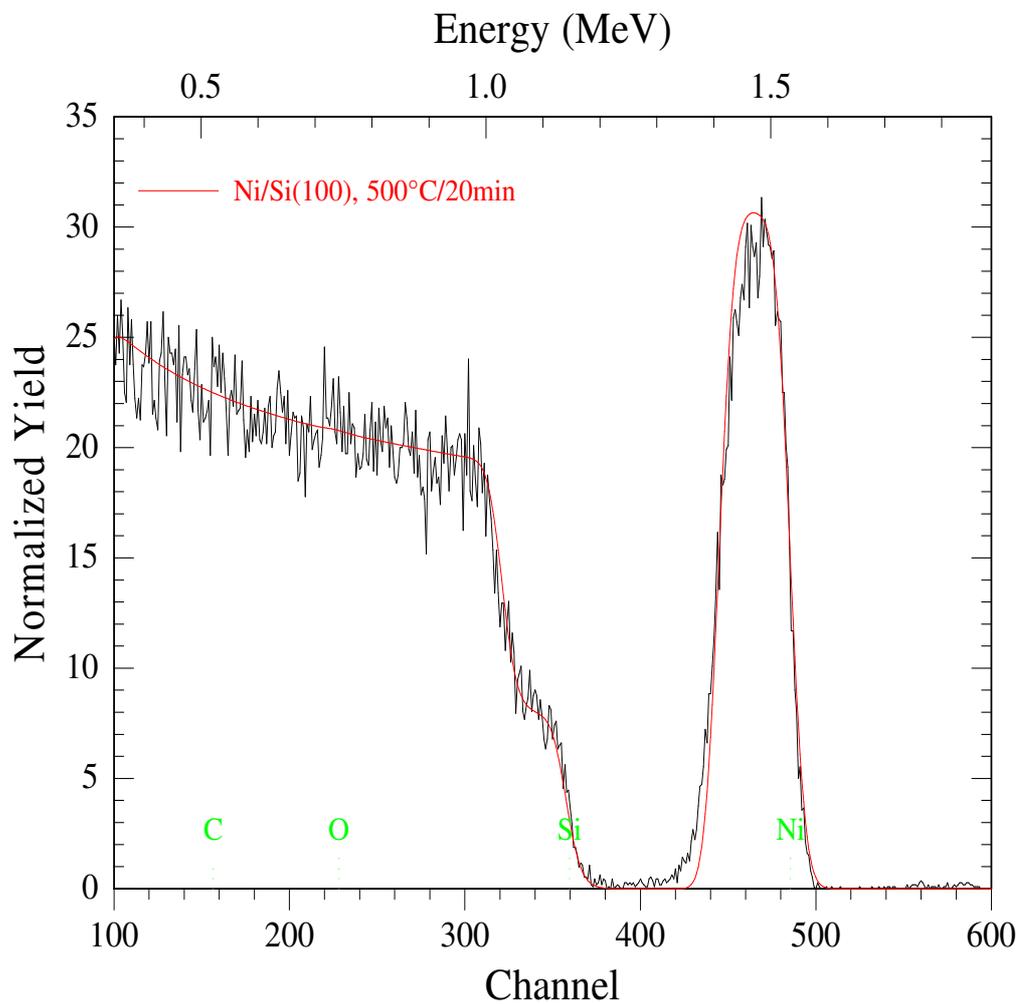


Figure III.19. Spectre RBS de l'échantillon Ni/Si (100) recuit à 500°C, pendant 20 minutes.

Actif

Beam: 2.000 MeV 4He++ 2,4 uCoul @ 20.00 nA
 Geometry: Cornell Theta: 0.00 Phi: 20.00 Psi: 0.00
 MCA: Econv: 3.080 38.000 First chan: 0.0 NPT: 1024
 Detector: FWHM: 45.0 keV Tau: 5.0 Omega: 3.000
 Correction: 0,990

Simulation

#	Thickness	Sublayers	Composition . . .
1	100.00	A auto	Ni 60.000 Si 30.000 O 10.000
2	1600.00	A auto	Ni 50.000 Si 50.000
* 3	15000.00	A auto	Si 100.000

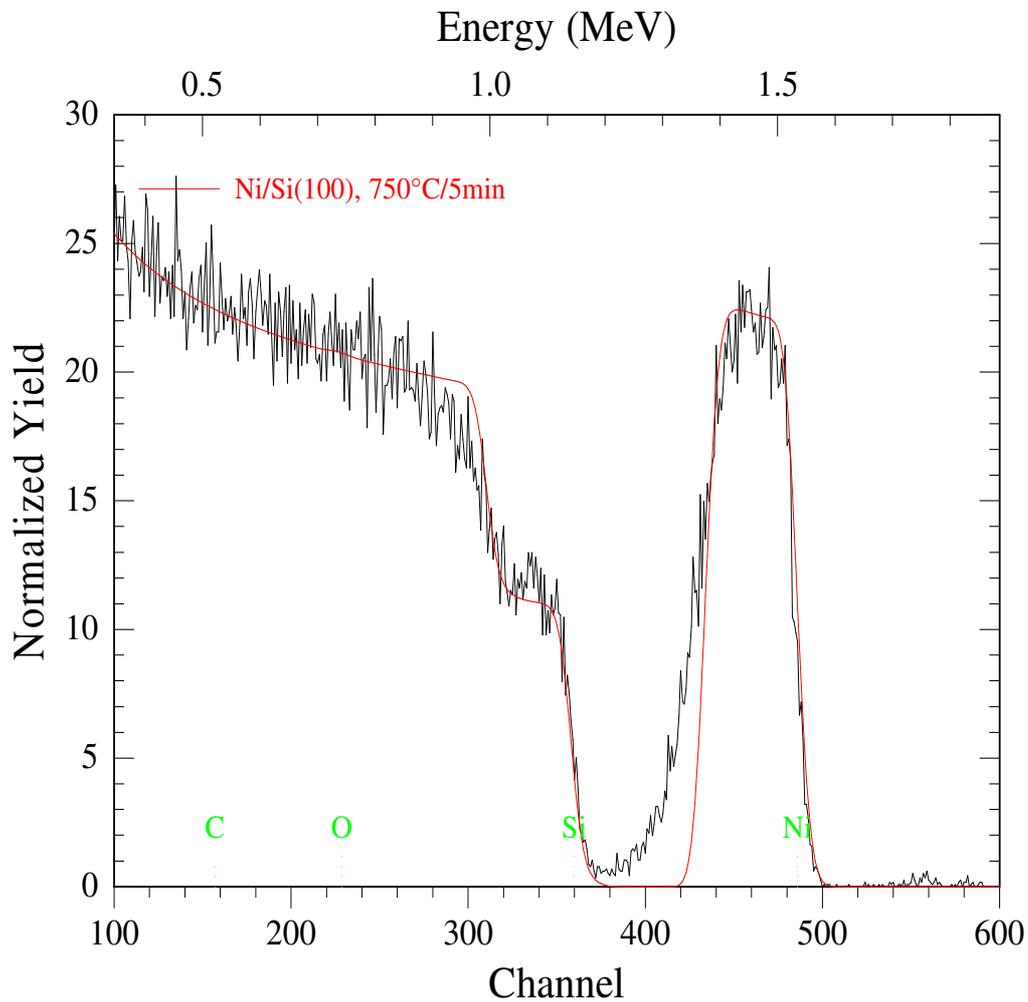


Figure III.20. Spectre RBS de l'échantillon Ni/Si (100) recuit à 750°C, pendant 5 minutes.

Actif

Beam: 2.000 MeV 4He++ 2,4 uCoul @ 20.00 nA
 Geometry: Cornell Theta: 0.00 Phi: 20.00 Psi: 0.00
 MCA: Econv: 3.080 38.000 First chan: 0.0 NPT: 1024
 Detector: FWHM: 38.0 keV Tau: 5.0 Omega: 3.000
 Correction: 0,96

Simulation

#	Thickness	Sublayers	Composition . . .
1	130.00	A auto	Ni 49.000 Si 51.000
2	2400.00	A auto	Ni 34.000 Si 66.000
* 3	15000.00	A auto	Si 100.000

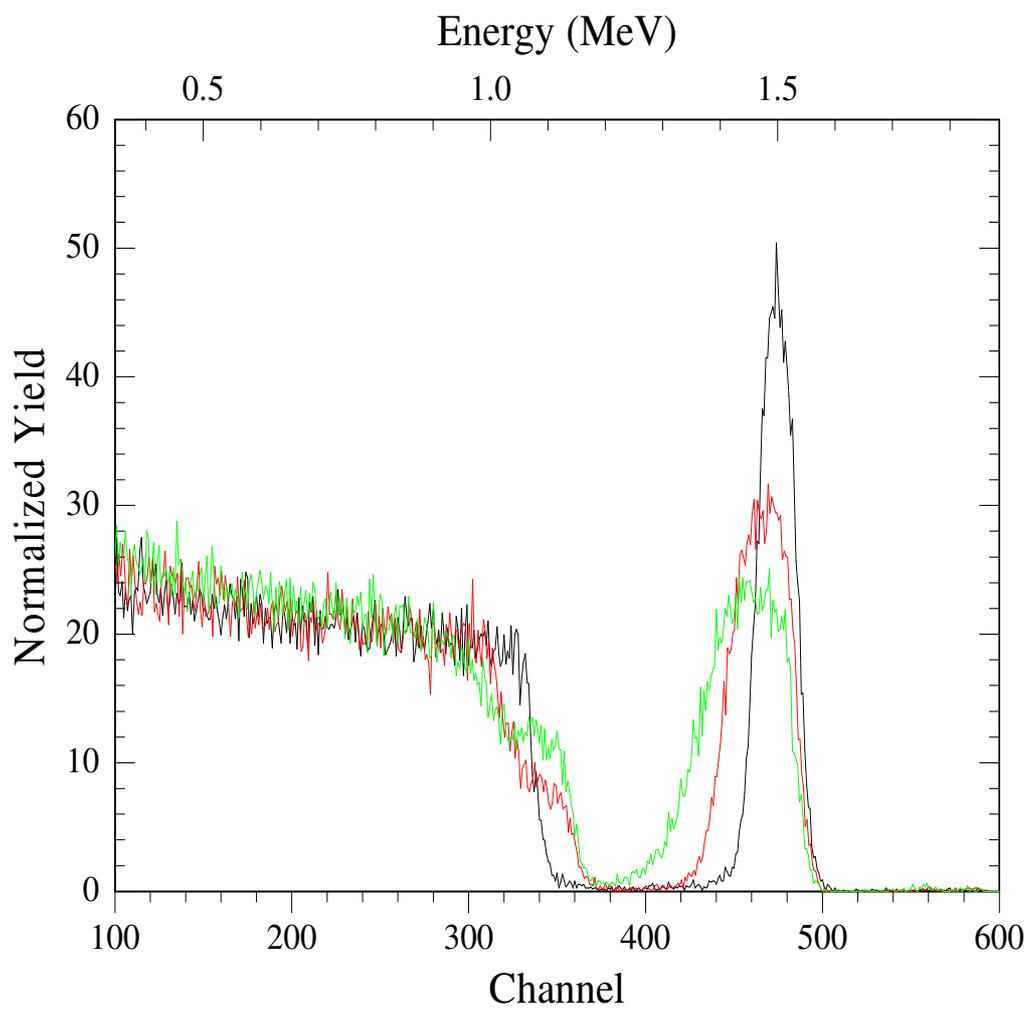


Figure III.21. Spectre RBS de l'échantillon Ni/Si (100)

III.3.3. Investigation de la troisième série

Le spectre RBS de l'échantillon Ni/Si (111) traité à 350°C pendant 20 minutes, est illustré dans la figure III.22. La simulation de ce spectre donne une couche de Ni d'épaisseur 550 Å et une sous couche à l'interface d'épaisseur 100Å avec les concentrations de 68 %at. Ni, 32%at. Si, correspondant aux composés Ni₂Si. On remarque, par ailleurs, que la réaction n'est pas si prononcée comme dans le cas des séries une et deux. Ceci est traduit par l'allure du spectre, ressemblant à celle du spectre de référence, et par l'interface presque abrupte entre Ni et Si.

Le spectre RBS de l'échantillon Ni/Si (111) recuit à 500°C pendant 20 minutes est illustré sur la figure III.23. Ce spectre ressemble en grande partie à celui de l'échantillon recuit à 350°C, avec une légère diminution de la hauteur du pic Ni.

La simulation du spectre RBS montre la présence d'une sous couche à l'interface d'épaisseur 300Å avec les concentrations de 50 %at. Ni, 50%at. Cette composition concorde bien avec celle de la phase NiSi. En plus de cette sous couche la simulation donne une couche d'épaisseur 500 Å de Ni restant. Ce résultat est bien en accord avec ceux de la DRX. Il est aussi à noter que les pics relatifs au carbone et à l'oxygène ne sont pas évidents. Ceci témoigne de la propreté de la surface de Si et de l'interface d'une part, et de la pureté de la couche de Ni d'autre part.

La figure III.24 montre le spectre RBS de l'échantillon Ni/Si (111) recuit à 750°C pendant 5 minutes. L'allure de ce spectre est tout à fait différente de celle des deux spectres précédents. Une réaction assez prononcée est à relever. Le signal de Si atteint la position de surface, tandis que celui de Ni s'interpénètre avec le signal de Si du côté de l'interface.

La simulation donne une structure en bicouches en plus du substrat. La première couche de composition 47% at. Ni, 53% at. Si et d'épaisseur 470 Å, correspond à la phase de monosiliciure NiSi. A cette température, le recuit fournit suffisamment d'énergie aux atomes pour qu'ils diffusent entre les deux couches. Tandis que l'autre couche de composition 32% at. Ni, 68% at. Si et d'épaisseur 1500 Å, correspond à la phase de disiliciure NiSi₂ qui se développe au détriment de NiSi. Ce résultat conforte bien les résultats de la DRX.

La figure III.25 illustre bien l'évolution de la réaction dans les échantillons de cette série.

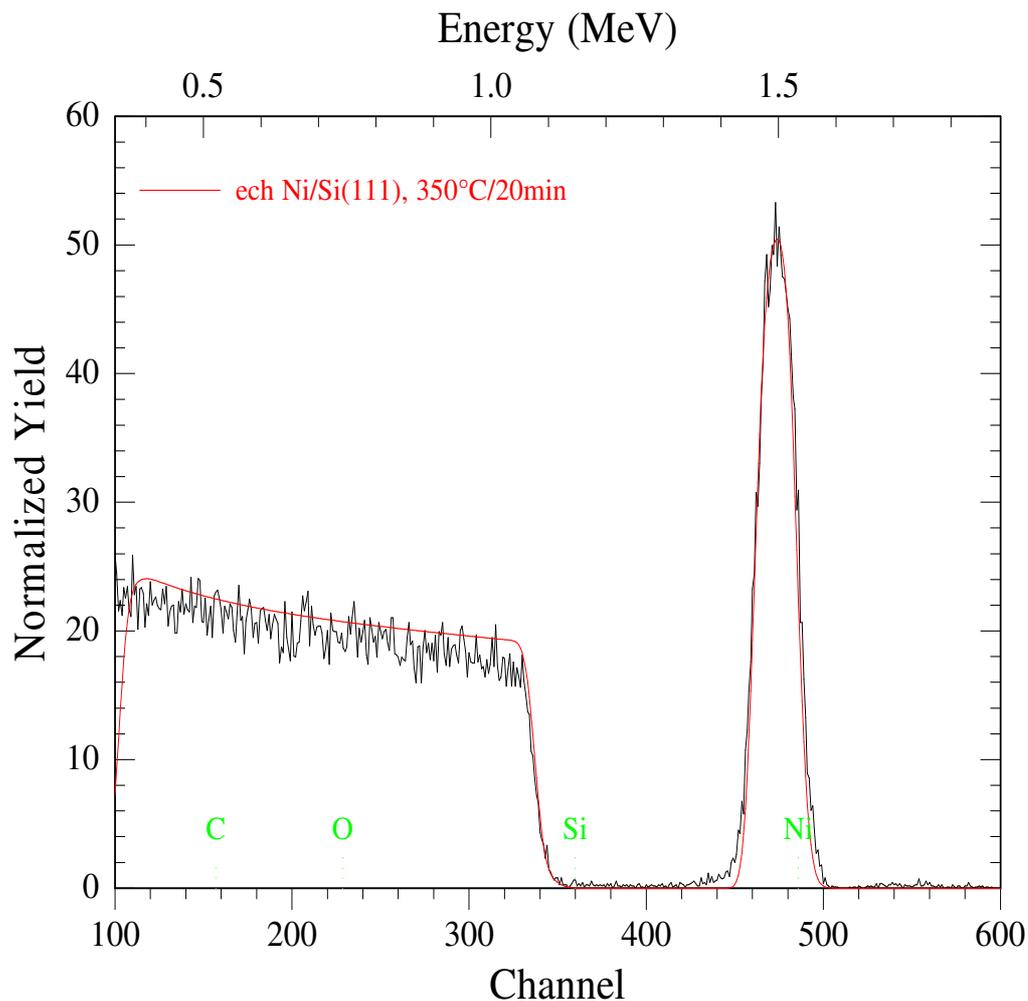


Figure III.22. Spectre RBS de l'échantillon Ni/Si (111) recuit à 350°C, pendant 20 min.

Actif

Beam: 2.000 MeV 4He++ 2,4 uCoul @ 20.00 nA
 Geometry: Cornell Theta: 0.00 Phi: 20.00 Psi: 0.00
 MCA: Econv: 3.080 38.000 First chan: 0.0 NPT: 1024
 Detector: FWHM: 30.0 keV Tau: 5.0 Omega: 3.000
 Correction: 1,000

Simulation

#	Thickness	Sublayers	Composition ...
1	550.00 A	auto	Ni 100.000
2	100.00 A	auto	Ni 68.000 Si 32.000
* 3	15000.00 A	auto	Si 100.000

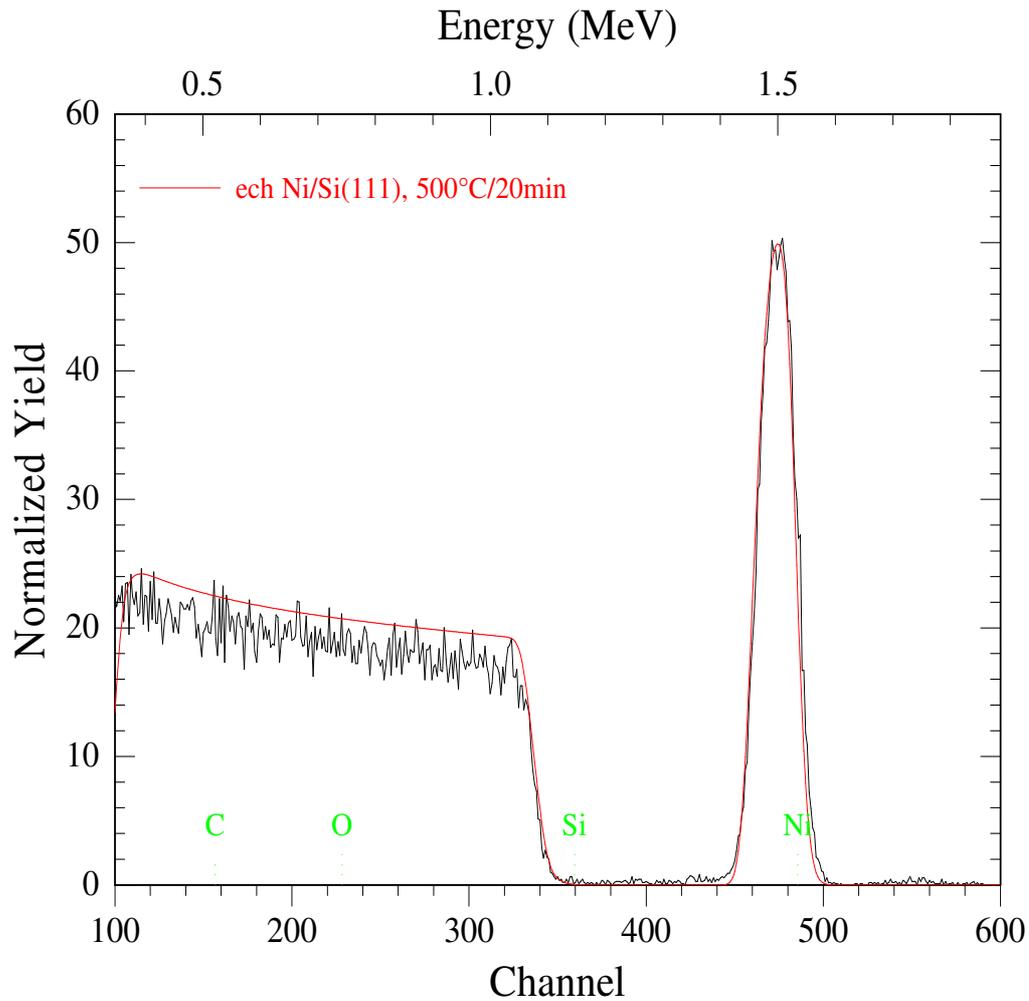


Figure III.23. Spectre RBS de l'échantillon Ni/Si (111) recuit à 500°C, pendant 20 min.

Actif

Beam: 2.000 MeV 4He++ 2,4 uCoul @ 20.00 nA
 Geometry: Cornell Theta: 0.00 Phi: 20.00 Psi: 0.00
 MCA: Econv: 3.080 39.000 First chan: 0.0 NPT: 1024
 Detector: FWHM: 30.0 keV Tau: 5.0 Omega: 3.000
 Correction: 1,000

Simulation

#	Thickness	Sublayers	Composition . . .
1	500.00 A	auto	Ni 100.000
2	300.00 A	auto	Ni 50.000 Si 50.000
* 3	15000.00 A	auto	Si 100.000

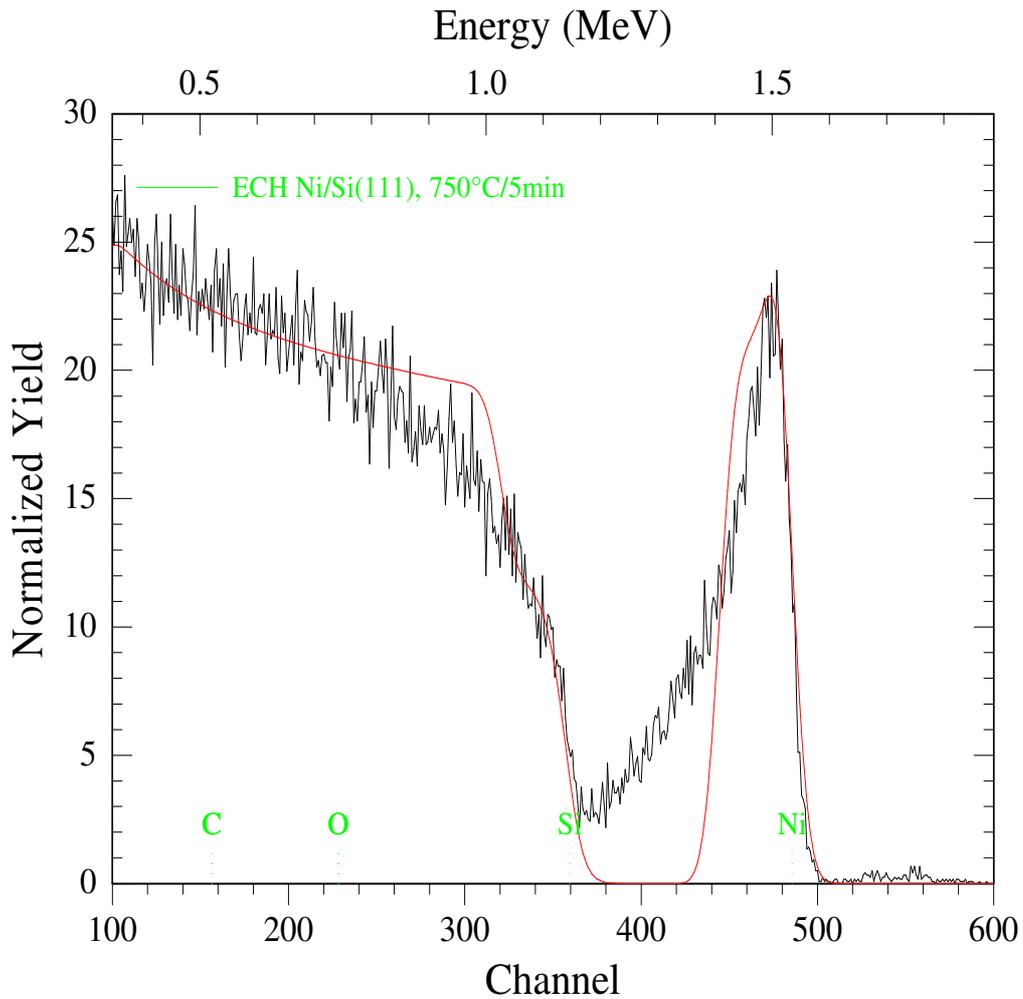


Figure III.24. Spectre RBS de l'échantillon Ni/Si (111) recuit à 750°C, pendant 5 min.

Actif

Beam: 2.000 MeV 4He++ 2,4 uCoul @ 20.00 nA
 Geometry: Cornell Theta: 0.00 Phi: 20.00 Psi: 0.00
 MCA: Econv: 3.080 38.000 First chan: 0.0 NPT: 1024
 Detector: FWHM: 50.0 keV Tau: 5.0 Omega: 3.000
 Correction: 0,93 0

Simulation

#	Thickness	Sublayers	Composition . . .
1	470.00 A	auto	Ni 47.000 Si 53.000
2	1500.00 A	auto	Ni 32.000 Si 68.000
* 3	15000.00 A	auto	Si 100.000

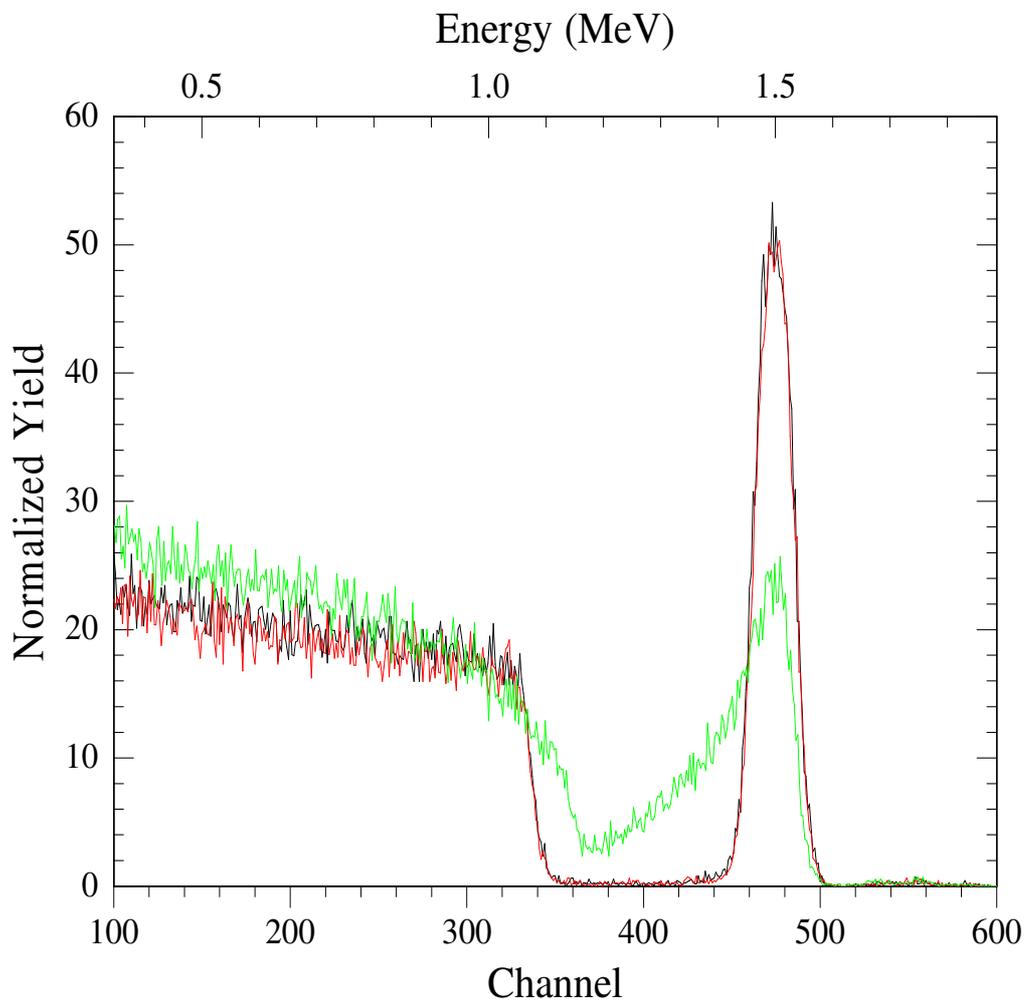


Figure III.25. Spectre RBS des les échantillon Ni/Si (111)

En comparant les résultats portés dans le tableau III. , nous pouvons conclure que :

- à 350°C, la réaction est plus rapide dans la première série [Ni/Si (110)]. Dans cette série la couche de nickel est presque consommée. Cependant, dans les autres séries, on enregistre une légère consommation de Ni et la formation de Ni₂Si seulement.
- à 500°C on observe un épuisement complet du film de Ni dans le cas des séries 1 et 2, alors que dans la série 3, la consommation de Ni est très partielle. Il faut, également, souligner la formation des phases Ni₂Si et NiSi dans les échantillons des séries 1 et 2, tandis que dans la série 3, seule la phase NiSi est détectée.
- à 750°C, la situation est similaire pour les séries 1 et 2 : on a formation de NiSi (~100Å d'épaisseur) et NiSi₂ (~2500 Å). Pour la série 3, on note la formation et croissance des mêmes phases (NiSi et NiSi₂), mais avec des épaisseurs différentes : 470 Å et 1500 Å respectivement.

Il ressort de cette comparaison que la réaction est moins rapide dans les échantillons de la série 3. Ce résultat est probablement, lié étroitement à la structure cristallographique des plans réticulaires des substrats. Dans le cas de Si (111), les plans (111) sont plus denses et par conséquent ils ralentissent plus la diffusion des atomes Ni.

Enfin, il est à remarquer que les épaisseurs trouvées (tableau III.1), des phases formées dans les différents échantillons, concordent assez bien avec les taux donnés dans la littérature [41].

Température de recuit	Les phases formées	Ni/Si (110)	Ni/Si (100)	Ni/Si (111)
350°C	Ni Ni ₂ Si NiSi NiSi ₂	80 Å 300 Å 1200 Å —	520 Å 150 Å — —	550 Å 100 Å — —
500°C	Ni Ni ₂ Si NiSi NiSi ₂	— 100 Å 1600 Å —	— 100 Å 1600 Å —	500 Å — 300 Å —
750°C	Ni Ni ₂ Si NiSi NiSi ₂	— — 100 Å 2500 Å	— — 130 Å 2400 Å	— — 470 Å 1500 Å

Tableau III.1. Les épaisseurs des phases formées dans les différents échantillons

III.4. L'analyse par microscopie électronique à balayage

III.4.1. L'analyse de la première série

La qualité de dépôt est influencée non seulement par sa composition chimique, mais aussi par sa morphologie, les phases cristallines, et ses grains. Tous ces paramètres dépendent de la méthode de fabrication et de la morphologie des matériaux utilisés lors de dépôt.

Comme il a été mentionné dans le chapitre II, la morphologie de la surface des échantillons, avant et après recuits thermiques, est suivie par microscopie électronique à balayage.

L'observation de l'échantillon de référence de la première série [Ni/Si (110)], c'est-à-dire sans recuit, montre une surface relativement lisse et plus ou moins homogène. Néanmoins, un relief très fin de contraste clair submerge la matrice (figure III.26).

La micrographie MEB enregistrée sur l'échantillon recuit à 350°C pendant 20 minutes (figure III.27), laisse voir que ce relief devient plus grossier et coalescent. On a l'impression qu'un processus d'agglomération s'est produit à la surface de l'échantillon.

On remarque après recuit à 500°C, le processus d'agglomération s'accroît et la surface devient très rugueuse et contrastée. Une sorte de structure en canaux ou bandelettes très sombres bordées d'une zone fine blanche suivie d'une surface grisâtre se forme (Fig. III.28). La taille moyenne de ces bandelettes est de l'ordre de : 11µm en longueur et 1,8µm en largeur. En se basant sur le contraste, il se pourrait que les bandelettes noires soient du silicium dénudé et les zones grise soient les siliciures de Ni.

Pour un recuit 750°C, la morphologie de surface de l'échantillon ressemble à celle de l'échantillon recuit à 500°C, mais avec une densité de bandelettes plus importante (Fig. III.29). Dans ce cas les bandelettes sont plus longues (45µm) et relativement fines (1,5µm).

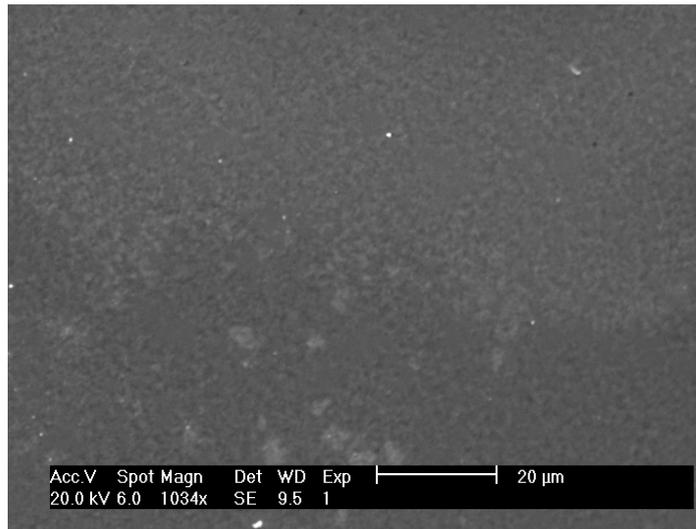


Figure III.26. Micrographies MEB d'échantillon Ni/Si (110)
sans recuit

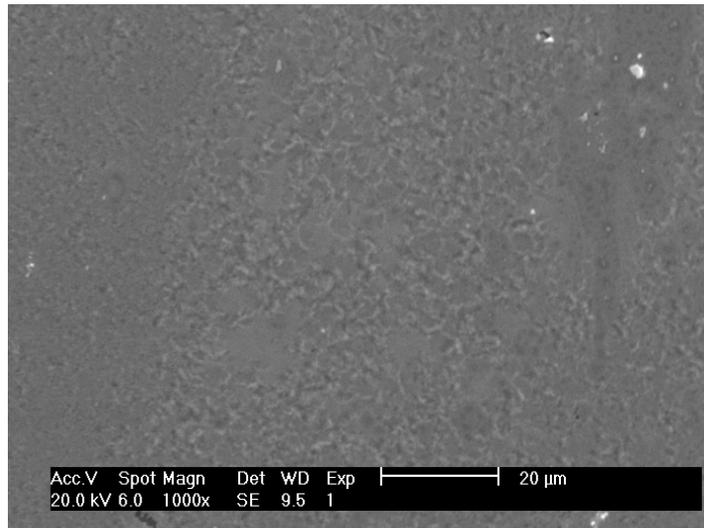


Figure III.27. Micrographies MEB d'échantillon Ni/Si (110)
recuit à 350°C pendant 20 minutes.

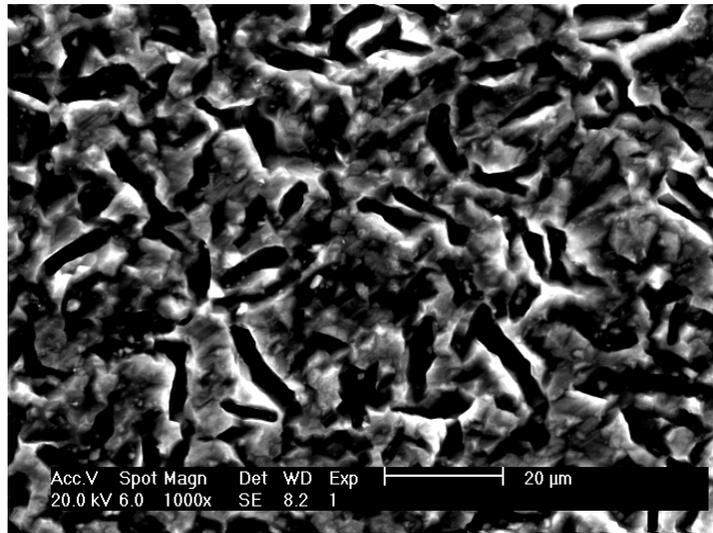


Figure III.28. Micrographies MEB d'échantillon Ni/Si (110)
recuit à 500°C pendant 20 minutes.

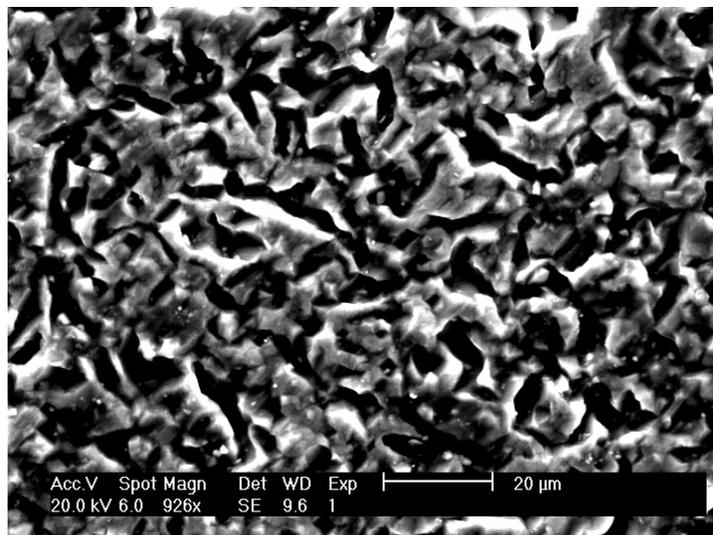


Figure III.29. Micrographies MEB d'échantillon Ni/Si (110)
recuit à 750°C pendant 5 minutes.

III.4.2. L'analyse de la deuxième série

L'analyse de la surface des échantillons de la deuxième série [Ni/Si (100)] est illustrée par les figures III.30 ; III.31 et III.32. Le recuit des échantillons de cette série donne une morphologie de surface tout à fait différente de celle des échantillons de la première série. En effet, après recuit à 350°C, on remarque une structure granulée très nette, dont la forme des grains est beaucoup plus carrée de dimension moyenne $\sim 7 \mu\text{m}$ (figure III.30).

Le recuit à 500°C ne modifie pratiquement pas la structure granulaire, sauf qu'on assiste à une coalescence des grains qui tendent à devenir rectangulaires (figure III.31).

Le recuit à 750°C laisse voir, toujours, la structure granulaire mais avec plus de coalescence de grains. Ces derniers forment des sortes de pyramides à base carrée ou rectangulaire, ce qui suggère une croissance épitaxiale sur la surface Si (100). Ce résultat a aussi été observé dans les systèmes Cu/Si (100) [66].

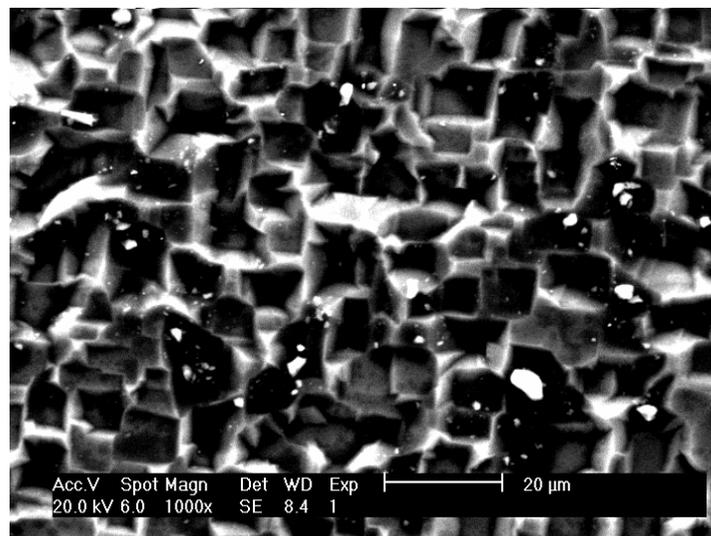


Figure III.30. Micrographies MEB d'échantillon Ni/Si (100)

recuit à 350°C pendant 20 minutes.

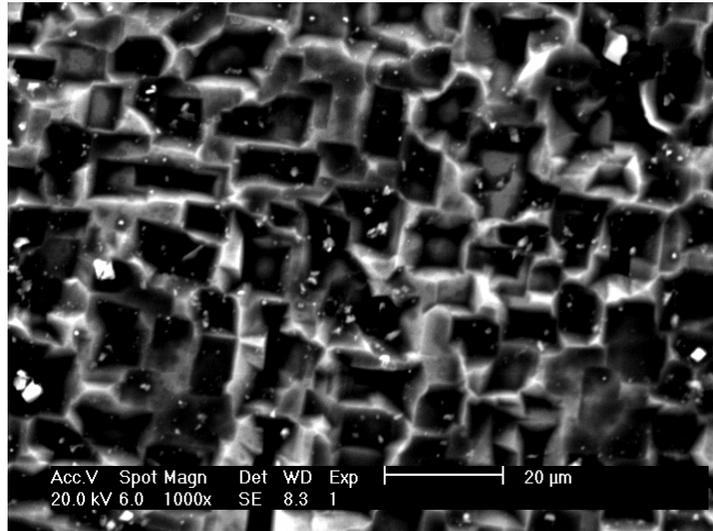


Figure III.31. Micrographies MEB d'échantillon Ni/Si (110)
recuit à 500°C pendant 20 minutes.

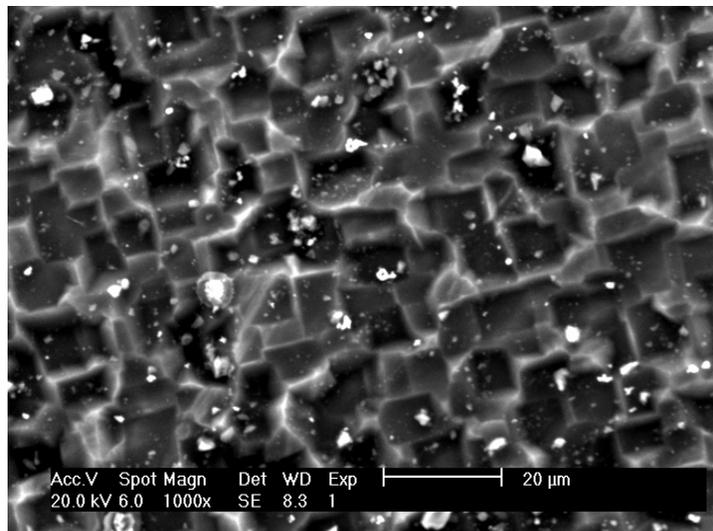


Figure III.32. Micrographies MEB d'échantillon Ni/Si (100)
recuit à 750°C pendant 5 minutes.

III.4.3. L'analyse de la troisième série

Les résultats de l'observation au MEB des échantillons de la troisième série [Ni/Si (111)] sont présentés sur les figures III.33 ; III.34 et III.35. Dans le cas du recuit à 350°C une structure nouvelle par rapport aux deux premières séries est observée. Il vient à la surface une « matrice » gris être parsemée de petites tâches blanches et au fond des parties sombres de formes variées mais tendant à des polygones. Ces zones sombres correspondent, probablement, au silicium dénudé. Ce ci signifie que, là aussi, il y a un phénomène « d'agglomération » (figure III.33).

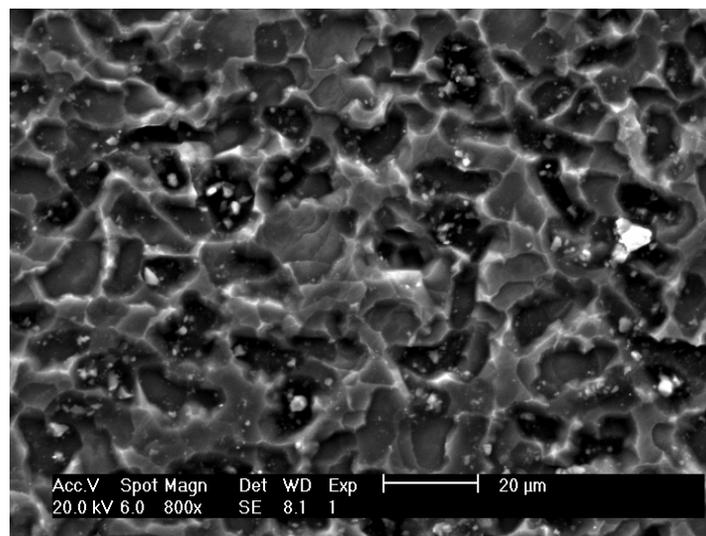
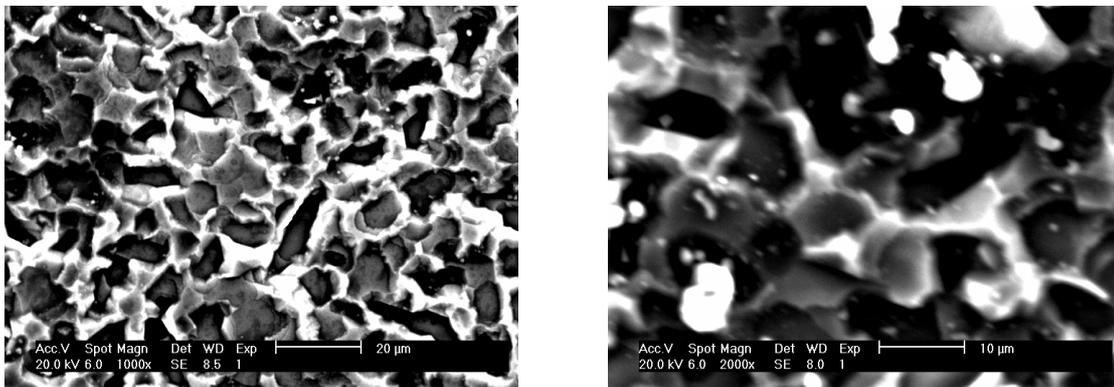


Figure III.33. Micrographies MEB d'échantillon Ni/Si (111)

recuit à 350°C pendant 20 minutes.

Le recuit à 500°C consolide la structure polygonale avec coalescence dans plusieurs endroits (figure III.33).

Le recuit à 750°C pendant 5 minutes, favorise d'avantage la structure polygonale contrastée (figure III.34). Sur la figure III. b, représentant un grossissement de la figure III. a, on remarque une sorte de grains sombres et grisâtres, dont la forme tend vers un hexagone. Ces derniers sont bordés par un relief très clair. Cette structure « hexagonale » des « grains » est, vraisemblablement, révélatrice d'une croissance épitaxiale de NiSi₂ sur Si (111), comme il a été observé dans d'autres systèmes tels que Cu/Si et Au/Si [66]. Il faut enfin noter la présence de petites taches blanches, surtout, dans le cas des recuits à 350°C et 750°C.



(a)

(b)

Figure III.33. Micrographies MEB d'échantillon Ni/Si (111)

recuit à 500°C pendant 20 minutes.

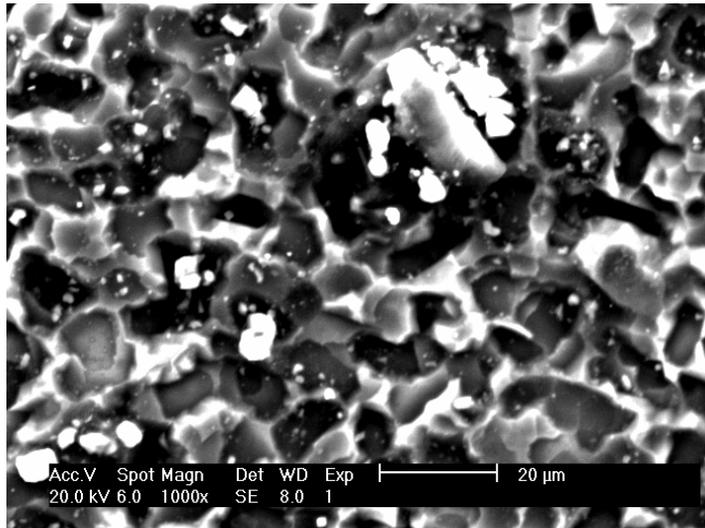


Figure III.33. Micrographies MEB d'échantillon Ni/Si (111)
recuit à 750°C pendant 5 minutes.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons étudié les cinétiques de formation et de croissance des siliciures de nickel, élaborés par évaporation thermique sur un substrat de silicium monocristallin de différentes orientations [110], [100] et [111]. Les échantillons, après avoir subi des traitements thermiques sous vide à des températures entre 350 et 750°C, sont caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), et par rétrodiffusion de Rutherford (RBS).

L'objectif principal visé dans cette étude est l'influence de l'orientation du substrat et le recuit thermique sur la formation des siliciures de nickel.

Les principaux résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

- La diffraction des rayons X et la rétrodiffusion de Rutherford montrent, dans le cas d'échantillon non recuit, une interface abrupte et propre, ce qui indique qu'aucune réaction et/ou formation de phases ne s'est produite lors de la préparation.
- Le recuit à 350°C conduit à la formation du siliciure Ni_2Si pour les trois séries. Cependant, le mono-siliciure NiSi apparaît seulement dans les échantillons de la première série [Ni/Si (110)].
- Le recuit à 500°C provoque la formation des phases Ni_2Si et NiSi dans les échantillons des séries [Ni/Si (110)] et [Ni/Si (100)], tandis que dans la troisième série, seule la phase NiSi est détectée.
- Le recuit à 750°C mène à la formation du di-siliciure NiSi_2 et du mono-siliciure NiSi . De plus, la phase NiSi_2 croît épitaixialement dans les trois types d'échantillons. La phase prédominante à 350, 500 et 750°C est Ni_2Si , NiSi et NiSi_2 respectivement.
- La réaction est moins rapide dans le cas de la troisième série [Ni/Si (111)].
- L'observation au MEB montre une morphologie de surface dépendant de l'orientation des substrats.

Bibliographie

Références

- [1]. J. P. Eberhart, « Analyse structurale et chimique des matériaux », ed. Dunod, Paris (1997), chp 20.
- [2]. C. K. Lau, Y. C. See, D. B. Scott, J. M. Bridges, S. M. Perna, R. D. Davies, Tech. Dig., Int. Electron Devices Meet. (1982) p 714.
- [3]. C. Lavoie, F. M. d'Heurle, C. Detavernier, C. Cabral, Journ. Microelectronic Engineering. 70 (2003) pp 144–157.
- [4]. T. Ohguro, S. Nakajima, M. Koike, T. Morimoto, A. Nishiyama, Y. Ushiku, IEEE Trans. Electron. Dev. 41 (1994) p 2305.
- [5]. D. Z. Chi, D. Mangelinck, A. S. Zuruzi, A. S. W. Wong, S. K. Lahiri, Journ. Electron. Mater., 30 (2001) p 1483.
- [6]. J. M. Poate, K. N. Tu, and J. W. Mayer. Thin films interdiffusion and reaction. Wiley-interscience, New York (1978).
- [7]. M. Milosavljevic, S. Dhar, P. Shaaf, N. Bibic, Y-L. Hung, M-Seibt, K. P. Lieb, J. Appl. Phys. 90 (2001) p 4474.
- [8]. R. M. Walser, and R. W. Bene, Appl. Phys. Letters, 28 (1996) p 624.
- [9]. K Maex, M Von Rossum. Properties of Metal Salicides. EMIS Data Reviews.14, INSPEPES (1995).
- [10]. F. M d'Heurle. Diffusion in salicides. Le Vide, les Couches Minces, 42 (1987) p 79.
- [11]. P GAS, F. M d'Heurle, F. K LEGOUES. Formation of intermediate phases, Ni_3Si_2 and Pt_6Si_5 : Nucleation, identification, and resistivity. J. Appl. Phys, 59 no 10 (1986).
- [12]. P. Knauth, A. Charai, C. Begman, and P. Gas, J. Appl. Phys, 76 (1994) p 5195.
- [13]. B. L. Weiss, in "properties of metal salicide", ed. By Karen Maex and Marc Van Rassum (INSPEC, The institution of electrical ingeneers), London, U. K. (1995)
- [14]. K. N. Tu and J. W. Mayer, "Thin films-Interdiffusion and reactions", Princeton, New Jersey, chap. 10 (1978).
- [15]. U. Gosele and K. N. Tu, J. Appl. Phys., 53 (1982) p 3252.
- [16]. R. D. Thompson and K. N. Tu, Thin Solid Films, 93 (1982) pp 265-274.
- [17]. F.M. d'Heurle and P. Gas, Kinetics of formation of silicides: a review, Journal of Materials Research, 1 (1986) pp 205-221.
- [18]. E. G. Colgan, B. Y. Tsaun and J. W. Mayer. J. Appl. Phys. Lett, 37 (1980) pp 938- 940.
- [19]. S. P. Murarka, Material Lett. 1 (1982) pp 26-28.

- [20]. A. Rocket, G. E. Greene, H. Giang, M. Ostling and C. S. Peterson, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) p 4181.
- [21]. A. W. Searcy and I. N. Finnie. *Journal of the American Society*, 45 (1989) pp 639- 695.
- [22]. P. G. Granther, F. J. Granther, D. M. Scont. M. A. Nicolet and J.W. Mayer, *J. Vac. Sci. Technol*, 19 (1981) p 641.
- [23]. N. Benouattas, “ Thèse de magister”, Université de Constantine, (1993) p 15.
- [24]. M. Wittmer, *J. Electroch. Soc.: Solid State Science and Technol.* 135 (1988) pp 2049-2053.
- [25]. G. Phragmen, *Jernkontor. Ann.* 107, 121 (1993)
- [26]. S. P. Murarka, “ Silicide for VLSI Applications” Academic Press, Orlando (1983).
- [27]. K. N. Tu, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 15 (1985) pp 147-176.
- [28]. M. Ronay, *Appl. Lett.* 42 (1989) pp 677-679.
- [29]. C. Canali, G Celoti, *J. Appl. Phys.* 50 (1979) pp 255-258.
- [30]. E.G. Colgan, J.P Gambino, Q.Z Hong, *Materials Science and Engineering*, R16 (1996) pp 43-96
- [31]. Steven Naflel, *Interactions of Transition Metals with Silicon (100) : The Ni-Si, Co-Si and Au-Si (100) Systems.* Thèse PhD, University of Western Ontario London, Canada (1999)
- [32]. Shyam P. Murarka, ‘Salicides thin films and their applications in microelectronics’ *Intermetallics* 3 (1995) pp. 173-186
- [33]. Florian Cacho, « Etude et simulation de la siliciuration du nickel : application dans les technologies MOS », Thèse doctorat, Ecole des mines de Paris (2005).
- [34]. M. Wittmer, K. N Tu, *Phys. Rev.*, B29 (1984) p 2010.
- [35]. U. Gottlieb, F. Nava, M. Atfionte, O. Laborde and R. Madar, in “Properties of Metal Silicides”, eds. K. Maex and M. Van Rossum, HSPEC, London (1995) p 189.
- [36]. F. M. d’Heurle, C. S. Petersson, J. E. E. Baglin, Formation of thin films of NiSi: metastable structure, diffusion mechanisms in intermetallic compounds, *J. Appl. Phys.*, 55 (1984) pp 4208-4218.
- [37]. R. Pretorius “Prediction of silicide formation and stability using heats of formation” , *Thin Solid Films* 290-291 (1996) pp 477-484.
- [38]. K. N. Tu, E. Alessandrini, W. K. Chu, H. Krautle, and J. Mayer, *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.2, Pt. 1* (1974) p 669.
- [39]. P. Gas and F.M. d’Heurle, Formation by solide state reaction, *Applied Surface Sci.*, 73 (1993) pp 153-161.

- [40]. Milton Ohring, “the Materials Science of Thin Films”, Stevens Institute of Technology, Department of Materials Science and Engineering Hoboken, New Jersey chap 3 (1992) p 102.
- [41]. E. Harry, André, P. Juliet, Yves Pauleau, Thin Solid Film, 342 (1999) pp 207-213.
- [42]. C. Canali, G. Majni, G. Ottaviani, and G. Gelotti, J. Appl. Phys. 50 (1979).
- [43]. U. Gottlieb, F. Nava, M. Atfionte, O. Laborde and R. Madar, in “Properties of Metal Silicides”, eds. K. Maex and M. Van Rossum, HSPEC, London (1995) p 189.
- [44]. P. Viars and L. D. Calvert, eds., Pearson 's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, 2nd ed., ASM International, Materials Park, OH (1991).
- [45]. Ph. Lami et Y. Pauleau, Journ. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, 135 (1988) p 980.
- [46] T. Ohguro, S. Nakajima, M. Koike, T. Morimoto, A. Nishiyama, Y. Ushiku, IEEE Trans. Electron. Dev, 41 (1994) p 2305.
- [47]. A. Galerie, Traitements de Surface en Phase vapeur, Herms Science Publication, Paris, (2002) p 28 et p 42.
- [48]. Méthode Spectrométriques d’analyse et de Acterisation Diffraction X, pp 7-8, Axe « Génie des procédés », Centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne.
- [49]. J. J. Grob, P. Siffert, Prog. Cryst. Growth, Charact, J. Appl. Phys. 8 (1984) pp 59-106.
- [50]. Daniel David et Renard Caplin “Methodes usuelles de caractérisation de surface”, Eyrolles (1988).
- [51]. L.R. Doolittle, Nucl. Instr. Meth. B, 5 (1985) p 344.
- [52]. F. Kermiche, « Elaboration et étude physico-chimique de siliciure de fer ». Thèse de magister, uni. Batna, Algérie (2007).
- [53]. W. K. Chu, J. W. Mayer, M. -A. Nicolet, Backscattering Spectrometry, Academic Press, London (1978).
- [54]. N. Motta et N. E. Christensen, Phys. Rev. B 43 (1991) p 4902.
- [55]. N. Bibic, V. Milinovic, S. Dhar, K. P. Lieb, M. Milosavljevic, M. Silijegovic, D. Perusko, Thin Solid Films, 459 (2004) pp 23-27.
- [56]. L. C. Feldman, and J. W. Mayer, Fundamentals of surface and thin film analysis, North Holland – Elsevier (1986).
- [57]. N. Marin, Y. Serruys and P. Calmon, Extraction of lateral non-uniformity statistics from Rutherford backscattering spectra, Nucl. Instr. and Meth. B108 (1996) pp 179–187
- [58]. J-P. Eberhart, “Analyse structurale et chimique des matériaux”, ed. Dunod, Paris (1997), chp.58.

- [59]. C. Lgressus, « Microscopie électronique à balayage », Techniques de l'ingénieur, Ed CNRS, France, vol P1 (1995) p 865.
- [60]. Xin-Ping Qu, Yu-Long Jiang, Guo-Ping Ru, Fang Lu, Bing-Zong Li, C. Detavernier, R. L. Van Meirhaegheb, "Thermal stability, phase and interface uniformity of Ni-silicide formed by Ni-Si solid-state reaction", *Thin Solid Films* 462–463 (2004) pp 146– 150.
- [61]. F. F. Zhao , J. Z. Zheng , Z. X. Shen , T. Osipowicz , W. Z. Gao , L. H. Chan, "Thermal stability study of NiSi and NiSi₂ thin films", *Microelectronic Engineering*, 71 (2004) pp 104– 111.
- [62]. K. N. Tu and J. W. Mayer, "Thin Film Reactions and Diffusion", Eds. J. M. Poate, K. N. Tu and J. W. Mayer, Wiley, New York (1978).
- [63] H. Ishiwara, K. Hikosaka, M. Nagatomo and S. Furukawa, *Surface Sci.* 86 (1979) p 711.
- [64]. D. Ma, D. Z. Chi, M. E. Loomans , W. D. Wang , A. S. W. Wong , S. J. Chuaé " Kinetics of NiSi-to-NiSi₂ transformation and morphological evolution in nickel silicide thin films on Si (001)", *Acta Materialia*, 54 (2006) pp 4905–4911.
- [65] Wei Huang , Lichun Zhang, Yuzhi Gao, Haiyan Jin, "Effect of a thin W, Pt, Mo, and Zr interlayer on the thermal stability and electrical characteristics of NiSi", *Microelectronic Engineering*, 84 (2007) pp 678–683.
- [66]. M. Benkerri, " Thèse de Doctorat", Contribution à l'étude du contact Cu/Si, Université de Constantine, (1993).

ملخص:

الهدف من هذا البحث هو دراسة تأثير اتجاهات المساند علي تشكيل سيليسيدات النيكل بدلالة درجة حرارة التلدين. تحقيقا لهذه الغاية ، قمنا بترسيب شرائح رقيقة من النيكل ذات سمك 500 انغستروم فوق مساند من السليكون أحادية البلورة ذات اتجاهات مختلفة [100] [110] [111] ، وذلك (بعد ذلك إلى معالجات Si باستعمال طريقة التبخر الحراري . تخضع العينات (شرائح النيكل+مساند حرارية في درجات حرارة مختلفة (350-750°م). ولتتبع تطور بنية السيليسيدات قمنا باستخدام عدة ، و مطيافية التشتت (MEB)) ، المجهر الالكتروني الماسح DRX تقنيات هي : انعراج الأشعة السينية (، (RBS) الخلفي لروثرفورد .

حاد ونظيف Si و Ni و لقد تبين في الثلاث مجموعات من العينات بان السطح الفاصل بين ، مما يشير إلي عدم وجود أي تفاعل و / أو تشكل للأطوار خلال مرحلة التحضير. من ناحية أخرى . ومع ذلك ، فإن السيليسيد الأحادي Ni_2Si فالتلدين عند 350°م يؤدي إلى تشكيل السيليسيد

[Ni/Si (110)]. يظهر إلا في عينات المجموعة الأولى $NiSi$.

في عينات Ni_2Si و $NiSi$ المعالجة الحرارية عند 500°م تساعد علي تشكل الأطوار . عند $NiSi$ بينما في المجموعة الثالثة ، يظهر إلا الطور [Ni/Si (100)] و [Ni/Si (110)] المجموعتين يتشكل وينمو بالإضافة إلى السيليسيد 'الطور الأكثر وضوحا' $NiSi_2$ 750°م السيليسيد الثنائي [Ni/Si (111)] وعموما ، فإن التفاعل بطيء في حالة المجموعة الثالثة $NiSi$. الأحادي

نلاحظ أن حالة السطح تتعلق باتجاه المسند. (MEB) وأخيرا ، فبواسطة

الكلمات المفتاحية : الشرائح الرقيقة، النيكل، السليكون و سيليسيدات النيكل.

Title: « Study of the influence of the silicon orientation and the thermal annealing on the nickel silicides formation »

Abstract:

The goal of this investigation is to study the influence of the silicon orientation on the formation phenomenon of nickel silicides versus annealing temperature. For this purpose, Ni thin films of 500Å thickness were deposited on Si substrates with different orientations [100], [110] and [111], by thermal evaporation under high vacuum. The prepared samples were then annealed in a temperature range 350°-750°C during different times. The sample characterization was carried out by using X ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Rutherford backscattering spectrometry (RBS).

It was showed that, for the three series of samples, the interface between Ni and Si is sharp and clean, indicating that no reaction and/or phase formation was occurred during the preparation process. The annealing at 350°C leads to the formation of Ni₂Si silicide. However, the mono-silicide NiSi appears only in the samples of the first series [Ni/Si (110)]. Annealing at 500°C provokes the formation of Ni₂Si and NiSi phases in samples of series [Ni/Si (110)] and [Ni/Si (100)], however, in the third series [Ni/Si (111)], only NiSi phase was detected. The dominant phase is NiSi compound. At 750°C, the di-silicide NiSi₂, predominant phase, forms and grows epitaxially. The NiSi mono-silicide was also detected at this temperature.

In general, the reaction is less rapid in the case of the third series [Ni/Si (111)]. Finally, the SEM observation shows a surface morphology depending strongly on the substrate orientation.

Key words: Thin films, nickel, silicon, nickel silicides, solid state reaction

Titre : « Etude de l'influence de l'orientation du silicium et des recuits thermiques sur la formation de siliciures de nickel »

Résumé :

Le but de cette investigation est d'étudier l'influence de l'orientation des substrats sur la formation des siliciures de nickel en fonction de la température de recuit. A cet effet, nous avons déposé des couches minces de nickel d'épaisseur 500Å sur des substrats de silicium monocristallin, avec des orientations différentes [100], [110], [111], par évaporation thermique sous vide secondaire. Les échantillons ainsi préparés sont soumis à des recuits thermiques dans l'intervalle de température 350 - 750°C. La caractérisation de ces échantillons est effectuée à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la rétrodiffusion de Rutherford (RBS).

Il est montré, pour les trois séries d'échantillons, que l'interface entre Ni et Si est abrupte et propre, ce qui indique qu'aucune réaction et/ou formation de phases ne s'est produite lors de la préparation. Par ailleurs, le recuit à 350°C conduit à la formation du siliciure Ni₂Si. Cependant, le mono-siliciure NiSi apparaît seulement dans les échantillons de la première série [Ni/Si (110)].

Le recuit à 500°C provoque la formation des phases Ni₂Si et NiSi dans les échantillons des séries [Ni/Si (110)] et [Ni/Si (100)], tandis que dans la troisième série, seule la phase NiSi est détectée. La phase prédominante est le composé NiSi. A 750°C, le di-siliciure NiSi₂, phase prédominante, se forme et croît épitaixialement en plus du mono-siliciure NiSi.

D'une manière générale, la réaction est moins rapide dans le cas de la troisième série [Ni/Si (111)].

En fin, l'observation au MEB montre une morphologie de surface dépendant étroitement de l'orientation des substrats.

Mots clés : couches minces, nickel, silicium, siliciures de nickel, réaction solide