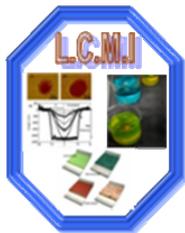


**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA**  
**RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



**UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE**  
**FACULTE DES SCIENCES EXACTES**  
**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**



N° d'ordre :

Série :

**MEMOIRE PRESENTE POUR OBTENIR**  
**LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE**

**Spécialité : SCIENCES DES MATERIAUX**

**Option : Semiconducteurs**

**THEME :**

*Etude de barrières de diffusion en vue  
d'application entre le nickel et le silicium*

Présenté par :

*Charafeddine SEDRATI*

Soutenu le 12 /12 /2010

Devant le Jury :

Président :	S. ACHOUR	Prof	Université Mentouri-Constantine
Rapporteur :	A. BOUABELLOU	Prof	Université Mentouri-Constantine
Examineur :	S. CHEKROUD	Prof	Université Mentouri-Constantine

# Remerciements

*Ce fut pour moi une grande chance que de pouvoir préparer cette thèse au laboratoire des couches minces et Interfaces à l'université Mentouri-Constantine.*

*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.*

*Tout d'abord je dois remercier mon cher enseignant regretté Monsieur **R. HALIMI** qui était un professeur à l'université de Mentouri -Constantine, et qui m'a proposé le sujet avant sa disparition.*

*Et il m'est agréable à remercier Monsieur **A. BOUABELLOU**, professeur à l'Université Mentouri -Constantine, qui a accepté de diriger ce mémoire, m'a accompagné au quotidien dans la préparation de ce travail avec la plus grande assiduité ainsi qu'avec des qualités humaines remarquables, et dont la présence au quotidien fut un atout majeur pour la réalisation de ce travail, tant d'un point de vue scientifique que moral.*

*J'adresse mes sincères remerciements à monsieur **S. ACHOUR**, professeur à l'Université de Mentouri-Constantine de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.*

*Je remercie monsieur, **S. CHEKROUD**, professeur à l'Université de Mentouri-Constantine, de m'avoir fait l'honneur accepté d'examiner mon travail.*

*Merci à l'équipe de prof **Dominique Mangelinck** de m'avoir fourni les échantillons et un merci special pour **A. Derafa** pour ses encouragements.*

*Mes Sincères remerciements à monsieur C. BENAZZOUZ et tout le groupe du CRNA (Centre de Recherche Nucléaire d'Alger) pour la caractérisation par RBS de nos échantillons.*

*Par ailleurs, je tiens à remercier mes très chers amis Sami et Meriem qui n'ont cessé de prodiguer encouragements et soutien moral pendant toute la période de ce travail.*

*Sans oublier à remercier tout mes amis de près ou de loin notamment Abbes, Fethi, Djamel, Boubakeur, Ayoub, Amina, Nadia, Selwa, Sihem, Khadidja, Afnen et Hiba.*

*Je remercie en particulier Fouad, Adel, Sarah, Lamia, Souheila et Amel avec qui j'ai partagé tant de moments de vie, heureux ou difficiles, et qui m'ont aidé à traverser certaines épreuves au cours de cette période.*

*Mes remerciements 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 : Tarek, Ramzi, Nadji, Fouzi, Yacine, Mourad, Badis, Fatima, Sabrina, Halima, Loubna, Zahira.*

## Dédicace

*A la mémoire de mon cher professeur R. HALIMI*

*A ma grande-mère Yamina pour toutes ses prières*

*A mes chers parents Rachid et Soraya pour le  
soutient depuis toujours*

*A tous mes frères et mes sœurs notamment la petite  
Rahma*

*A tous mes amis*

*Charafeddine*

# Table des matières

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

## Chapitre I : Généralités

I.A. Généralité sur les siliciures.....	3
I.A.1. Mécanismes fondamentaux de germination et de diffusion.....	3
I.A.1.1. Rappel sur la germination. ....	3
I.A.1.2. Mécanismes de diffusion.....	7
I.A.1.3. la loi de Fick.....	8
I.A.1.4 Solution de l'équation de Fick en milieu semi infini.....	9
a. Cas d'une concentration superficielle constante sur un monocristal (diffusion dans un solide semi infini).....	9
b. Cas général d'un monocristal.....	10
c. Cas de la diffusion dans un matériau polycristallin.....	10
I.A.1.5. De la loi de Fick vers l'équation de Nerst Einstein. ....	12
I.A.2. La croissance des phases. ....	13
I.A.2.1. Croissance d'une seule phase par réaction à l'état solide.....	13
I.A.2.2. Croissance linéaire- parabolique : Loi de Deal et Grove. ....	14
I.A.2.3. Croissance simultanée de deux phases ou plus. ....	17
I.A.2.4. Formation séquentielle des phases. ....	18
I.A.3. Phénomène de formation des siliciures.....	19
I.A.4. Classification des siliciures. ....	21
I.A.4.1. Les siliciures des métaux réfractaires.....	22
I.A.4.2. Les siliciures des métaux presque nobles.....	22
I.A.4.3. Les siliciures des métaux de terres rares. ....	22
I.B. Les siliciures de nickel. ....	22
I.B.1. Introduction. ....	22
I.B.2. Le diagramme de phase Ni-Si. ....	22
I.B.3. La formation des siliciures de nickel.....	23
I.B.3.1 L'aspect thermodynamique. ....	23
I.B.3.1.a chaleur de formation. ....	23
I.B.3.1.b. Composé défini.....	24
I.B.3.2. La séquence de formation.....	25

I.B.4. Cristallographie des phases. ....	27
I.B.5. Etat de l'art de la diffusion .....	28
I.B.6. Avantages du monosiliciure de nickel NiSi. ....	29
I.B.7. Formation de NiSi <sub>2</sub> . ....	30
I.B.8. Les enjeux de la stabilité morphologique de la couche de NiSi. ....	31
I.B.9. Barrière à la diffusion de nickel. ....	31

## **Chapitre II : *Téchniques expérimentale***

II.A. Techniques d'élaboration des couches minces et des siliciures massifs.....	33
II.A.1. Nettoyage des substrats.....	33
II.A.2. Pulvérisation cathodique.....	33
II.A.3. Protocole de dépôt.....	34
II.A.3.1. Dépôts d'un élément : Ni pur, Mo ou W (comme intercouche). ....	34
II.A.3.2 La co-déposition.....	35
II.A.4 Recuit thermique rapide.....	36
II.B. Techniques de caractérisations.....	37
II.B.1 Diffraction des rayons X .....	38
II.B.1.1 Principe de la diffraction des rayons X .....	38
II.B.1.2. Technique de mesure.....	39
II.B.1.3. Identification des phases. ....	39
II.B.1.4. Dispositif de diffraction. ....	40
I.B.2. Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) .....	41
II.B.2.1 Introduction .....	41
II.B.2.2 Principe de la technique. ....	42
II.B.2.3. Concepts de bases.....	42
II.B.2.3.1. Facteur cinématique .....	43
II.B.2.3.2. Section efficace de diffusion. ....	44
II.B.2.3.3. Pouvoir d'arrêt. ....	46
II.B.2.3.4. Perte d'énergie. ....	46
II.B.2.3.5. Stragging. ....	47
II.B.2.4 Dispositif expérimental associé à la RBS. ....	47
a. Accélérateur linéaire.....	48
b. Chambre à réaction :.....	49
c. Détection et chaîne de spectrométrie.....	50
d. Chaîne de spectrométrie. ....	51
II.B.2.5. Mesure de l'épaisseur des couches minces. ....	52

II.B.2.6 Programme RUMP (Rutherford Universal Manipulation Program).....	54
--	----

### **Chapitre III : *Résultats et discussions***

III.A. Analyse par DRX.....	56
III.A.1. Echantillon de référence Ni/Si.....	56
III.A.2. Ni/Barrière de diffusion/Si(100).....	57
III.A.2.1. Ni/Mo/Si(100) .....	57
III.A.2.2. Ni/W/Si(100) .....	60
III.A.3. Les alliages .....	62
III.A.3.1. Ni <sub>1-x</sub> Mo <sub>x</sub> /Si(100).....	62
III.A.3.2. Ni <sub>1-x</sub> W <sub>x</sub> /Si(100) .....	64
III.B. Analyse par RBS.....	66
III.B.1. Simulation des spectres RBS expérimentaux .....	66
III.B.2. Ni(50nm)/Si(100).....	67
III.B.3. Ni/ barrière de diffusion/Si.....	68
III.B.3.1 Ni/Mo/Si(100).....	68
III.B.3.2 Ni/W/Si(100) .....	72
III.B.4. Les alliages .....	76
III.B.4.1. Ni <sub>1-x</sub> Mo <sub>x</sub> /Si.....	76
III.B.4.2. Ni <sub>1-x</sub> W <sub>x</sub> /Si .....	78
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>81</b>
<b>Références</b> .....	<b>83</b>

---

# *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 [1].

L'utilisation des siliciures permet d'augmenter la vitesse de commutation en réduisant les résistances de contact et d'interface dans les transistors MOS. Elle est même envisagée pour remplacer le Si-poly de la grille des transistors FUSI. Aujourd'hui, l'industrie microélectronique utilise principalement  $TiSi_2$  et  $CoSi_2$ , mais avec la réduction de la taille des composants, ces derniers atteignent leurs limites de fiabilité, ce qui impose l'intégration de nouveaux composés. Le choix du siliciure doit par conséquent tenir compte de ses propriétés électriques mais aussi de ses caractéristiques thermocinétiques et métallurgiques (stabilité thermique, espèce mobile).

Actuellement, plusieurs siliciures de matériaux sont en compétition pour l'application du procédé salicide (Self Aligned Silicide) pour les composants de dimensions inférieures à 45 nm (largeur de grille) [2]. A cet effet, le siliciure de nickel est considéré comme le siliciure métallique le plus adapté. Par rapport à  $TiSi_2$  et  $CoSi_2$  utilisés dans les technologies antérieures, NiSi est élaboré à basse température tandis que sa formation consomme peu de silicium. Ceci est avantageux dans la perspective d'une réduction toujours plus importante des profondeurs de jonctions [3,4].

Cependant, l'utilisation de NiSi est limitée à cause de son instabilité thermique qui se manifeste par deux effets apparaissant à haute température:

- ❖ L'agglomération
- ❖ La transformation en  $NiSi_2$

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour améliorer la stabilité thermique de NiSi comme l'implantation des espèces dans le substrat ou bien l'ajout d'une couche intermédiaire [5-7], et aussi l'hydrogénisation de surface de silicium permettant de prévenir la siliciuration de nickel.

Dans notre travail, on utilise le Mo et le W comme barrières de diffusion entre le film de nickel et le substrat de silicium, soit sous forme des intercouches à l'interface Ni/Si avec différentes épaisseurs (1- 4 nm), soit comme dopants dans le nickel avec un pourcentage de 5% et de 10 %.

La présente étude est réalisée pour comprendre, d'une part l'effet de chaque barrière de diffusion sur la formation et la croissance des siliciures lors de la réaction à l'état solide d'une couche mince de nickel avec le substrat de silicium et, d'autre part, la redistribution du molybdène et du tungstène lors de la formation des siliciures de nickel.

En plus de l'introduction et de la conclusion générale, le contenu du 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 des métaux de transition. Pour le cas spécifique du système Ni /Si, les avantages pour ces applications pratiques et les limites problématiques rencontrées, y sont rapportés.
- Le deuxième chapitre est consacré aux procédures expérimentales suivies pour réaliser les couches minces des siliciures de nickel. Les différentes méthodes de caractérisation utilisées, principalement la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie d'ions rétrodiffusés de Rutherford (RBS) sont décrites aussi dans ce chapitre.
- Le troisième et dernier chapitre est consacré aux résultats expérimentaux, obtenus à l'aide des deux techniques DRX et RBS relatif à la formation et croissance de siliciures de nickel NiSi et NiSi<sub>2</sub> en présence de Mo ou W comme barrière de diffusion variant les épaisseurs des films des films Mo (W) interposé et la teneur de Mo (W) des alliages Ni<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub> (W<sub>x</sub>).

*Chapitre I*  
***Généralités***

## I.A. Généralité sur les 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 partiellement consommée pour former une phase  $M_xSi_y$  [8] (figure I.1.).

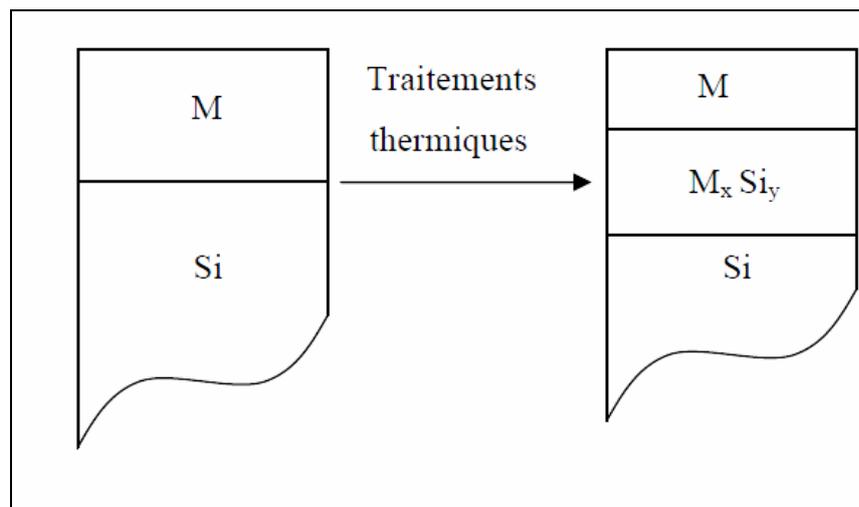


Figure I.1. Formation des siliciures.

La préparation des siliciures par réaction métal/silicium est un exemple de "diffusion réactive". L'intérêt appliqué de la diffusion réactive a motivé de nombreuses études des cinétiques et des mécanismes de réaction à l'état solide [9].

Les trois étapes de formation des siliciures sont les suivantes:

- 1) La germination,
- 2) La croissance latérale des germes jusqu'à l'obtention d'une couche uniforme,
- 3) La croissance normale de la phase par diffusion réactive.

Afin de mieux appréhender ces étapes il est nécessaire de connaître les mécanismes fondamentaux mis en jeu lors de la formation des phases des siliciures.

### I.A.1. Mécanismes fondamentaux de germination et de diffusion.

#### I.A.1.1. Rappel sur la germination [10].

En couches minces (épaisseur inférieure à 100 nm), les effets de germination deviennent prédominants pour la formation de certaines phases comme  $CoSi_2$ ,  $NiSi_2$  et  $C54$  de  $TiSi_2$  [11].

Dans la partie suivante les mécanismes mis en jeu lors de la germination, vont être détaillés.

Dans un système en équilibre métastable, des modifications de la composition et de l'arrangement atomique se produisent constamment. Les régions où ces modifications se produisent sont de faible étendue, leurs existences sont courtes, elles disparaissent et sont remplacées par d'autres en d'autres endroits : elles sont appelées embryons. Les embryons qui ont une taille suffisante, une structure et une concentration convenables deviendront les germes de la nouvelle phase, les autres disparaîtront.

Il existe deux types de germination appelés germination homogène et germination hétérogène [10] :

- La germination homogène se fait de manière aléatoire dans le système qui va subir la transformation. Ceci n'est possible que si le système est chimiquement homogène et exempt de défauts.
- En réalité, les solides contiennent des imperfections (précipités d'impuretés insolubles, défauts linéaires et de surface,...). Ces défauts sont des sites préférentiels de germination. C'est la germination hétérogène.

Des modèles énergétiques permettent de décrire la formation de germes tridimensionnels lors des transformations en phase solide. On présentera les modèles dans un cas « simple » de germination homogène puis pour des cas de germination hétérogène.

#### **- cas de la germination homogène sans changement de composition de phases :**

La création de germes d'une nouvelle phase  $\alpha$  va dépendre de la variation d'énergie libre du système. Elle implique l'apparition d'une surface délimitant un certain volume de la phase stable en formation. La diminution de l'énergie libre totale ( $\Delta G$ ) du système considéré permet la formation de germes. Différentes énergies vont entrer en compétition dans la variation d'énergie libre totale :

- Gain en énergie libre volumique dû à la création d'un volume  $V$  de la phase  $\alpha$ . Ce volume présente une énergie  $-V\Delta G_v$  où  $\Delta G_v$  représente l'énergie libre par unité de volume.
- Présence d'une énergie de déformation : Il y a variation du volume spécifique. Il est donc nécessaire de tenir compte des contraintes exercées par la phase mère dans l'expression de la variation d'énergie libre accompagnant la formation de l'embryon. Cette énergie mécanique par unité de volume  $\Delta G_s$  accroît l'énergie critique de germination de  $+V\Delta G_s$ .

- Création de nouvelles interfaces d'aire  $A$  se traduisant par une augmentation de l'énergie libre de  $+A\gamma$  où  $\gamma$  est l'énergie interfaciale.

La variation d'énergie libre totale s'écrit donc:

$$\Delta G = -V\Delta G_v + V\Delta G_s + A\gamma \dots \dots \dots (I.1)$$

A l'intérieur de la phase mère, il se forme un regroupement d'atomes appelé embryon ayant la structure de la phase  $\alpha$  et que l'on estime sphérique si l'énergie interfaciale  $\gamma$  est isotrope. Dans ces conditions, la variation d'énergie libre qui accompagne la formation d'un embryon de rayon  $r$  s'écrit :

$$\Delta G = (4\pi r^3/3)(\Delta G_s - \Delta G_v) + 4\pi r^2 \gamma \dots \dots \dots (I.2)$$

Une représentation schématique de l'évolution de  $\Delta G$  en fonction de  $r$  est présentée sur la figure I.2.

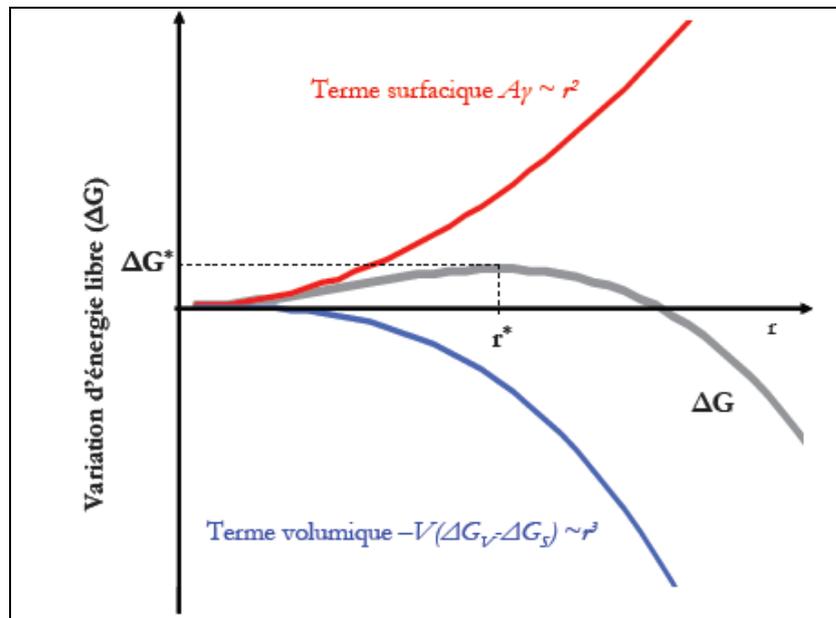


Figure I.2. Variation de l'énergie libre en fonction du rayon du germe dans le cas d'une germination homogène. Les contributions de surface et de volume sont également représentées.  $\Delta G^*(r^*)$  représente la valeur maximale de la variation d'enthalpie.

La variation de l'énergie libre atteint une valeur maximale  $\Delta G^*(r^*)$  telle que :

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 0, \text{ soit } r^* = 2\gamma / (\Delta G_v - \Delta G_s) \dots \dots \dots (I.3)$$

$$\text{Et } \Delta G^*(r^*) = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v - \Delta G_s)^2} \dots \dots \dots (I.4)$$

Le rapport  $\gamma^3/(\Delta G_v - \Delta G_s)^2$  est déterminant : pour qu'une phase puisse germer, il est nécessaire de franchir la barrière d'énergie libre maximale  $\Delta G^*$ .

L'embryon de rayon  $r^*$  est appelé embryon de taille critique. Toute augmentation de taille à partir de  $r^*$  diminue l'énergie libre totale du système dans lequel se trouve l'embryon. Il aura donc tendance à se développer, et ce sera alors la croissance de la nouvelle phase qui débutera.

Ces mécanismes de formation des germes permettent d'expliquer l'absence de formation de phases (dont la barrière d'énergie libre est plus ou moins importante) prévues dans le diagramme de phase du matériau [12].

#### - cas de la germination hétérogène:

La germination dans les solides est quasiment toujours hétérogène. Les sites préférentiels de germination sont des défauts hors équilibre comme les joints de grains, les dislocations, les surfaces de particules étrangères et tout ce qui permet d'augmenter l'énergie libre du matériau. Si la création d'un germe résulte de la destruction d'un défaut, une certaine énergie libre de défauts ( $\Delta G_d$ ) sera libérée et va ainsi réduire l'énergie d'activation à la germination. L'expression de la variation d'énergie libre totale pour un système hétérogène  $\Delta G_{het}$  est alors:

$$\Delta G_{het} = -V(\Delta G_v - \Delta G_s) + A\gamma - \Delta G_d \dots \dots \dots (I.5)$$

Porter et al. [13] montre que l'énergie critique de germination hétérogène est plus faible que l'énergie critique de formation homogène.

$$\Delta G^*_{hétérogène} < \Delta G^*_{homogène} \dots \dots \dots (I.6)$$

Par exemple, aux joints de grain on peut montrer que l'énergie critique de germination est d'autant plus faible que l'énergie superficielle du joint est grande [14].

Pour une dislocation, la distorsion du réseau produite peut favoriser la germination pour plusieurs raisons :

L'effet principal d'une dislocation dans un réseau est de réduire l'énergie mécanique  $\Delta G_s$  en réduisant les contraintes globales du germe formé. De plus, la dislocation peut être le lieu d'une ségrégation qui tend à modifier la composition locale de la phase mère en l'approchant de la composition du précipité. La présence de dislocations peut aussi favoriser la croissance de l'embryon – germe de taille inférieure au rayon critique – en lui fournissant un chemin préférentiel de croissance avec une énergie d'activation plus faible.

Les dislocations ne permettent pas de réduire l'énergie d'interface. Ceci signifie que la phase venant de germer, dont la croissance se fait le long des dislocations, requiert de forte

similitude dans ses paramètres de maille avec le réseau du substrat afin qu'une interface de croissance du précipité se forme.

### I.A.1.2. Mécanismes de diffusion.

Les phénomènes de diffusion atomique ont été décrits dans de nombreux ouvrages [14,15]; nous ne présenterons que les éléments principaux.

Le phénomène de diffusion est un processus thermiquement activé qui correspond à la migration des particules (atomes, ions, électrons libres) à l'intérieur d'un système. Le déplacement effectif de ces particules est dû à l'existence d'un gradient de potentiel qui peut être d'origine chimique (gradient de potentiel chimique), électrique (champ électrique), mécanique (gradient de contraintes), ou thermique (gradient de température). Ce gradient représente la force motrice de la diffusion.

Dans un réseau cristallin, la migration des atomes est rendue possible par l'existence de défauts ponctuels (lacunes, sites interstitiels) ou étendus (dislocations, joints de grains).

Les principaux mécanismes de la migration des atomes dans les matériaux comme les intermétalliques sont:

-Mécanisme lacunaire: dans un matériau, il existe un certain nombre de sites non occupés par les atomes (appelés lacunes). Ces sites vacants vont permettre un déplacement plus au moins rapide selon la nature de l'atome qui migre et la concentration des lacunes. C'est le mécanisme le plus fréquent qui contrôle l'autodiffusion dans les métaux purs.

-Mécanisme interstitiel direct: l'atome migre dans le réseau en sautant d'un site interstitiel à un autre. Ce mécanisme concerne principalement les éléments de petite taille qui se dissolvent en position interstitielle (H, C, N pour les métaux). Ce mécanisme de diffusion permet un déplacement très rapide des atomes puisqu'il n'est pas limité par un nombre de défauts utilisables.

Pour qu'un atome se déplace il faut qu'il ait une énergie suffisante pour changer de site. Un atome situé sur un site stable vibre autour de sa position d'équilibre avec une fréquence  $\nu_0$  (fréquence de Debye), l'amplitude de ces vibrations est fonction de la température ( $kT$ ). Si la température est suffisante, l'atome aura alors une amplitude suffisante pour franchir la barrière d'énergie  $G_m$  (cette valeur représente l'enthalpie libre de migration d'un atome ou d'une lacune). La probabilité de franchissement de la barrière ( $P_{Gm}$ ) est donc donnée par l'expression :

$$P_{Gm} = \exp(-G_m/kT) \dots\dots\dots (I.7)$$

La diffusion se fait aléatoirement, sans flux de matière, pour une concentration d'atomes ou de lacunes homogènes dans le solide. Si les concentrations sont inhomogènes dans le solide, il existe alors un gradient de concentration qui entraîne un flux de matière. Cette diffusion décrite par la loi de Fick (1855) [10] n'est cependant utilisable que lorsque le flux de matière est proportionnel au gradient de la concentration.

**I.A.1.3. la loi de Fick.**

On considère un système constitué par une phase intermédiaire ( $M_xSi_y$ ) en croissance entre un métal M et du silicium (Si) schématisé par la figure I.3. on suppose que cette phase puisse croître par diffusions du métal et du silicium dans le siliciure. L'épaisseur de la phase  $M_xSi_y$  à un instant donné de la réaction est notée  $L(t)$ .

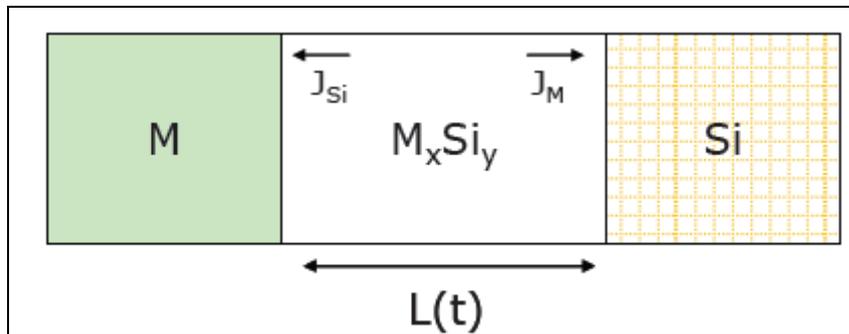


Figure I.3. Schéma de croissance de la phase  $M_xSi_y$  d'épaisseur  $L(t)$  par réaction à l'état solide entre le métal (M) et le silicium (Si).

Pour une diffusion unidirectionnelle, en présence d'un gradient de concentration  $\partial C / \partial x$ , l'expression de la loi de Fick est la suivante:

$$J_M = -D_M \frac{dC}{dx} \dots\dots\dots (I.8)$$

où x est la position (cm),  $J_M$  le flux d'atomes par unité de surface et de temps (at/cm<sup>2</sup>.s),  $D_M$  le coefficient de diffusion (cm<sup>2</sup>/s) et  $\partial C / \partial x$  le gradient de concentration, C est la concentration des atomes M dans la phase  $M_xSi_y$ .

En régime non permanent, il faut compléter l'équation de Fick par une équation-bilan, en exprimant la conservation de la matière diffusante :

$$\frac{\partial J_M}{\partial t} = -\frac{\partial C}{\partial t} \dots\dots\dots (I.9)$$

En combinant les deux équations et en supposant que  $D$  est indépendant de la concentration, on obtient l'équation de diffusion appelée généralement deuxième équation de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_M \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \dots\dots\dots (I.10)$$

Du point de vue mathématique, la deuxième équation de Fick est une équation différentielle linéaire du second ordre. Pour la résoudre, il est nécessaire de définir les conditions initiales et les conditions aux limites [15].

Lorsque la diffusion s'effectue par un mécanisme unique sur un même domaine de température, le coefficient de diffusion  $D$  suit une loi d'Arrhenius :

$$D_M = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \dots\dots\dots (I.11)$$

Les termes  $D_0$  (terme pré-exponentiel) et  $Q$  (énergie d'activation) sont des caractéristiques du mécanisme de diffusion. C'est-à-dire que le premier terme correspond à la somme de la variation d'entropie liée à la fois à la formation des défauts et à la migration des atomes, alors que l'autre terme correspond à la somme de la barrière énergétique de migration de l'atome et de l'énergie de formation des défauts.

#### I.A.1.4 Solution de l'équation de Fick en milieu semi infini.

##### a. Cas d'une concentration superficielle constante sur un monocristal (diffusion dans un solide semi infini).

Lorsqu'on dépose une couche assez épaisse sur un monocristal, on peut considérer que la concentration à la surface et à l'interface est constante.

$$\text{Soient les conditions initiales:} \quad t = 0, \quad x > 0 \quad C(x, 0) = C_0$$

$$\text{Soient les conditions aux limites:} \quad \forall t > 0, \quad x = 0 \quad C(0, t) = C_s$$

L'équation de Fick admet alors comme solution:

$$\frac{C(x, t) - C_s}{C_0 - C_s} = \text{erf}\left(\frac{-x}{2\sqrt{Dt}}\right) \dots\dots\dots (I.12)$$

*erf* désigne la fonction erreur ou intégrale de Gauss [16] :  $\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-u^2) du$

### b. Cas général d'un monocristal

Le profil après recuit peut être calculé numériquement en utilisant la seconde équation de Fick:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D_M \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \dots\dots\dots (I.13)$$

Où  $C(x, t)$  est la concentration à la profondeur  $x$  et au temps  $t$ , et  $D_M$  est le coefficient de diffusion. Cette équation permet de calculer l'évolution de la concentration en chaque position et à chaque instant. L'équation doit être adaptée à des données discrétisées afin d'être utilisable dans un programme de simulation, la discrétisation de l'équation de Fick donne :

$$\frac{C_x^{t+1} - C_x^t}{\Delta t} = D_M \left[ \frac{C_{x+1}^t - 2C_x^t + C_{x-1}^t}{\Delta x^2} \right] \dots\dots\dots (I.14)$$

$\Delta t$  et  $\Delta x$  représentent respectivement le pas de temps et le pas en profondeur. Ces deux valeurs doivent satisfaire le critère de stabilité suivant:  $\frac{2D\Delta t}{(\Delta x)^2} \leq 1$

Ce critère implique que le pas de temps  $\Delta t$  soit, au maximum, le temps nécessaire pour diffuser sur une distance  $\Delta x$ .

Cette équation permet donc, par itérations successives, de calculer l'évolution du profil de concentration à chaque pas de temps. Elle permet ainsi de simuler un profil après un recuit d'une durée donnée. Cependant, dans le cas d'un matériau polycristallin, la diffusion est plus complexe car le coefficient de diffusion est différent dans les grains et aux joints de grains.

### c. Cas de la diffusion dans un matériau polycristallin.

Lors de la réaction d'un film métallique avec un substrat de silicium, il se forme en général des phases intermétalliques polycristallines comme pour les matériaux massifs. En plus des défauts ponctuels, les phases formées comportent également des défauts étendus, linéaires (dislocations) ou plans (surfaces, joints de grains, macles). Dans ces zones, il y a une discontinuité des propriétés du cristal: la structure cristalline est modifiée et est en général de plus faible compacité. Il en résulte une inhomogénéité de diffusion : la présence des défauts étendus contribue à une accélération locale du transport de la matière. En général, les joints de grain sont les principaux défauts qui provoquent une variation de diffusion. Les facteurs qui influencent de façon remarquable l'homogénéité de diffusion sont alors évidemment la densité des joints de grain et les conditions de mesure. Dans ce cas, le modèle qui doit être

utilisé prend en compte la diffusion dans le volume et dans les joints [17]. Dans ce modèle, les joints de grain sont perpendiculaires à la surface. Ils ont un coefficient de diffusion en général plus élevé que celui du volume du grain. Ils constituent dans ce cas un court-circuit de diffusion. La figure I.4. montre l'allure de la courbe iso-concentration autour d'un joint de grain dans le cas où l'élément diffusant est déposé en surface.

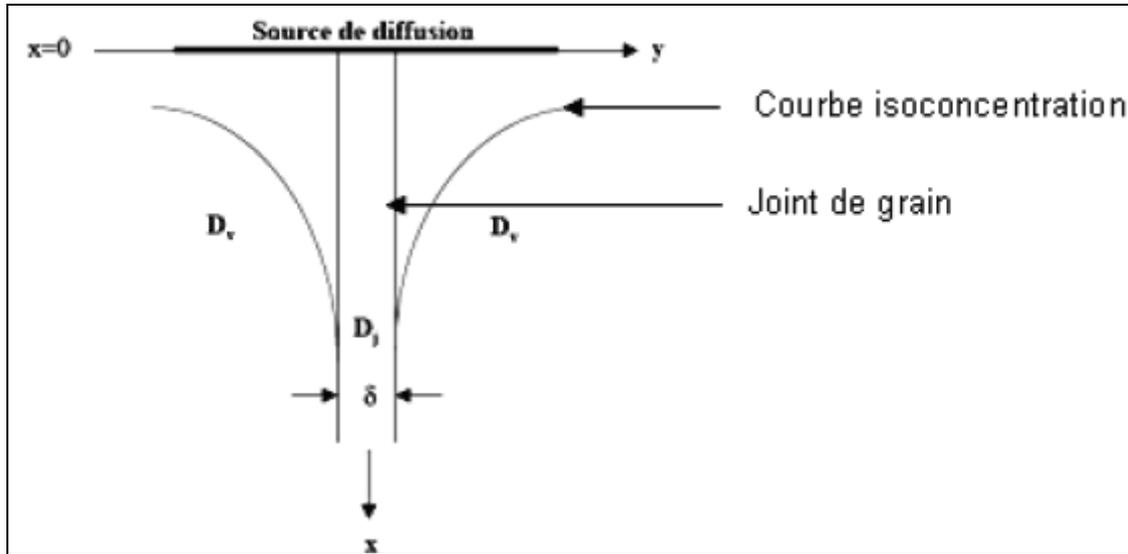


Figure I.4. Diffusion 2D autour d'un joint de grain selon le modèle de Fisher [17].

On constate que les atomes diffusent majoritairement près de la surface et qu'une partie utilise le joint de grain pour diffuser plus profondément et rejoindre le volume du grain. Mais dans certains cas, un type de diffusion (aux joints de grains ou en volume) peut être négligé devant l'autre. Il existe donc trois régimes de diffusion qui ont été décrits par Harrison [18]. Ces trois régimes sont les suivants:

Régime A: forte pénétration volumique: lorsque la pénétration volumique est très supérieure à la taille des grains, les zones d'influence de deux joints de grains vont se recouper. On peut utiliser les solutions de l'équation de Fick, avec un coefficient apparent  $D_{app}$  donné par l'équation de Hart [16]:

$$D_{app} = (1 - f) D_v + f D_j \dots \dots \dots (I.15)$$

où  $f$  est la fraction volumique de sites cristallins situés dans les joints,  $D_j$  le coefficient de diffusion le long de ces sites, et  $D_v$  le coefficient de diffusion volumique.

Régime B: pénétration volumique intermédiaire: la diffusion se produit dans les joints et simultanément en volume à partir de la surface et latéralement à partir des joints. Les champs de diffusion des joints de grains n'interfèrent pas et il devient indispensable de

disposer d'un modèle de joints de grains pour analyser la pénétration. Dans cette partie, on ne détaille pas les solutions ou les modèles qui sont proposés dans la littérature [15].

Régime C: pénétration volumique négligeable: il s'agit de l'opposé du régime A; la pénétration volumique est très inférieure à celle dans les joints de grains. Du point de vue de la diffusion, on est en présence d'un matériau homogène de type 'joints de grains'. Théoriquement, on peut utiliser les solutions de l'équation de Fick et déterminer directement le coefficient de diffusion intergranulaire.

#### I.A.1.5. De la loi de Fick vers l'équation de Nerst Einstein.

La loi de Fick est basée uniquement sur la proportionnalité entre le flux d'atomes et le gradient de concentration mais elle ne tient pas compte d'autres phénomènes qui peuvent intervenir dans la diffusion. Cette limitation est parfaitement illustrée par l'expérience de Darken qui concerne un couple de diffusion ternaire FeC/FeCSi de même teneur en carbone. La loi de Fick ne prévoit aucun mouvement d'atomes de carbone puisque  $C_c^{\text{FeC}} = C_c^{\text{FeSi}}$ . Or, les auteurs ont observé un appauvrissement de la concentration en carbone du côté de FeCSi au profit de FeC, comme le montre la figure I.5. Ce phénomène s'explique par le fait que le silicium accroît l'activité thermodynamique du carbone qui va donc migrer vers la région pauvre en silicium.

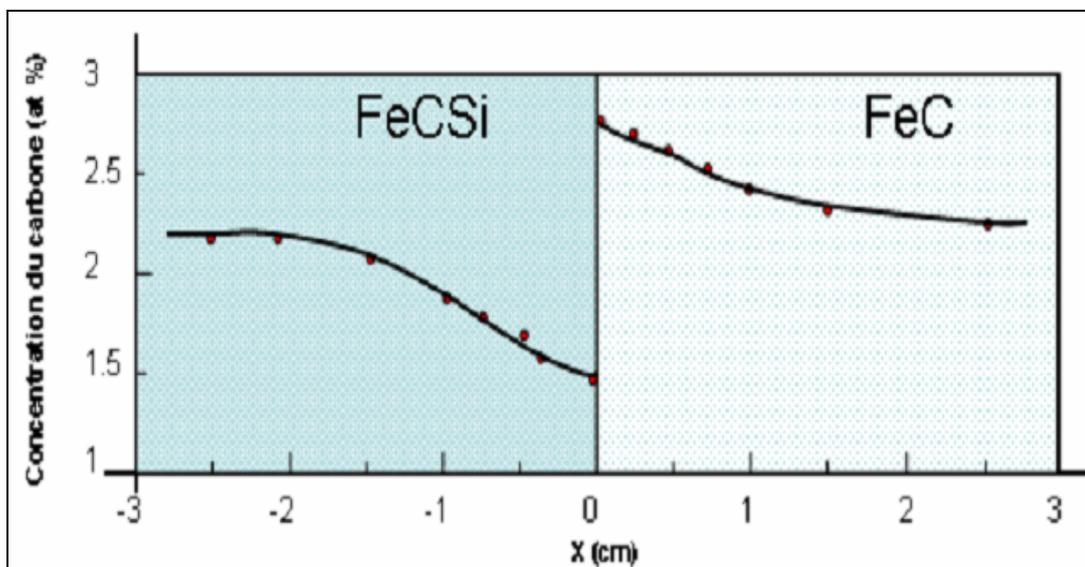


Figure I.5. Expérience de Darken : mise en évidence de la redistribution du carbone dans un couple de diffusion FeC/FeCSi après un recuit de 13 jours à 1050°C.

L'équation de diffusion appropriée pour analyser une réaction dont la force motrice est un gradient de potentiel chimique est l'équation de Nernst-Einstein [12]. Contrairement à la première loi de Fick, elle inclut explicitement les termes thermodynamiques :

$$J_i = -X_i N \frac{D}{K_B T} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \dots\dots\dots (I.16)$$

Avec:

- $X_i$ : représente la fraction atomique du constituant  $i$  dans la phase (par exemple 2/3 pour le dans  $M_2Si$ ),
- $K_B$ : Constante de Boltzmann [ $eV.K^{-1}.at^{-1}$ ]
- $N$ : nombre total d'atomes par unité de volume dans la phase [ $at.cm^{-3}$ ],
- $D_i$ : coefficient de diffusion du constituant  $i$  dans la phase [ $cm^2.s^{-1}$ ],
- $J_i$ : flux d'atomes  $i$  traversant la phase [ $at.cm^{-2}.s^{-1}$ ],
- $\frac{\partial \mu}{\partial x}$ : gradient de potentiel chimique dans la phase [ $eV.at^{-1}.cm^{-1}$ ].

## I.A.2. La croissance des phases.

### I.A.2.1. Croissance d'une seule phase par réaction à l'état solide.

Prenons l'exemple d'une phase intermétallique  $M_xSi_y$  qui se forme à partir de  $M$  et  $Si$ . La mise en contact entre deux corps purs  $M(\alpha)$  et  $Si(\beta)$  au sein d'une enceinte chauffée forme un système hors équilibre. Supposons qu'il n'existe qu'une seule phase intermédiaire stable  $\gamma$  à la température  $T_0$  sur le diagramme de phase des deux éléments (figure I.6), le gain d'énergie libre associé à la formation de cette phase constitue le moteur de cette réaction.

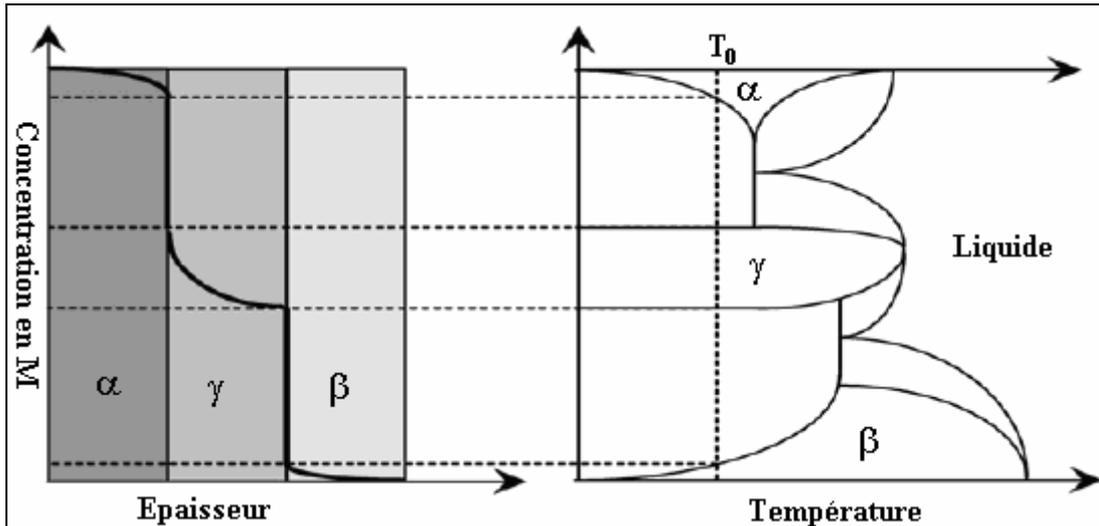


Figure I.6. Profil de concentration de l'élément M (partie gauche) prédit par le diagramme de phases (partie droite) pour le couple M/Si après traitement thermique à une température  $T_0$ .

D'une manière simplifiée, la formation de ce composé  $M_xSi_y$  nécessite, en général, en premier lieu sa germination puis sa croissance.

#### I.A.2.2. Croissance linéaire- parabolique : Loi de Deal et Grove.

Au début d'une réaction, la croissance est bien limitée par la réaction à l'interface donc l'épaisseur de la phase en croissance est linéaire avec le temps ( $L(t) \propto K_i t$ ), avec  $K_i$  est la constante de réaction et  $t$  le temps de réaction.

Au fur et à mesure que l'épaisseur augmente, la distance que les atomes M et Si ont à parcourir avant d'atteindre l'interface où a lieu la réaction est de moins en moins négligeable. La croissance de la phase n'est pas limitée par la réactivité interfaciale mais par le nombre d'atomes (flux) qui atteignent cette interface. L'épaisseur de la phase suit alors une loi en racine du temps caractéristique d'un phénomène limité par la diffusion ( $L^2(t) \propto K_d t$ ). C'est la croissance «linéaire-parabolique», avec  $K_d$  le coefficient de diffusion de l'espèce mobile dans le siliciure en croissance.

Cette loi a été formalisée par Evans [19] en 1924 puis observée par Deal et Grove en 1965 dans le cas de l'oxydation du silicium [16]. Elle combine les deux phénomènes qui régissent la croissance : la diffusion et la réaction à l'interface. Pour l'expliquer, on considère le couple de diffusion M (métal) déposé sur le substrat de Si où l'application d'un recuit thermique conduit à la formation d'une phase  $M_xSi_y$  entre M et Si. On suppose que M est la seule espèce qui diffuse.

La variation du potentiel chimique de M ( $\mu^M$ ) dans les différentes phases est représentée dans la figure I.7.

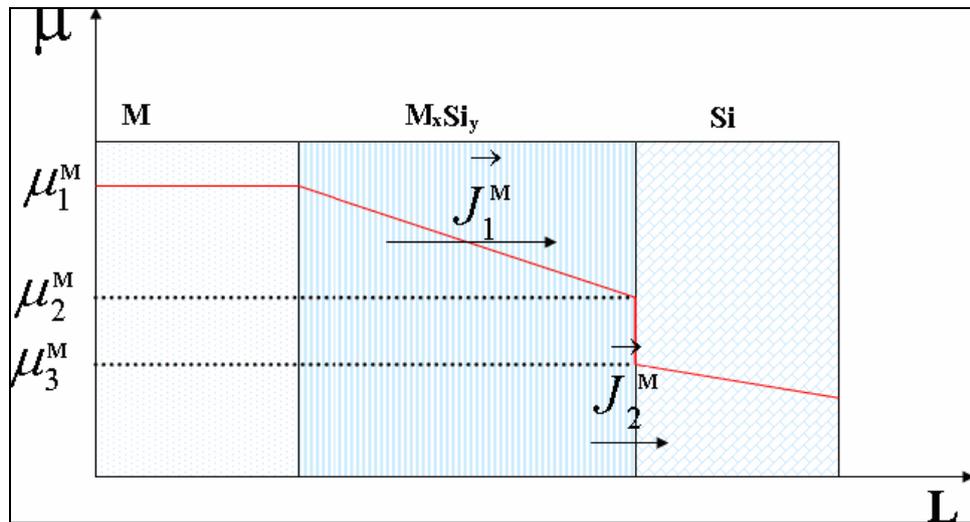


Figure I.7. Schématisation de la croissance de la phase  $M_xSi_y$  et de la variation du potentiel chimique de M en fonction de la distance ( $L$ ).

On considère que la croissance de la phase  $M_xSi_y$  ne se fait que dans la direction normale à la surface. Dans la figure ci-dessus on observe la présence de deux flux,  $J_1^M$  et  $J_2^M$ , qui sont respectivement le flux des atomes M dans la phase  $M_xSi_y$  et le flux des atomes M à l'interface  $M_xSi_y/Si$ . Les expressions de ces deux flux s'écrivent à partir de la relation de Nernst-Einstein de la manière suivante:

$$J_1^M = -C_M \frac{D_M}{K_B T} \frac{\partial \mu^M}{\partial d} = -C_M \frac{D_M}{K_B T} \frac{\mu_2^M - \mu_1^M}{L} \dots \dots \dots (I.17)$$

où  $C_M$  est la concentration en élément M,  $D_M$  est le coefficient de diffusion de M dans la phase  $M_xSi_y$  et  $L$  est l'épaisseur de la phase  $M_xSi_y$ . La variation du potentiel chimique ( $\Delta\mu^M$ ) représente la force motrice pour la diffusion, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour déplacer un atome M de l'interface M/ $M_xSi_y$  et le faire diffuser dans la phase  $M_xSi_y$  jusqu'à l'interface  $M_xSi_y/Si$ .

$$J_2^M = -C_M v_M \frac{\mu_2^M - \mu_1^M}{K_B T} \dots \dots \dots (I.18)$$

Où  $v_M$  est la vitesse de réaction interfaciale.

En régime permanent, les deux flux  $J_1^M$  et  $J_2^M$  sont égaux. Ainsi, en égalisant les deux équations, (I.17) et (I.18), on peut exprimer le potentiel chimique  $O_2$  en fonction des deux autres potentiels chimiques!  $O_1$  et  $O_3$ .

$$\mu_2^M = \frac{(v_M L \mu_3^M + D_M \mu_1^M)}{D_M + v_M d} \dots\dots\dots (I.19)$$

En remplaçant cette expression de  $\mu_2^M$  dans l'équation (I.17), on déduit l'expression du flux  $J_1^M$  en fonction de  $\mu_1^M$  et  $\mu_3^M$  :

$$J_1^M = -C_M \frac{D_M}{K_B T} \frac{v_M}{D_M + v_M L} (\mu_3^M - \mu_1^M) \dots\dots\dots (I.20)$$

De plus, on peut lier directement l'accroissement de la phase  $M_x Si_y$  ( $dL/dt$ ) au flux de diffusion de la manière suivante :

$$J_1^M = \frac{1}{\Omega} \frac{dL}{dt} = -C_M \frac{D_M}{K_B T} \frac{v_M}{D_M + v_M L} (\mu_3^M - \mu_1^M) \dots\dots\dots (I.21)$$

où  $\Omega$  est le volume atomique d'espèce mobile du composé formé  $M_x Si_y$ .

En intégrant l'équation (I.21), on peut en déduire la dépendance de l'épaisseur en fonction du temps :

$$\frac{L^2}{2} - \frac{D_M L}{v_M} = \frac{\Omega C_M D_M}{K_B T} (\mu_3^M - \mu_1^M) t \dots\dots\dots (I.22)$$

Lorsque l'épaisseur  $d$  est très faible ( $d \ll L$ ),  $L^2$  est négligeable devant  $L$  et l'expression (I.22) devient :

$$L = -\frac{\Omega C_M v_M}{K_B T} (\mu_3^M - \mu_1^M) t = k_i t \dots\dots\dots (I.23)$$

où  $k_i$  est une constante de réaction à l'interface. Dans ce cas, La croissance est linéaire, donc aux faibles épaisseurs (début de formation), c'est la réaction qui limite la formation du composé.

Par contre, pour des grandes épaisseurs,  $L$  est négligeable devant  $L^2$ , dans ce cas l'expression de l'épaisseur devient :

$$L^2 = -\frac{2\Omega C_M D_M}{K_B T} (\mu_3^M - \mu_1^M) t = k_d t \dots\dots\dots (I.24)$$

La croissance est parabolique, donc aux grandes épaisseurs, c'est la diffusion qui limite la formation du composé.

La transition d'un régime au régime suivant est douce. Cependant, on peut définir une épaisseur caractéristique pour le changement de régime limitant :

$$L_{1/2} = \frac{K_d}{K_i} \dots\dots\dots (I.25)$$

Heurle et *al.* [20] supposent que l'application de la loi linéaire-parabolique est généralisable, notamment à la formation des siliciures métalliques. Récemment, Nemouchi et *al.* [21] ont montré que la formation de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  peut être contrôlée principalement par la réaction aux interfaces grâce à des mesures originales de calorimétrie différentielle à balayage en accord avec des simulations utilisant la loi de Deal et Grove.

### I.A.2.3. Croissance simultanée de deux phases ou plus.

Dans les systèmes macroscopiques, il est fréquent d'avoir la formation de plusieurs phases simultanément. Généralement, toutes les phases présentes dans le diagramme d'équilibre par réaction entre deux éléments massifs sont retrouvées. Dans le cas des films minces, la croissance des phases est généralement séquentielle. Cependant, dans certain cas, il peut y avoir une croissance simultanée de plusieurs phases [22] dont la cinétique est plus complexe à décrire.

Soit deux phases en équilibre  $\text{M}_2\text{Si}$  et  $\text{MSi}$ . Le métal est supposé être l'espèce diffusante ( $J_M \gg J_{\text{Si}}$ ). Dans ce cas, les réactions vont se produire aux deux interfaces  $\text{M}_2\text{Si}/\text{MSi}$  et  $\text{MSi}/\text{Si}$  (Figure I.8.).

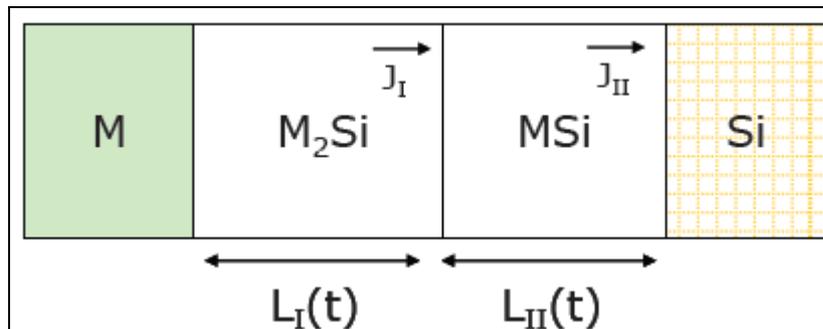


Figure I.8. Représentation schématique de la croissance simultanée de deux phases  $\text{M}_2\text{Si}$  et  $\text{MSi}$  par réaction à l'état solide entre le métal et le silicium.

La croissance de la phase  $\text{M}_2\text{Si}$  a lieu à l'interface  $\text{M}_2\text{Si}/\text{MSi}$  suivant l'équation de réaction :



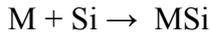
La croissance de la phase  $\text{MSi}$  a lieu à deux interfaces :

- A l'interface  $\text{M}_2\text{Si}/\text{MSi}$  :



Cette réaction libère un atome  $\text{M}$  qui traverse la phase  $\text{MSi}$  pour réagir avec  $\text{Si}$ . Cette réaction a lieu à la deuxième interface  $\text{MSi}/\text{Si}$ .

- A l'interface  $\text{MSi}/\text{Si}$  :



Les variations d'épaisseurs des composés  $M_2Si$  ( $L_I$ ) et  $MSi$  ( $L_{II}$ ) sont reliées aux flux de diffusion du métal dans les phases  $M_2Si$  ( $J_I$ ) et  $MSi$  ( $J_{II}$ ) par les relations [23]:

$$\frac{dL_I}{dt} = J_I - J_{II} \text{ et } \frac{dL_{II}}{dt} = 2J_{II} - J_I \dots\dots\dots (I.26)$$

#### I.A.2.4. Formation séquentielle des phases.

En général, dans le cas des films minces, les phases apparaissent le plus souvent séquentiellement [12] et non simultanément. Cela signifie que la réaction d'un film métallique avec un substrat de silicium lors d'un traitement thermique conduit à la formation successive de plusieurs siliciures.

La croissance séquentielle des phases a été étudiée par plusieurs auteurs (d'Heurle et al. [12,24] et Gösele et al. [25]). Elle peut être expliquée comme ceci. On considère deux phases, notées  $M_2Si$  et  $MSi$ , où la variation de l'épaisseur de chaque phase est donnée par l'équation (I.26). On suppose que chaque phase suit une croissance linéaire-parabolique. On peut imaginer une situation dans laquelle le flux de la phase  $M_2Si$  est limité par un processus de diffusion tandis que celui de la phase  $MSi$  est contrôlé par le taux de réaction. On a alors  $J_I = \alpha/L_1$  et  $J_2 = R_2$  ( $R_2$  est proportionnel au taux de réaction) [23].

$$\frac{dL_1}{dt} = \frac{\alpha}{L_1} - R_2 \text{ et } \frac{dL_2}{dt} = 2R_2 - \frac{\alpha}{L_1} \dots\dots\dots (I.27)$$

La phase  $MSi$  commencera à croître quand  $dL_2/dt > 0$  ou  $L_1 > \alpha/2R_2$ . Cela définit une épaisseur critique que la phase  $M_2Si$  doit atteindre avant que la phase  $MSi$  ne commence à se former. Le facteur principal influant sur le changement de mode de croissance (séquentielle en film mince et simultanée en couple massif) est l'épaisseur de la couche métallique. Si l'épaisseur de métal permet de former une épaisseur de  $M_2Si$  supérieure à l'épaisseur critique, on pourra avoir une formation simultanée. Dans le cas contraire, la couche de métal est consommée avant d'atteindre l'épaisseur critique de  $M_2Si$  et la formation est séquentielle.

Une autre explication proposée par Gösele et al. [25] pour la formation séquentielle est la suivante : la formation d'une première phase permet un gain énergétique important, toutes les phases pouvant donc en principe germer par réaction entre le métal et le silicium. Par contre, le gain d'énergie lié à la germination des autres phases est plus faible. Dans le cas où la cinétique de croissance de la première phase est très rapide, le film métallique sera alors consommé complètement avant que les autres phases ne germent.

Il existe plusieurs règles de prédiction de la première phase formée. Celles qui reposent uniquement sur des arguments thermodynamiques ne sont pas réalistes. La règle d'Heurle et Gas [12] prédit la formation de la première phase de la manière suivante. Prenons l'exemple d'un système binaire M-Si constitué de plusieurs phases. Pour savoir lequel des composés  $M_2Si$  ou  $MSi_2$  se formera en premier, on considère que la diffusion de M (Si) dans  $M_2Si$  ( $MSi_2$ ) est du même ordre de grandeur que l'autodiffusion de M (Si) dans M (Si). La phase qui se formera en premier sera celle dont l'élément majoritaire diffuse le plus vite. Autrement dit:

- Si  $(D_{M/M_2Si} \approx D_{M/M}) > (D_{Si/MSi_2} \approx D_{Si/Si})$  alors  $M_2Si$  se formera en premier.
- Si  $(D_{Si/MSi_2} \approx D_{Si/Si}) > (D_{M/M_2Si} \approx D_{M/M})$  alors  $MSi_2$  se formera en premier.

### I.A.3. 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 peu résistifs avec les électrodes de grilles, de source et de drain.

Le tableau suivant résume les principales caractéristiques de quelques siliciures [26].

Tableau I.1. Les principales caractéristiques de quelques siliciures [26].

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
$Co_2Si$	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
$Ni_2Si$	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

On considère 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.

La cinétique de réaction entre le métal et le silicium va ainsi être limitée par deux étapes : la germination et la croissance. 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 [27,28], c'est-à-dire avant la formation de toute phase liquide.

La déposition du film métallique est effectuée par exemple 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, ...) fournissent l'énergie d'activation du processus [29].

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 [25]. Il s'agit des :

- Siliciures riches en métal :  $M_2Si$
- Monosiliciures :  $MSi$
- Disiliciures :  $MSi_2$

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 ( $\text{SiO}_2$ ) et des paramètres de la déposition du film.

- **La formation des siliciures riches en métal** : commence généralement aux alentours de  $200^\circ\text{C}$ , à l'exception du siliciure de cobalt  $\text{Co}_2\text{Si}$  qui se forme à partir de  $350^\circ\text{C}$ . Leur cinétique de croissance suit une loi parabolique avec une énergie d'activation de l'ordre de 1.5 eV [25].
- **Les monosiliciures** : se forment à partir de  $350^\circ\text{C}$  excepté PdSi qui n'apparaît qu'à  $700^\circ\text{C}$ . Leur cinétique de croissance suit une loi parabolique avec une énergie d'activation variant entre 1.6 et 2.5 eV [25].
- **Les disiliciures** : ont une énergie d'activation comprise entre 1.7 et 3.2 eV. La température de leur formation est assez élevée, soit  $600^\circ\text{C}$  à l'exception de  $\text{CrSi}_2$  qui se forme à  $450^\circ\text{C}$ . 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 [25].

Pour les couches minces, la formation des siliciures admet les caractéristiques spécifiques suivantes [30] :

- 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 :

**I.A.4.1. Les siliciures des métaux réfractaires.**

Ils correspondent aux groupes IVA, VA et VIA. Ils se forment à hautes températures à l'exception de  $\text{CrSi}_2$  qui se forme à  $450^\circ\text{C}$ . Ces siliciures, caractérisés par une haute stabilité thermique, sont utilisés dans la métallisation des circuits microélectroniques.

**I.A.4.2. Les siliciures des métaux presque nobles.**

Correspondant au groupe VIII et se forment à basses températures. Ils sont caractérisés par une faible réactivité chimique et ils sont adaptés pour les contacts ohmiques et Schottky.

**I.A.4.3. Les siliciures des métaux de terres rares.**

Ils se forment aussi à basses températures et ont de très faibles barrières de potentiel avec le silicium de type n (0,38 eV) [12].

**I.B. Les siliciures de nickel.****I.B.1. Introduction.**

Les réactions entre le nickel et le silicium pour l'utilisation dans la fabrication de la microélectronique ont été largement étudiées à partir du milieu des années 1970 [31-33].

Plusieurs études ont été entreprises pour déterminer les propriétés électriques et mécaniques des phases de siliciure de nickel, les mécanismes de leur formation dans les couches minces et sa dépendance de diverses impuretés [34,35]. Récemment, l'intérêt de la faible résistivité de  $\text{NiSi}$  a augmenté de façon significative en raison de l'utilisation prometteuse en tant que contact à la source, le drain et les grilles des dispositifs CMOS. De récentes publications sur les contacts  $\text{NiSi}$  [36-39] indiquent à nouveau que l'avantage pratique de ce matériau réside dans le faible budget thermique de formation et la faible résistivité dans les dimensions étroites. L'utilisation effective de ce nouveau matériau dépend dans une large mesure des performances et des limites des contacts de  $\text{CoSi}_2$  ainsi que des améliorations de rendement pour le processus de  $\text{NiSi}$ . Comme de nombreuses propriétés de  $\text{NiSi}$  sont très différentes de celles de  $\text{CoSi}_2$ , une bonne compréhension des avantages et des limites de chaque matériau est requise pour  $\text{NiSi}$  pour devenir le matériau de contact dans les générations à venir des dispositifs microélectroniques.

**I.B.2. Le diagramme de phase Ni-Si.**

Le diagramme de phase Ni-Si, présenté dans la figure I.9, montre les phases qui se forment à une température comprise entre  $700$  et  $1500^\circ\text{C}$ . A partir de ce diagramme de phase, on peut déduire la solubilité limite du silicium dans le nickel (de l'ordre de 10%) et du nickel

dans le silicium (de l'ordre de 0,03%) à 700°C. Le silicium est donc beaucoup plus soluble dans le nickel que le nickel dans le silicium.

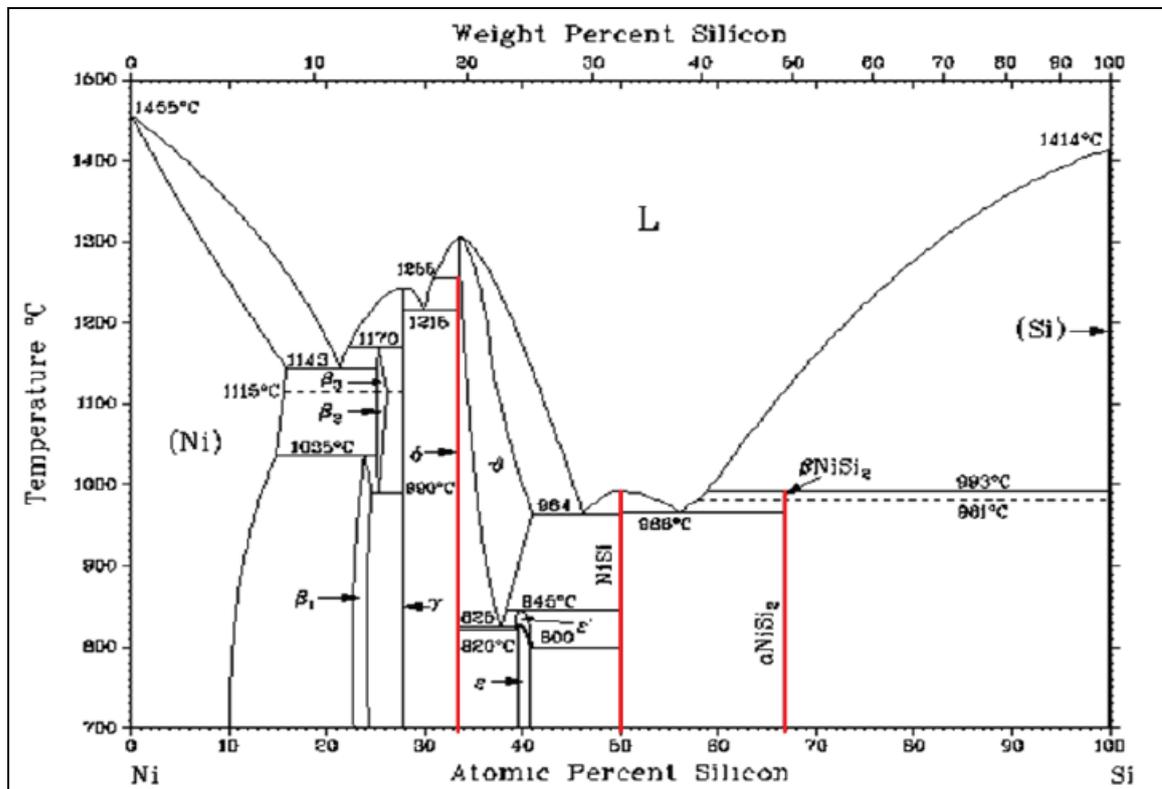


Figure I.9 Le diagramme de phase Ni-Si [40].

La réaction dans un couple de diffusion massif de nickel et de silicium conduit à la formation de plusieurs phases à 700°C telle que  $\beta_1$ -Ni<sub>3</sub>Si,  $\gamma$ -Ni<sub>31</sub>Si<sub>12</sub>,  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si,  $\epsilon$ -Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, NiSi et  $\alpha$ -NiSi<sub>2</sub>, prédites par le diagramme de phase Ni-Si [40]. Contrairement au cas d'un couple de diffusion massif de nickel, dans le cas d'un film mince de nickel (épaisseur inférieure à 100 nm) déposé sur un substrat de silicium, seules les phases Ni<sub>2</sub>Si, NiSi et NiSi<sub>2</sub> ont été généralement observées [21]. Néanmoins, il convient de noter qu'à part ces trois phases plusieurs auteurs [41] ont observé la présence des phases transitoires comme Ni<sub>31</sub>Si<sub>12</sub>,  $\theta$ -Ni<sub>2</sub>Si et Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>.

### I.B.3. La formation des siliciures de nickel.

#### I.B.3.1 L'aspect thermodynamique.

##### I.B.3.1.a chaleur de formation.

La formation d'un nouveau composé se fait par diminution de l'énergie libre du système. Celle-ci est la force motrice qui régit l'interaction entre les éléments. La stabilité

d'une phase est pilotée par des facteurs thermodynamiques et cinétiques. On considère ici l'aspect thermodynamique. L'énergie libre standard de formation d'un siliciure s'écrit :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

où  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$  sont l'enthalpie et l'entropie standard de formation. Dans le cas de composés définis, pour lesquels il existe un fort ordre structural, il convient de négliger l'entropie de formation.

$$\Delta H^0 \gg T\Delta S^0$$

La chaleur de formation est normalisée par le nombre d'atomes métalliques pour pouvoir comparer l'enthalpie libre de réaction avec la quantité de silicium par nombre d'atomes métalliques. Ceci revient à comparer l'enthalpie libre de réaction en fonction du nombre d'atomes de silicium nécessaire pour réaliser la réaction. Il apparaît clairement que, pour le système Ni/Si, l'enthalpie de formation par atome de Ni augmente avec la proportion de silicium [42] (figure. I.10.).

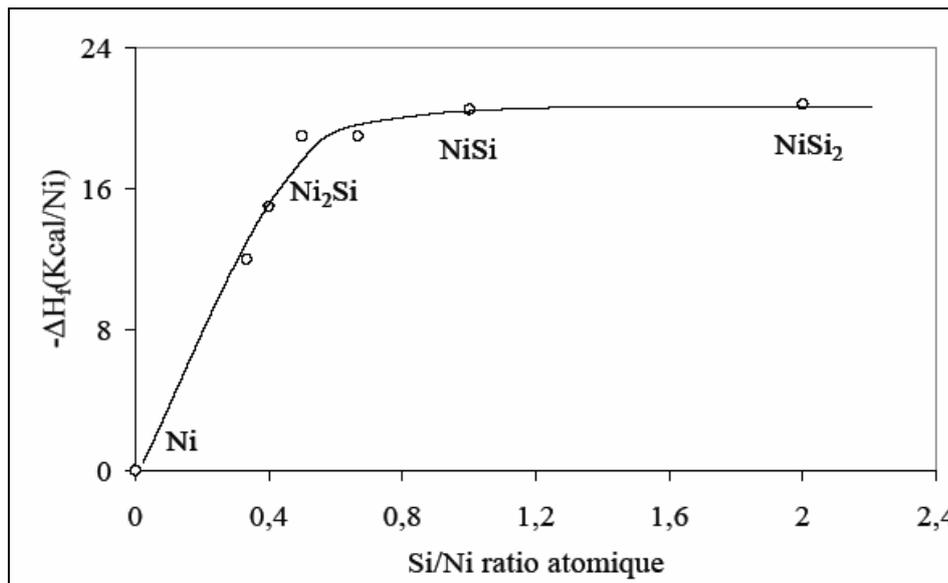


Figure I.10. Chaleur de formation par atomes de nickel en fonction du ratio Si/Ni [42].

Ce comportement s'observe pour beaucoup d'autres siliciures des éléments Fe, Pd, Co, Ti et Zr, et explique la meilleure stabilité thermique attribuée aux disiliciures  $MSi_2$  par rapport à  $M_2Si$  et  $MSi$ .

### I.B.3.1.b. Composé défini.

On considère une couche mince métallique M sur un substrat de silicium Si. Ce système est hors équilibre thermodynamique. Quand une énergie thermique est suffisante pour permettre aux éléments de diffuser, alors le système évolue vers un composé intermétallique pour permettre de diminuer son énergie libre. Plusieurs phases peuvent être

présentes simultanément dans le système. Sur le diagramme schématique de l'énergie libre en fonction de la composition (figure. I.11.) [43], il apparaît que plusieurs minimums locaux correspondent à des composés stables qui peuvent apparaître au cours de la réaction [22].

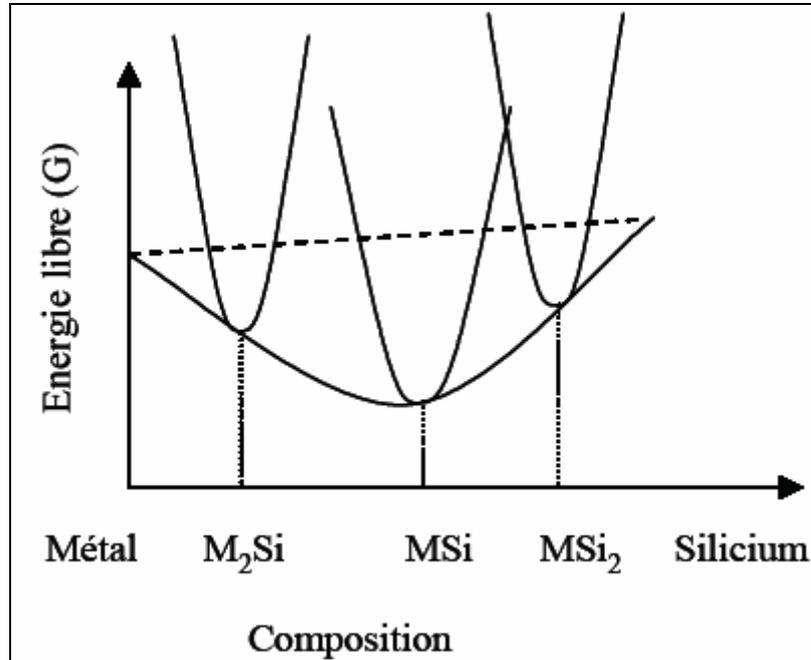


Figure I.11. Energie libre en fonction de la composition des composés intermétalliques du système  $M/Si$  [44].

Dans les utilisations courantes des siliciures, le métal est en défaut et le silicium est en excès. La phase thermodynamiquement stable est alors  $MSi_2$  après une transformation complète. Parfois, certaines phases stables ne sont pas observées, notamment en configuration de couches minces métalliques à cause de facteurs cinétiques ou de problèmes de nucléation. En effet, la réaction à l'état solide entre le métal et le silicium est limitée par deux phénomènes distincts : la nucléation et la diffusion.

### I.B.3.2. La séquence de formation.

Il existe une riche littérature sur la formation des siliciures de nickel. Traditionnellement les composés sont formés à partir d'un dépôt de nickel réalisé sur un substrat silicium préalablement nettoyé. Ensuite, le siliciure est formé grâce à un recuit sous gaz inerte ou sous vide. Dans la plupart des études, des films relativement épais de siliciure sont formés à partir d'une épaisseur initiale de métal déposé de 50 à 100 nm. Pour ces gammes d'épaisseur, il a été montré que la séquence de formation des phases du siliciure de nickel pour un budget thermique croissant est la suivante [45] :



A environ 250°C, la première phase qui apparaît à l'interface Ni/Si est Ni<sub>2</sub>Si. Lorsque le nickel est consommé, la phase NiSi se forme à l'interface Ni<sub>2</sub>Si/Si jusqu'à la consommation complète du Ni<sub>2</sub>Si. La croissance des ces deux phases (Ni<sub>2</sub>Si et NiSi) est contrôlée par la diffusion du nickel. Par contre, la phase NiSi<sub>2</sub> ne se forme pas à une température comprise entre 250°C et 350°C, même pour un temps de recuit très long. Pour germer la phase NiSi<sub>2</sub>, le système nécessite de beaucoup d'énergie pour franchir la barrière de germination. Cette énergie est obtenue lors du recuit thermique à hautes températures (750-800°C). Sa croissance est donc contrôlée par la germination [45]. La figure I.12. résume la formation séquentielle des phases pour le système Ni (film mince)/Si.

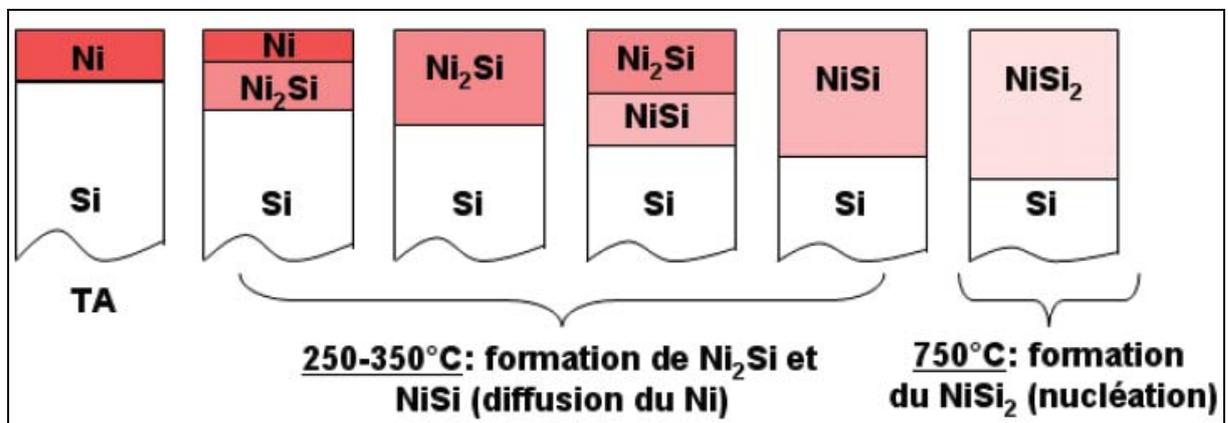


Figure I.12. Représentation schématique de la séquence de formation des phases.

Plusieurs études ont montrées que les siliciures Ni<sub>2</sub>Si et NiSi ont une croissance limitée par la diffusion de nickel dans le siliciure [46, 47].

Contrairement à la réaction contrôlée par la germination où la réaction évolue rapidement, non uniformément et conduit à une certaine caractéristique de rugosité, la réaction contrôlée par la diffusion est caractérisée par la croissance frontière des nouvelles phases qui sont idéalement planes et elle se déplace de manière uniforme suivant la relation standard dont l'épaisseur est proportionnelle à la racine carré de temps [21].

Le mécanisme pour la formation d'une nouvelle phase dépend fortement de la force motrice de la réaction qui est contrôlée par la variation de l'énergie libre. Bien que de nombreux facteurs contribuent à l'énergie libre, au premier ordre, on peut avoir une idée du type de réaction en suivant les variations de l'enthalpie de formation. Si la différence d'enthalpie de formation entre le produit et les réactifs est grande, le motivé pour produire la

réaction est grand et les éléments réagissent dès qu'ils sont à proximité. La diffusion des réactifs dans la phase en croissance est alors le facteur limitant et la phase croît uniformément. En revanche, si la différence d'enthalpie de formation est petite, la germination de la phase peut être très difficile. Pour un petit germe, l'énergie de la nouvelle interface est plus grande que celui de l'enthalpie de réduction dans le volume. Dans ce cas, la formation est contrôlée par la germination et la phase peut croître latéralement à partir de ces centres de germination en générant certaine caractéristique de rugosité [48].

Dans la formation de  $\text{CoSi}_2$  à partir de  $\text{CoSi}$  et  $\text{Si}$ , la germination est importante et la rugosité de film représente 20-30% de son épaisseur. Dans ce cas, la variation dans l'enthalpie est environ de  $-2.5 \text{ kJ/mol}$  [49]. Pour les phases de siliciure de nickel, la germination est importante juste pour la formation de  $\text{NiSi}_2$ . Pour la séquence de phase préalable, seulement trois phases sont observées. La séquence et la variation de l'enthalpie pour chaque étape sont estimées selon le tableau suivant :

Table I.2. Séquence et la variation de l'enthalpie pour quelques siliciures de nickel [49].

Réactifs	Produits	$\Delta H(\text{kJ/mol})$ de Ni	$\Delta H(\text{kJ/mol})$ des produits
$2\text{Ni} + \text{Si}$	$\text{Ni}_2\text{Si}$	-66	-6.8
$\text{Ni}_2\text{Si} + \text{Si}$	$2\text{NiSi}$	-19	-1.3
$\text{NiSi} + \text{Si}$	$\text{NiSi}_2$	-2	-0.08

#### I.B.4. Cristallographie des phases.

Comme on a vu auparavant, la réaction entre le film de nickel (de structure cubique à face centré et de paramètre de maille  $3.52 \text{ \AA}$ ) avec le substrat de silicium (de structure cubique diamant et de paramètre de maille  $5.41 \text{ \AA}$ ) conduit à la formation des trois phases principales  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{NiSi}$  et  $\text{NiSi}_2$ . Maintenant, on va décrire la structure cristallographique de chaque phase [50,51].

Le composé  $\text{NiSi}_2$  a une structure orthorhombique primitive dans le groupe d'espace  $Pnma$  (figure I.13.). Les paramètres de maille sont  $a=5,00 \text{ \AA}$ ;  $b=3,73 \text{ \AA}$ ;  $c=7,04 \text{ \AA}$ . Dans la maille élémentaire, il y a quatre motifs qui sont constitués d'un atome de Si et deux atomes de Ni. Les positions des atomes du motif sont : Si ( $0,236a$ ;  $0,25b$ ;  $0,114c$ ); Ni ( $0,825a$ ;  $0,25b$ ;  $0,063c$ ) et Ni ( $0,958a$ ;  $0,25b$ ;  $0,703c$ ). Les plus proches voisins d'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.

Le composé NiSi possède une structure orthorhombique primitive de type  $MnP$  dans le groupe d'espace  $Pnma$  (figure I.13). Les paramètres de maille sont :  $a=5,23 \text{ \AA}$ ;  $b=3,25 \text{ \AA}$ ;  $c=5,65 \text{ \AA}$ . Dans la maille élémentaire, il y a quatre motifs qui sont constitués d'un atome de Si et un atome de Ni. Les positions des atomes du motif sont : Si  $(0,170a; 0,25b; 0,580c)$  et Ni  $(0,006a; 0,25b; 0,184c)$ .

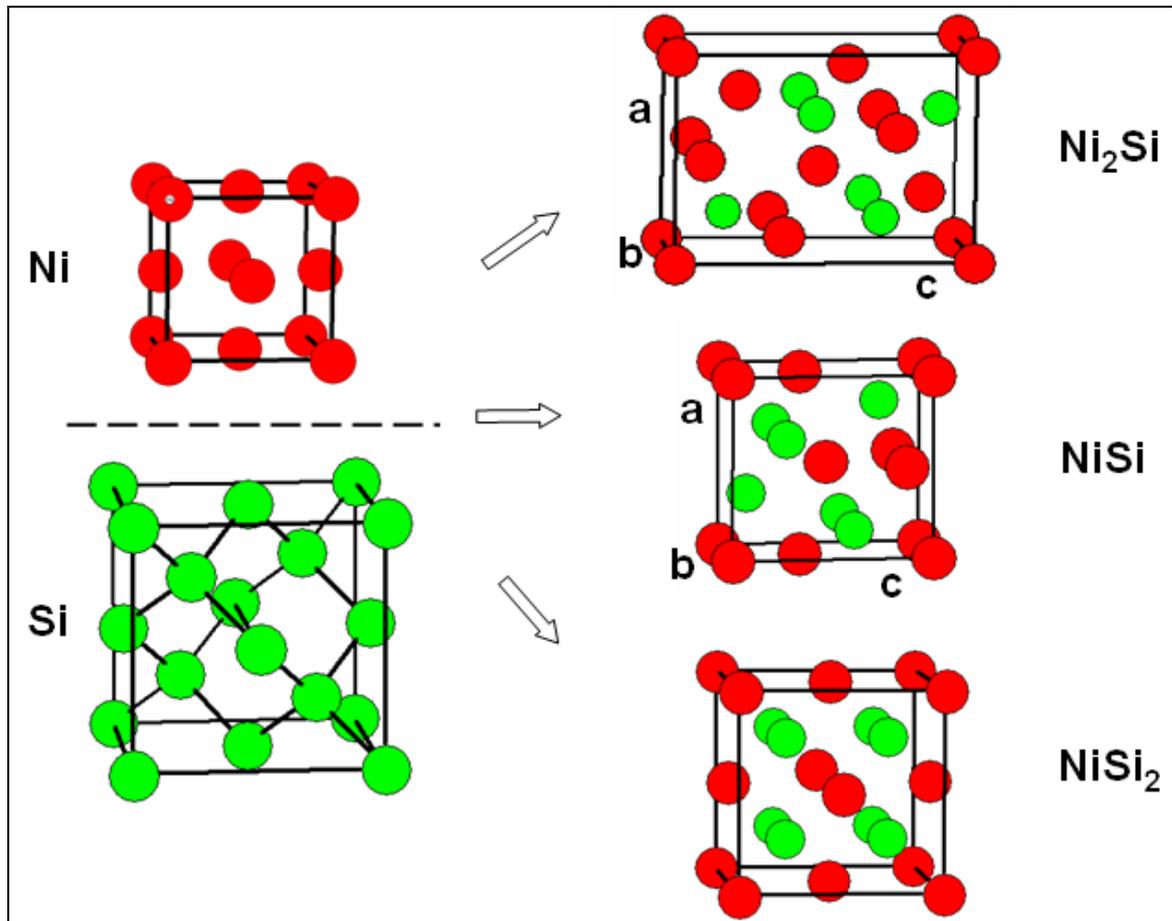


Figure I.13 Structures cristallographiques des phases formées entre un film mince de nickel et un substrat de silicium

Le composé  $NiSi_2$  a une structure de type  $CaF_2$  (figure I.13) sa maille est cubique à faces centrées de paramètre de maille  $a=5,406 \text{ \AA}$ . Son groupe d'espace est  $Fm\bar{3}m$  et le motif est constitué d'un atome de Ni en  $(0,0,0)$  et de deux atomes de silicium en  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  et en  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ .

### I.B.5. Etat de l'art de la diffusion

Nemouchi et al. [21] ont montré, à l'aide des expériences des marqueurs, que le nickel est l'espèce majoritaire qui diffuse dans le réseau de siliciure lors de la formation des phases  $Ni_2Si$ ,  $NiSi$  et  $NiSi_2$ . De même, Finstad et al.[47] ont étudié la diffusion du nickel et du

silicium dans les siliciures. Généralement, tous les auteurs sont d'accord sur le fait que le nickel est l'espèce qui diffuse majoritairement dans les siliciures de nickel. D'Heurle et al. [52] ont estimé que la vitesse de diffusion du nickel est 10 fois plus élevée que celle du silicium. Finstad et al. [47] ont montré que le nickel participe à plus de 95% du flux de diffusion dans les siliciures de nickel.

Comme Ni est l'espèce la plus mobile dans les siliciures  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , NiSi et  $\text{NiSi}_2$ , on a regroupé dans le tableau I.4 les différents paramètres de diffusion issus de la littérature.

Tableau I.3. Paramètres de diffusion du Ni dans les phases : Ni, Si,  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , NiSi et  $\text{NiSi}_2$ .

Ni dans la phase:	T(°C)	$D_0(\text{cm}^2/\text{s})$	Ea(eV)	Référence
Ni	900-1200	2.22	2.95	[53]
Si	-	0.002	0.47	[54]
$\text{Ni}_2\text{Si}$	275-450	$2.5 \times 10^{-14}$ - $1.6 \times 10^{-11}$	1.4-1.7	[55,56]
NiSi	340	-	1.5-1.87	[57,48]
	250-400	-	1.65	[44]
$\text{NiSi}_2$	350-425	-	1.65	[58]

Comme le montre le tableau, la grande dispersion dans le calcul du préfacteur  $D_0$  prouve les difficultés métrologiques qu'il y a à effectuer une évaluation pour des épaisseurs aussi fines. De plus, il existe de nombreux paramètres capables de perturber la cinétique, notamment l'encapsulation, le dopage et autres. L'atmosphère de recuit joue aussi un rôle important dans la formation des phases du système Ni-Si, comme cela a été mis en évidence par Ottaviani et al [59]. Sous vide, la première phase qui apparaît lors du recuit est  $\text{Ni}_2\text{Si}$  tant qu'il reste du Ni et ensuite NiSi. Tandis que pour un recuit sous azote, les trois phases Ni,  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et NiSi peuvent coexister. Les impuretés ou l'oxyde natif ralentiraient la diffusion lors de la réaction.

#### I.B.6. Avantages du monosiliciure de nickel NiSi.

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

- ❖ Réduction du budget thermique.
- ❖ La formation à basse température.
- ❖ La faible résistivité

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

L'enjeu de l'introduction du monosiliciure de nickel NiSi est de maintenir morphologiquement et thermodynamiquement la phase la moins résistive du système Ni/Si qui n'est pourtant pas la phase la plus riche en silicium du diagramme d'équilibre pouvant se former.

Ainsi, toutes les étapes menant à la formation d'une couche de NiSi doivent être optimisées pour éviter son agglomération ou sa transformation en phase NiSi<sub>2</sub> sachant qu'il existe un risque même si sur des films épais la température de transformation de la phase NiSi est plus élevée que les budgets thermiques subis par les transistors CMOS.

### **I.B.7. Formation de NiSi<sub>2</sub>.**

Il y a trois principaux désavantages à la formation de cette phase NiSi<sub>2</sub>. Tout d'abord, ce siliciure de nickel est trois fois plus résistive que le monosiliciure [49]. Ensuite, elle consomme deux fois plus de silicium et est beaucoup plus rugueuse car sa croissance, comme mentionné dans le paragraphe **I.B.3.2** est contrôlée par la germination. A cause de ces caractéristiques, NiSi<sub>2</sub> peut venir en contact avec l'oxyde enterré des substrats SOI ou, d'une manière plus générale, percer les jonctions.

Dans le cas d'une relation d'épitaxie par rapport au substrat silicium, la croissance des grains de NiSi<sub>2</sub> n'est plus limitée aux zones de germination initiales et tend à suivre les directions cristallographiques du substrat silicium. Ce phénomène conduit à la formation de facettes parallèles aux plans (111) du silicium et, potentiellement, peut provoquer des fuites dans le transistor.

L'enthalpie de formation  $\Delta H$  pour la réaction du NiSi et du silicium est très faible, ce qui entraîne une barrière élevée à la germination de la phase NiSi<sub>2</sub>. La plupart des études sur la phase NiSi<sub>2</sub> se font donc pour des températures élevées, de l'ordre de 800°C, pour assurer la formation de cette phase. La croissance longitudinale de germes de NiSi<sub>2</sub> dans ces gammes de température a été montrée et modélisée pour des films de nickel très fins (moins de 3 nm) [60].

A plus basse température, certaines conditions expérimentales peuvent favoriser la germination de la phase NiSi<sub>2</sub>. Chamirian et al. [61] ont montré que la phase NiSi<sub>2</sub> se forme plus facilement en présence d'une contamination d'oxygène à l'interface Ni/Si et sur un substrat de silicium dopé p. De même, une couche d'oxyde de silicium de quelques

nanomètres à l'interface nickel/silicium peut être la source d'une formation de la phase  $\text{NiSi}_2$  dans les directions  $\langle 111 \rangle$  du silicium [61].

### I.B.8. Les enjeux de la stabilité morphologique de la couche de NiSi.

Hormis la formation de la phase hautement résistive et rugueuse  $\text{NiSi}_2$ , la phase NiSi peut aussi se dégrader à haute température en s'agglomérant (Figure I.14)[62]

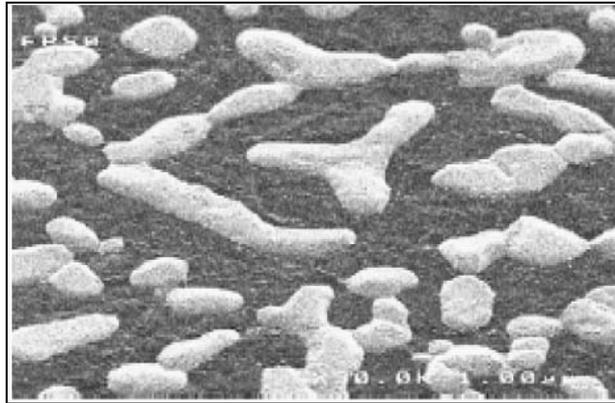


Figure I.14. Agglomération d'un film de NiSi pour un budget thermique supérieur à  $550^\circ\text{C}$  [62].

Lors des premières études réalisées sur des films de nickel massif [63], cette instabilité n'était pas dominante. Les études sur des films plus minces, plus pertinents pour les dispositifs microélectroniques actuels, montrent que l'agglomération du film de NiSi devient le principal mécanisme de dégradation à haute température et intervient à des températures plus basses que la formation du  $\text{NiSi}_2$  [64]. Différentes études sur l'agglomération des films en fonction de leur épaisseur, des dopants et des conditions de recuit, ont été réalisées [65]. Pour des films de NiSi d'épaisseur inférieure à 25 nm, le NiSi agglomère à  $700^\circ\text{C}$  alors que le  $\text{NiSi}_2$  n'est pas encore formé. En effet, l'énergie d'activation pour l'agglomération a pu être estimée entre 2,4 et 2,6 eV, alors que la transition de la phase NiSi à la phase  $\text{NiSi}_2$  requiert plus d'énergie [66].

Bakhadyrkanov et al. [67] ont montré que la formation d'amas de siliciure de nickel (la phase n'est pas identifiée) est indépendante de la densité de dislocations présentes dans le substrat. Les sites d'agglomération semblent être liés à des impuretés d'oxygène en interstitiel ou à des lacunes dans le réseau cristallin du silicium. Ces « précipités » se développeraient durant le refroidissement du matériau.

### I.B.9. Barrière à la diffusion de nickel.

L'ajout d'éléments d'alliage tel que le platine joue un rôle modérateur de la diffusion du nickel dans la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , pouvant même parfois bloquer sa diffusion dans les cas où le platine devient prépondérant dans l'alliage [68].

L'ajout d'une couche intermédiaire métallique, par exemple Ti, Mo et Er [69,70], entre le film de nickel et le substrat silicium sert de barrière à la diffusion du nickel.

L'hydrogénisation de surface du silicium permettrait selon Higai et al. [71] de prévenir la siliciuration du nickel. De même à partir d'une certaine quantité d'oxygène estimée à  $2,2 \cdot 10^{16}$  at/cm<sup>2</sup> par Grunthaner et al. [72] à la surface sur substrat, le nickel ne parvient plus à diffuser.

L'implantation d'espèces dans le substrat de silicium joue également un rôle sur la cinétique de formation des siliciures de nickel et, donc, sur la diffusion du nickel. Dans les différents siliciures mais aussi du silicium. Ces effets sont propres à la nature des dopants, à leur dose et énergie d'implantation (seuls les dopants présents dans la zone à siliciurer sont à considérer). Des études **menées par Ho et al.** sur les implantations d'azote ont montré la formation d'un composé Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bloquant la formation de la phase Ni<sub>2</sub>Si lorsque la dose d'azote implanté dépassé  $10^{16}$  at/cm<sup>2</sup>. Concernant les dopants du silicium tels que l'arsenic ou encore le phosphore, ils peuvent aussi réagir avec le silicium pour former des composés stables. Les dopants pourraient avoir un double rôle de barrière de diffusion par leur accumulation lors de la croissance du siliciure mais aussi de modification du coefficient de diffusion du nickel dans le substrat par interaction avec les espèces diffusantes. Plus généralement l'introduction de dopants dans le substrat induit la formation de défauts dont l'effet sur le siliciure de nickel est mis en évidence.

Dans ce travail nous avons utilisé le Mo et le W comme des barrières de diffusion en raisons de la stabilité thermique de ces deux éléments (des éléments réfractaire) et pour ces faibles réaction avec le Si, en plus sont des bon conducteur ce qu'il peut améliorer en plus la conductivité de nos échantillons.

*Chapitre II*  
*Techniques expérimentales*

Dans cette étude, les couches minces métalliques de nickel Ni, d'alliage de nickel NiMo et NiW, de molybdène Mo et de tungstène W ont été élaborées par pulvérisation cathodique. On s'est intéressé principalement à caractériser les phases qui se forment lors de la réaction du film métallique avec un substrat de silicium monocristallin sous l'effet de barrière de diffusion, on a utilisé la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) comme deux techniques de caractérisation, permettant de suivre les mécanismes de croissance des siliciures à l'interface couche mince/silicium et d'étudier la redistribution des éléments lors de la réaction à l'état solide du métal avec le silicium.

Ce chapitre, est consacré à la description de la préparation des échantillons et à la présentation des principes fondamentaux des deux techniques DRX et RBS.

## **II.A. Techniques d'élaboration des couches minces et des siliciures massifs.**

### **II.A.1. Nettoyage des substrats.**

Des plaquettes commercialisées de Si(100) non dopé, d'épaisseur de 700  $\mu\text{m}$  et de diamètre de 20 cm, sont utilisées comme substrat.

Le silicium s'oxyde très rapidement à l'air. L'oxyde natif de quelques nanomètres d'épaisseur se comporte comme une barrière de diffusion ou de réaction entre le silicium et tout autre élément. Avant chaque dépôt, les substrats subissent donc une attaque chimique dans un bain de solution d'acide fluorhydrique (HF) dilué à 5% permettant d'ôter cet oxyde natif. Les plaquettes de silicium sont séchées après le bain sans être rincées. Après ce nettoyage de la surface, l'échantillon est introduit dans l'enceinte de pulvérisation cathodique.

### **II.A.2. Pulvérisation cathodique.**

On a utilisé la technique de la pulvérisation cathodique pour déposer les couches minces sur les substrats de silicium. La cible du matériau à déposer, est introduite dans l'enceinte à vide, sous forme d'une plaque de quelques mm d'épaisseur et de dimensions sensiblement égales à celles de la pièce à recouvrir. En général, la cible est fixée sur une électrode refroidie (la cathode) que l'on porte à une tension négative de 3 à 5 kV. Une deuxième électrode (l'anode) est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques centimètres. L'anode sert de porte-substrat et est reliée à la masse.

Si la pression résiduelle de gaz d'argon dans l'enceinte est comprise entre  $10^{-4}$  et  $10^{-2}$  mbar, le champ électrique créé entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel. Cette ionisation apparaît sous forme d'un nuage luminescent, localisé entre les deux électrodes

(le plasma). Au même moment, un courant électrique s'établit entre les deux électrodes : le gaz résiduel devient conducteur, et il contient alors :

- des électrons, qui sont attirés par l'anode,
- des ions positifs qui sont attirés par la cible (cathode).

Si l'on place les substrats devant la cible, on observe qu'ils se recouvrent progressivement d'une couche du même matériau que celui de la plaque constituant la cible. Le dépôt est dû à la condensation d'atomes provenant de la cible, expulsés de celle-ci sous l'effet de l'impact d'ions positifs contenus dans le gaz luminescent, et attirés par la cible du fait de sa polarisation négative. Le taux de pulvérisation cathodique dépend de la masse des ions autant que de leur énergie, et il est très sensible à l'angle d'incidence des ions de bombardement.

Les échantillons ont été élaborés à l'institut de Marseille à l'aide d'une machine équipée d'une enceinte de pulvérisation cathodique qui contient trois cibles : deux sur lesquelles est appliquée une tension continue (pour les métaux) et une cible sur laquelle est appliquée une tension alternative (pour les semi-conducteurs). Les cibles sont équidistantes entre elles et sont inclinées de  $45^\circ$  par rapport à la normale au porte-échantillon. Les particules pulvérisées vont donc se déplacer en lignes droites avec un minimum de collisions. Au cours du dépôt, le substrat tourne avec une vitesse de l'ordre de 5 tr/min pour améliorer l'homogénéité de l'épaisseur de la couche déposée.

Ce pulvérisateur offre la possibilité de réaliser la co-déposition de deux matériaux à partir de deux cibles différentes. On a donc utilisé cet avantage pour réaliser les dépôts des alliages de Ni-Mo et Ni-W.

### **II.A.3. Protocole de dépôt.**

#### **II.A.3.1. Dépôts d'un élément : Ni pur, Mo ou W (comme intercouche).**

Trois paramètres sont essentiels pour réaliser un dépôt de film mince : la pression de travail d'argon, et la puissance que l'on applique sur la cible (variable suivant le matériau à déposer) et le temps de dépôt. De nombreux dépôts ont été réalisés. Dans un premier temps, la puissance et le temps de dépôt ont été fixés, et on a fait varier la pression de travail. On a déterminé que la pression du flux d'argon doit être égale à  $3.5 \times 10^{-3}$  mbar. C'est sous de cette pression que les dépôts réalisés sont les moins rugueux. Dans un second temps, on a estimé le temps nécessaire pour déposer l'épaisseur visée (50 nm dans le cas de Ni pur et variant entre 1 et 4 nm pour les intercouches Mo et W).

Pour cela, on a réalisé deux dépôts successifs de deux minutes et de quatre minutes, et chaque fois on fait mesurer l'épaisseur de dépôt en utilisant la technique de réflectivité des rayons X (RRX), puis on trace la courbe de l'épaisseur en fonction du temps (figure II.1).

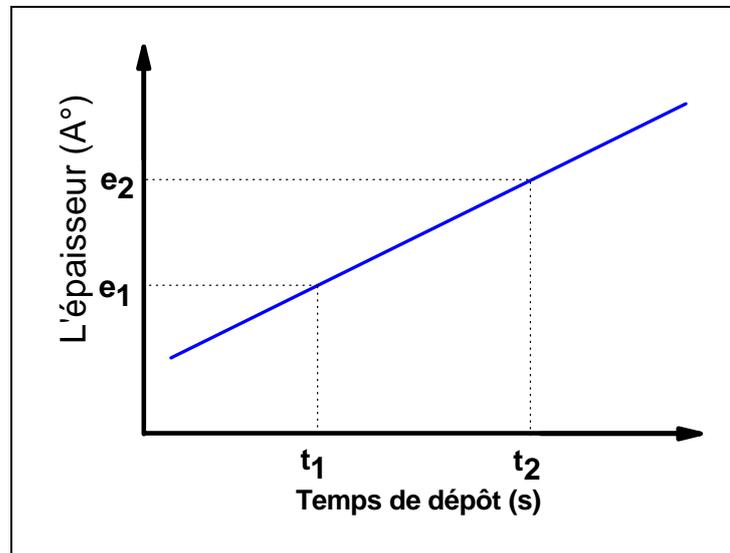


Figure II.1. Variation de l'épaisseur avec le temps de dépôt.

D'après cette courbe on peut déduire le temps nécessaire pour obtenir une épaisseur de 50 nm dans le cas de Ni pur et 1-4 nm dans le cas de Mo et W quand on élabore les échantillons avec barrière.

### II.A.3.2 La co-déposition.

La co-déposition nous permet de réaliser les films de nickel alliés au molybdène ou tungstène. Le temps de dépôt étant forcément le même pour les cibles, le choix de la puissance appliquée sur chacune des cibles va déterminer le pourcentage de molybdène ou de tungstène.

Le tableau II.1 regroupe les valeurs des différents paramètres physiques utilisées durant les différents dépôts de pilvérisation.

Tableau II.1. Les paramètres utilisées durant les dépôts

Couche déposée		Épaisseur (nm)	Pression d'argon (mbar)	Puissance (W)	Temps de dépôt
Ni pur		50	$3 \times 10^{-3}$	150	2 min 4 s
Ni <sub>0.95</sub> Mo <sub>0.05</sub>	Ni	47.5	$3 \times 10^{-3}$	200	1 min 28 s
	Mo	2.5		10	
Ni <sub>0.9</sub> Mo <sub>0.1</sub>	Ni	45.0	$3 \times 10^{-3}$	190	1 min 28 s
	Mo	5.0		20	
Ni <sub>0.95</sub> W <sub>0.05</sub>	Ni	47.5	$3 \times 10^{-3}$	133	2 min 13 s
	W	2.5		10	
Ni <sub>0.9</sub> Mo <sub>0.1</sub>	Ni	45.0	$3 \times 10^{-3}$	126	2 min 13 s
	W	5.0		20	

#### II.A.4 Recuit thermique rapide.

Le procédé de recuit thermique rapide [73] ou RTP (Rapid Thermal Processing) est devenu une étape essentielle dans la fabrication des composants pour la microélectronique. Est un procédé de fabrication qui porte le wafer de silicium à haute température (jusqu'à 1200 °C ou plus) dans un temps très court, quelques secondes. Les wafers doivent être redescendus en température assez lentement, sinon ils se brisent à cause du choc thermique. De telles montées en température sont obtenues par des lampes à haute intensité ou par chauffage laser.

Les fours à lampes, dont les caractéristiques sont complètement différentes de celles des fours classiques, ont été mis au point pour les applications en microélectronique. Ils sont basés sur le transfert optique de l'énergie vers le substrat à traiter grâce à la lumière émise par de puissantes lampes halogènes en tungstène. Ce type de four est plus économe en énergie car les lampes ne brûlent que pendant la durée du recuit. De plus l'échantillon absorbe la

plupart de l'énergie, ce qui limite au maximum les risques de contamination car les parois sont très peu chauffées.

Le RTP (figure 3) utilisé au laboratoire est un JetFirst 100<sup>12</sup> de la société JIPELEC. Une douzaine de lampes halogènes ventilées permettent de chauffer nos échantillons posés sur un porte-substrat (plaques de silicium). Le four est entièrement refroidi par eau. Deux thermocouples de type K (l'un au bord du porte-substrat, l'autre au centre), ainsi qu'un pyromètre, permettent le contrôle et la mesure de température. Le système JetFirst dispose d'une vanne de purge ou de pompage. Il est possible d'obtenir un vide de l'ordre de  $10^{-2}$  mbar.

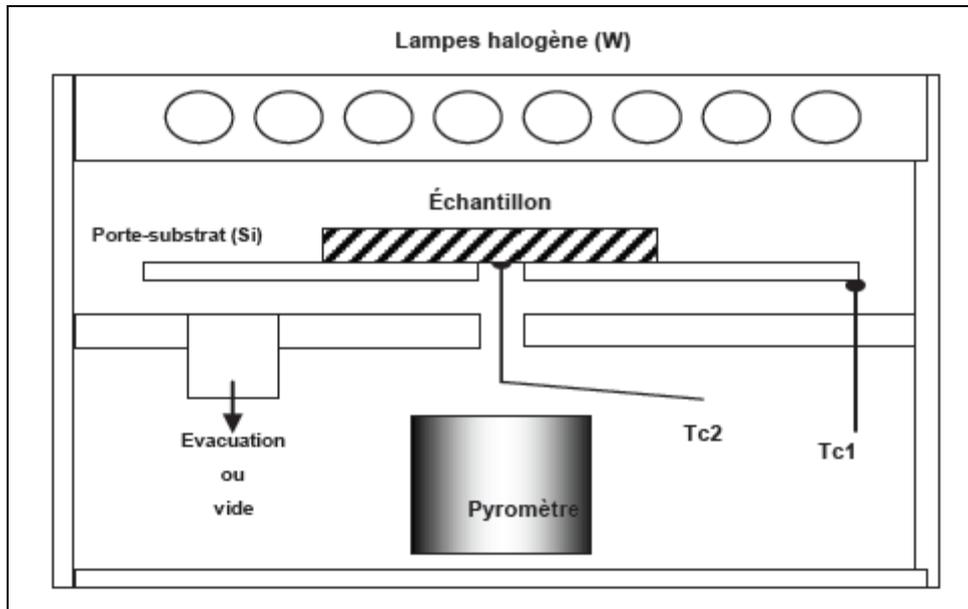


Figure II.2. Schéma représentant le four à lampe utilisé

Pour optimiser le contrôle et la mesure de température, des modifications ont été apportées. La plaque de silicium servant de porte-substrat a été percée pour pouvoir placer le thermocouple Tc2 directement sous l'échantillon.

Nos recuits rapides se font sous flux d'azote pour éviter toute oxydation. Au préalable, une série pompage-purge (sous flux de  $N_2$ ) est effectuée. Le recuit comporte une cycle de chauffage de  $300^\circ\text{C}/\text{mn}$  suivi par un maintien de 30 s puis refroidissement de  $300^\circ\text{C}/\text{mn}$ .

## II.B. Techniques de caractérisations.

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

- La diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale ;

- La spectroscopie Rutherford d'ions rétrodiffusés (RBS) pour l'analyse de la composition atomique et la détermination des épaisseurs de différentes couches renfermant les phases formées.

## II.B.1 Diffraction des rayons X

### II.B.1.1 Principe de la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est principalement utilisée pour identifier les phases cristallines présentes dans un matériau et leurs orientations cristallines [74]. La diffraction est le résultat de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Cette notion d'interférence prend toute son ampleur lorsque l'objet a une structure périodique. La méthode générale consiste à irradier l'échantillon avec des rayons X monochromatiques, et à mesurer l'intensité des rayons X diffusés élastiquement dans une direction donnée. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions; on parle de phénomène de «diffraction».

La figure II.3 schématise le principe de la diffraction des rayons. La longueur d'onde du faisceau sondé doit être de l'ordre de grandeur des distances interréticulaires.

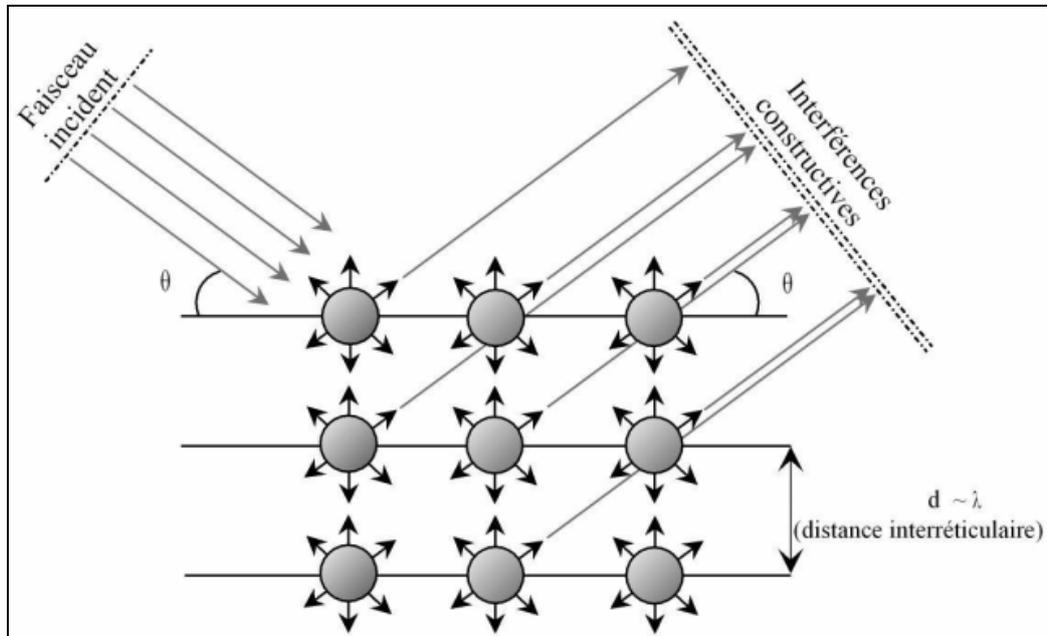


Figure II.3 Schéma de principe de la diffraction des rayons X.

Quand la différence de marche entre les rayons incidents et les rayons diffractés par les plans atomiques est égale à un nombre entier de fois la longueur d'onde, il y a interférence constructive. Soit  $2\theta$  l'angle entre la direction des rayons incidents et celle des rayons diffractés, il y a donc interférence constructive quand la loi de Bragg est satisfaite :

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

où  $d_{hkl}$  est la distance interréticulaire de la famille de plan (h k l),  $\theta$  l'angle entre le faisceau incident des rayons X et la surface de l'échantillon,  $\lambda$  la longueur d'onde et  $n$  l'ordre de diffraction.

### II.B.1.2. Technique de mesure

Les diffractomètres actuels utilisent le montage de Bragg-Brentano (figure II.4). 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  $2\theta$  tandis que celle de l'échantillon est  $\theta$ . 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.

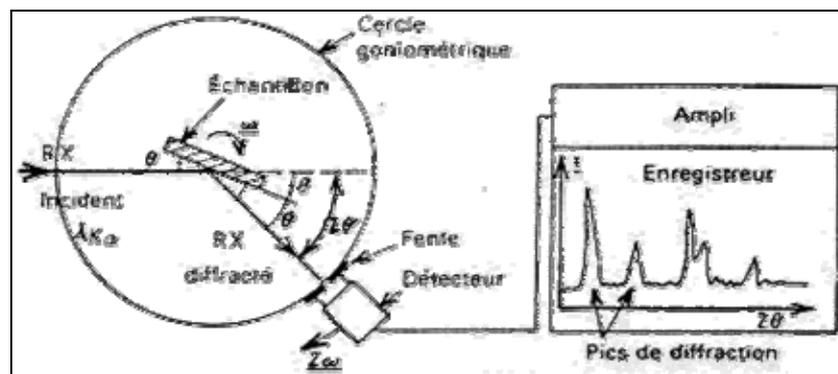


Figure II.4. Schéma d'un diffractomètre à compteur

### II.B.1.3. Identification des phases.

L'analyse des diagrammes DRX nécessite la connaissance préalable de la structure cristalline des phases observées. On peut ainsi calculer les différentes distances interréticulaires  $d_{hkl}$  de chaque famille de plan et prédire à l'aide de la loi de Bragg où les pics de diffraction devraient être observés sur le diagramme DRX.

L'identification des phases formées se fait par comparaison des spectres obtenus soit avec les fiches JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Studies) de l'ICCD [75]. Ces fiches listent les positions des pics associés aux différents plans des composés dont la structure est connue. La comparaison des pics observés dans les diagrammes DRX, obtenus avec les positions des pics de diffraction répertoriés dans ces fiches, permet d'identifier les phases présentes dans notre matériau, soit avec le logiciel de cristallographie « *CaRIne crystallography* » [76].

Le nombre important de phases existantes pour le système Ni/Si entraîne un recouvrement des pics de certaines phases cristallines, ce qui peut rendre encore plus difficile l'identification des phases.

Les couches de siliciures analysées sont très minces. La quantité de matière qui diffracte est faible, donc les pics sont de faibles intensités et sont souvent parasités par un bruit de fond. Une acquisition du signal suffisamment longue permet de s'affranchir de cet effet. Enfin, de nombreuses raies parasites provenant de l'expérience en elle-même ou encore du substrat de silicium gêne l'identification des pics des phases des siliciures [10].

#### **II.B.1.4. Dispositif de diffraction.**

L'appareil de diffraction des rayons X est un diffractomètre D8-Advance de Bruker-AXS (Figure II.5). Les rayons-X sont produits à partir d'une source de radiation  $\text{CuK}\alpha$ . Les conditions utilisées pour l'enregistrement et les caractéristiques de l'appareil sont :

- la radiation  $\text{Cu}_{k\alpha}$  ( $\lambda = 1.541838$ ) utilisée est filtré au moyen d'un monochromateur de germanium.
- la source X des rayons produits par une anticathode de cuivre est alimentée par un générateur fonctionnant sous 40 kV et 30 mA.
- l'échantillon plan est placé au centre d'un goniomètre de configuration ( $\theta - 2\theta$ ).
- l'échantillon tourne pas à pas sur une domaine angulaire  $2\theta$  compris entre  $20^\circ$  et  $60^\circ$  pendant environ deux heures.



Figure II.5. Photo de diffractomètre de type (BRUKER - AXS type D8).

## I.B.2. Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)

### II.B.2.1 Introduction

La technique de spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS), basée sur le phénomène de la diffusion d'ions, est un outil important pour l'analyse des matériaux. C'est une méthode d'analyse quantitative non destructive dont la résolution en profondeur est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Elle est aussi indépendante des liaisons chimiques et permet de déterminer la composition chimique d'un matériau.

Elle repose sur le bombardement de l'échantillon par des ions légers (généralement He, H) d'énergie relativement élevée (de l'ordre du MeV) et permet d'acquérir un spectre en quelques minutes. Elle ne nécessite, pour la préparation à l'analyse qu'une métallisation des échantillons isolants.

La technique RBS consiste à mesurer l'énergie des particules chargées (habituellement alpha) qui sont rétrodiffusées hors d'un échantillon (Figure II.6). La quantité de la perte d'énergie lors de la collision avec les noyaux atomiques dépend de numéro atomique  $Z$  de chaque élément présent dans la cible. 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 [77].

Actuellement, la RBS est mise en œuvre par le biais des accélérateurs de type Van de Graff produisant des faisceaux d'ions mono énergétiques légers, le plus souvent des ions légers d'hélium d'énergie allant de quelques centaines de KeV à quelques MeV.

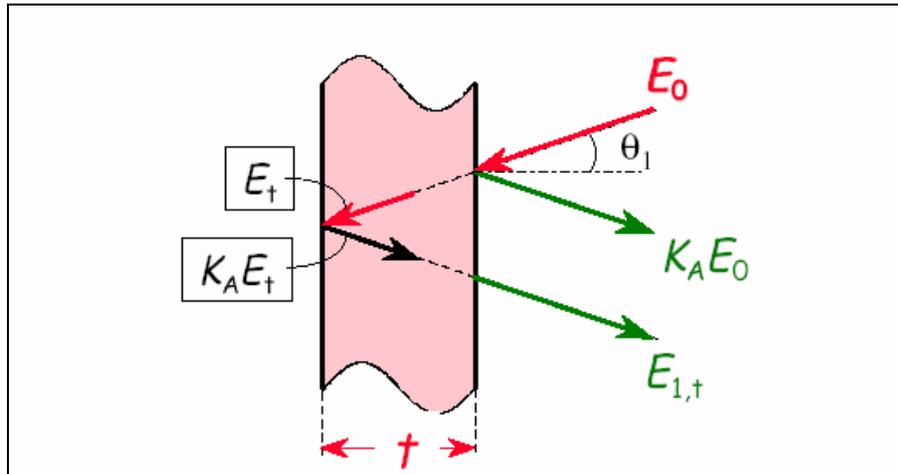


Figure II.6. Principe de l'analyse RBS avec trajectoire et énergie des particules..

### II.B.2.2 Principe de la technique.

Lorsqu'un matériau est bombardé par un faisceau de haute énergie, la majorité des particules incidentes se retrouvent implantées en profondeur dans le matériau. Cependant, une certaine fraction entre en collision directement avec les atomes de la cible au voisinage de la surface. La RBS consiste donc à mesurer le nombre et l'énergie de ces ions qui sont rétrodiffusés après interaction avec les atomes de la cible. Ces informations permettent d'accéder aux masses atomiques et aux concentrations élémentaires des constituants de la cible en fonction de la profondeur. Cette collision peut être traitée comme un choc élastique en utilisant la mécanique classique.[78]

### II.B.2.3. Concepts de bases

Il existe quatre concepts de base dans la RBS qui induisent les paramètres nécessaires pour mener à bien l'analyse.

- Concept de collision de deux particules qui entraîne le facteur cinématique.
- Concept de probabilité de collision d'où la section efficace de rétrodiffusion.

- Perte d'énergie du projectile dans la cible qui est déterminée par le pouvoir d'arrêt.
- Dispersion statistique dans la perte d'énergie ou straggling.

### II.B.2.3.1. 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.7.

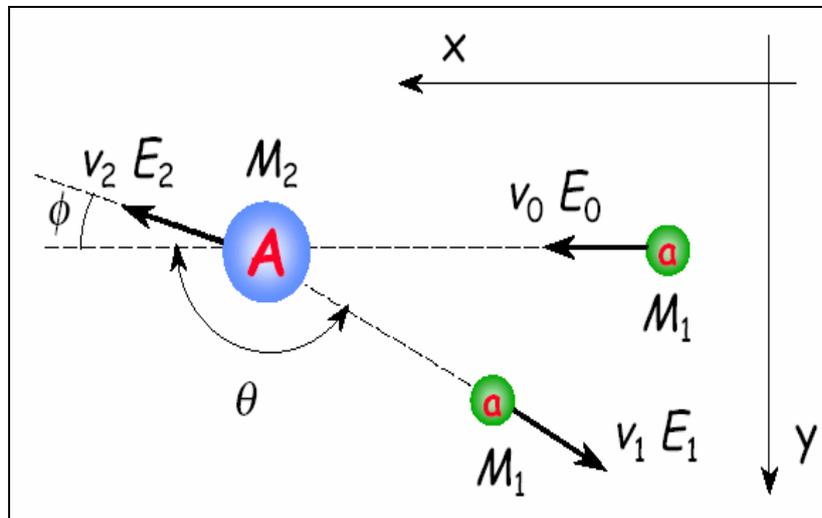


Figure II.7. Diffusion élastique de particules chargées incidentes (a) suite à une interaction coulombienne avec un noyau cible (A).

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)

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

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  $\theta$ .

Donc, pour déterminer la masse ( $M_2$ ) « cible », c'est-à-dire la nature de la cible, il suffit de connaître ( $E_1$ ) et ( $\theta$ ) [79].

**II.B.2.3.2. 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  $\theta$  par rapport à la direction incidente (figure II.8). [80]

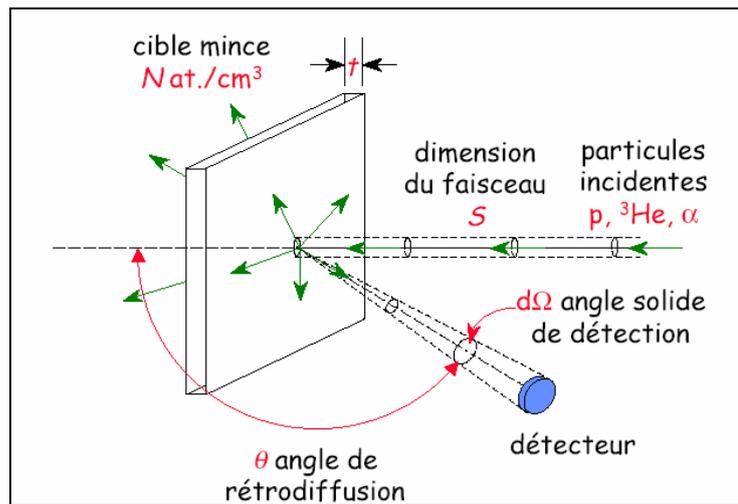


Figure II.8. Section efficace différentielle.

Connaissant la masse  $m$  et l'énergie  $E_0$  de la particule incidente, ainsi que l'angle de rétrodiffusion  $\theta$ , il est possible de déterminer la masse  $M$  de l'atome cible grâce à la mesure de  $E$ .

La densité d'atomes par unité de surface ( $Nt$ )<sub>i</sub> de l'élément  $i$  est donnée par:

$$(Nt)_i = \frac{A_i \cos \theta I}{Q \Omega \sigma_i(E_0, \theta)} \dots\dots\dots (II.3)$$

où  $A_i$  est l'aire du pic pour  $Q$  ions incidents,  $\Omega$  est l'angle solide de détection,  $\theta_1$  l'angle entre le faisceau incident et la normale à l'échantillon et  $\sigma_i(E_0, \theta)$  la section efficace différentielle. Dans le cas où la diffusion est une diffusion élastique d'ions légers sur des atomes lourds, on peut admettre que l'interaction est coulombienne (diffusion de Rutherford), et la section efficace est donnée par:

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

avec :

$E_0$  : énergie du projectile juste avant la rétrodiffusion.

$Z_1$  : numéro atomique du projectile.

$M_1$  : masse atomique du projectile.

$Z_2$  : numéro atomique de l'atome-cible.

$M_2$  : masse atomique de l'atome-cible.

$e$  : la charge électronique.

On remarque que  $\sigma_i(E_0, \theta)$  est proportionnelle à  $1/(E_0)^2$  d'où l'intérêt à travailler à basse énergie. Toutefois, il y a une limite car à basse énergie, l'interaction n'est plus coulombienne par suite de l'effet d'écran des couches électroniques et la relation précédente n'est plus valable. Cependant, la section efficace reste proportionnelle à  $1/(E_0)^2$ , donc la sensibilité sera meilleure pour les ions lourds que pour les ions légers [78].

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

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right)^2 \times \frac{1}{\sin^4 \left( \frac{\theta}{2} \right)} \dots\dots\dots (II.5)$$

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

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right)^2 \left[ \sin^{-4} \left( \frac{\theta}{2} \right) - 2 \left( \frac{M_1}{M_2} \right)^2 + \dots \right] \dots \dots \dots (II.6)$$

Dans le système MKSA, le facteur  $\left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right)^2$  devient  $\left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{16\pi\epsilon_0 E_0} \right)^2$  et la section efficace,

pour  $M_1 \ll M_2$ , devient

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = 1.296 \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right)^2 \left[ \sin^{-4} \left( \frac{\theta}{2} \right) - 2 \left( \frac{M_1}{M_2} \right)^2 \right] \times 10^{-31} [m^2 / Sr] \dots \dots \dots (II.7)$$

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

$$A = \sigma \cdot \Omega \cdot Q \cdot N \cdot t \dots \dots \dots (II.8)$$

Où :

Q : le nombre des particules incidentes

N : le nombre d'atomes/cm<sup>3</sup> (ou la densité atomique de la cible)

t : l'épaisseur du film

Ceci implique que la connaissance de ( $\sigma$ ) et ( $\Omega$ ) 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.

### II.B.2.3.3. Pouvoir d'arrêt.

Quand un faisceau de particule chargée de quelque MeV pénètre dans la cible, il perd son énergie graduellement avec la profondeur X. Les projectiles ont une énergie (inférieure à  $E_0$ ) qui est fonction du pouvoir d'arrêt du milieu [81]. Le pouvoir d'arrêt ou la section efficace d'arrêt exprime une perte d'énergie par atome par unité de surface, il est donné par la relation suivante [2] :

$$\epsilon(E) = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \dots \dots \dots (II.9)$$

N: la densité atomique de la cible constituée d'atomes de masses M ( $N_{Ni} = 9.13 \cdot 10^{22} \text{ at.cm}^{-3}$ ).

### II.B.2.3.4. Perte d'énergie.

Les ions légers tels que l'hélium perdent leurs énergies par collision non élastique avec les électrons liés des atomes de cible. On considère que les particules perdent leurs énergie durant le chemin d'aller et de retour. La perte d'énergie est donnée par la relation suivante [2] :

$$\Delta E = KE_0 - E = X \left[ K\varepsilon(E_0) + \frac{1}{\cos\theta} \varepsilon(E_1) \right] \dots\dots\dots (II.10)$$

X : la profondeur où le projectile est diffusé.

$\varepsilon(E_0)$  : la section efficace d'arrêt pour le chemin d'aller avec une énergie  $E_0$  des projectiles.

$\varepsilon(E_1)$  : la section efficace d'arrêt pour le chemin de retour avec une énergie  $E_1$  des projectiles.

La relation (II.10) démontre que la perte d'énergie augmente si la profondeur de pénétration des particules chargées augmente. On note que la profondeur maximale déterminée avec la technique RBS est définie comme étant profondeur pour la quelle les particules rétrodiffusées possèdent une énergie nulle.

#### II.B.2.3.5. Straggling.

La perte d'énergie spécifique ( $dE/dX$ ) est assujettie à une fluctuation statistique dont l'importance augmente avec l'épaisseur. D'après Bohr, si une particule perd une énergie moyenne  $\Delta E$  sur une épaisseur  $\Delta x$ , l'énergie de straggling autour de  $\Delta E$  a une variance donnée par :

$$\Omega_B^2 = 4\pi Z_1^2 e^4 Z_2 N \Delta x \dots\dots\dots (II.11)$$

Avec

N : Nombre d'atomes cible par  $\text{cm}^3$

$Z_1$  : numéro atomique de la particule incidente.

$Z_2$  : numéro atomique de la particule cible

e : Charge de l'électron

#### II.B.2.4 Dispositif expérimental associé à la RBS.

L'ensemble des équipements de la technique 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 [82]. 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.9

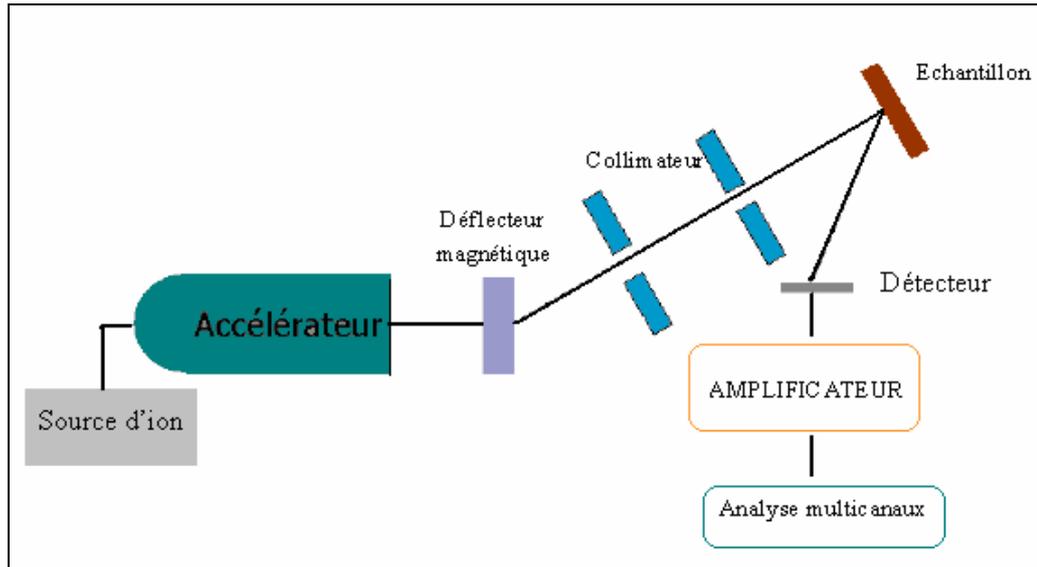


Figure II.9. Schéma d'un montage général de la technique RBS.

#### a. Accélérateur linéaire.

on a effectué toutes les analyses RBS au niveau de l'accélérateur électrostatique de type Van de Graaf 3.75 MV du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) (figure II.10). Les mesures ont été réalisées à température ambiante avec un faisceau d'ions  $\alpha$   $\text{He}^+$  d'énergie 2 MeV et un courant de 45 nA.

L'accélérateur est équipé d'une source H.F (Haute Fréquence), permettant l'utilisation des faisceaux d'hélium, d'hydrogène et de deutérium. Le faisceau d'ions produit au niveau de la source est accéléré dans un tube accélérateur, pour être dévié par la suite par un aimant d'analyse puis focalisé par un quadripôle magnétique. Avant son arrivée dans la chambre à réaction, le faisceau d'ions passe par une série de fentes pour assurer un impact perpendiculaire sur la cible.

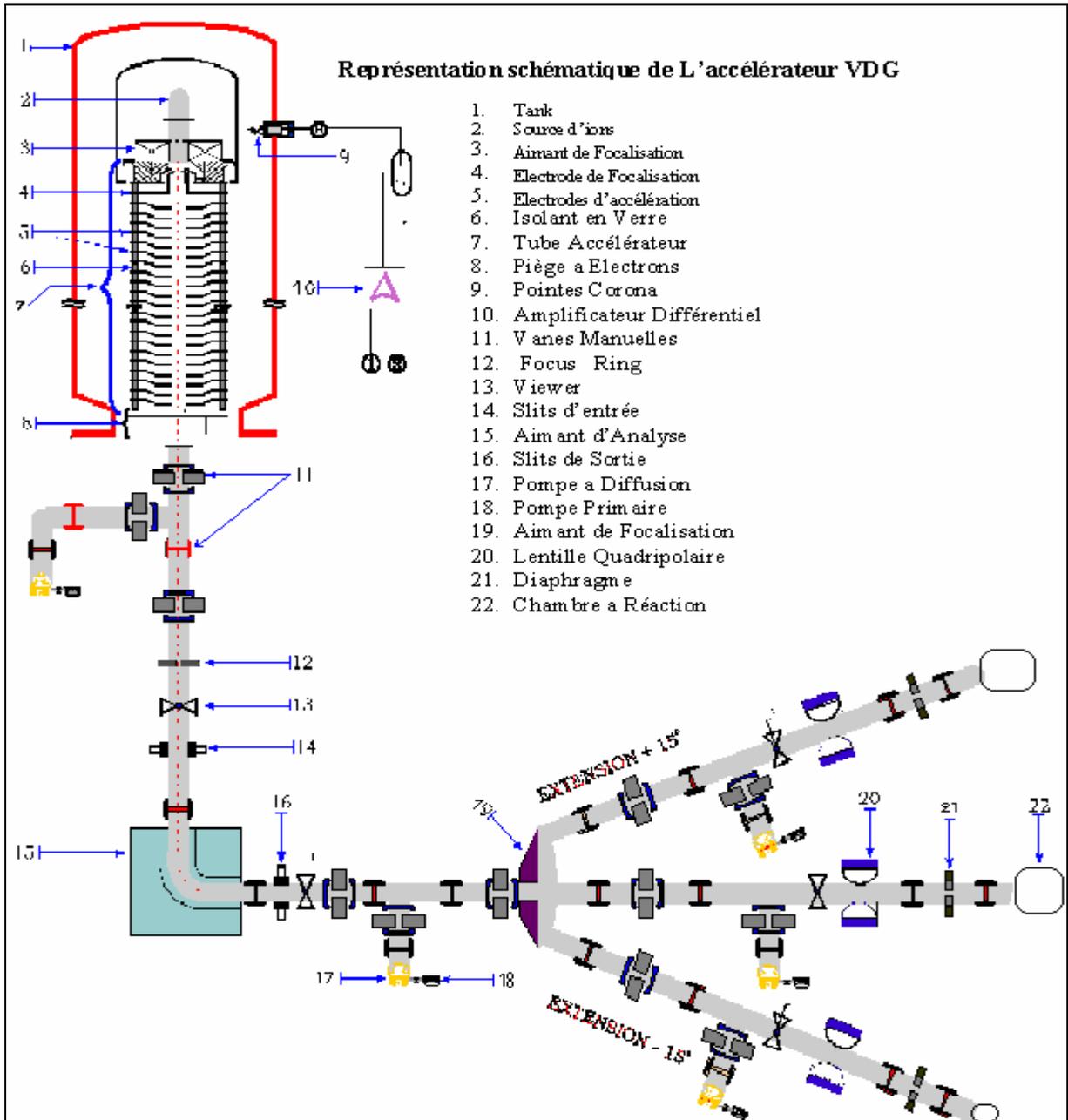


Figure II.10. Représentation schématique de l'accélérateur Van De Graaf [78].

### b. Chambre à réaction :

la chambre de réaction se présente comme une enceinte cylindrique de 45 cm de hauteur , 37.5 cm de diamètre et de 2 cm d'épaisseur, et est scellée par joints toriques étanches au vide. Le vide est assuré par un système de pompage classique composé d'une pompe primaire et d'une pompe secondaire à diffusion d'huile assistée d'un piège à azote liquide. Le vide limite atteint dans la chambre est de l'ordre de  $2 \times 10^{-6}$  torr. Le refroidissement de la chambre s'effectue par le biais d'une plaque de cuivre de 1 mm

d'épaisseur laquelle est solidaire à un piège à azote liquide. Ce système permet d'éviter la contamination des échantillons à analyser par des dépôts de carbone dûs aux remontées d'huiles des pompes et assure en même temps leur refroidissement. Cette chambre est dotée d'un goniomètre à quatre degrés de liberté où on a utilisé particulièrement le mouvement de translation et le mouvement de rotation sur l'échantillon lui même pour que le goniomètre joue un double rôle : il porte les échantillons à analyser et les positionne en même temps perpendiculairement au faisceau incident. Cette particularité permet d'effectuer les analyses de tous les échantillons dans les mêmes conditions opératoires de vide, de courant et d'énergie (Fig. II.9).

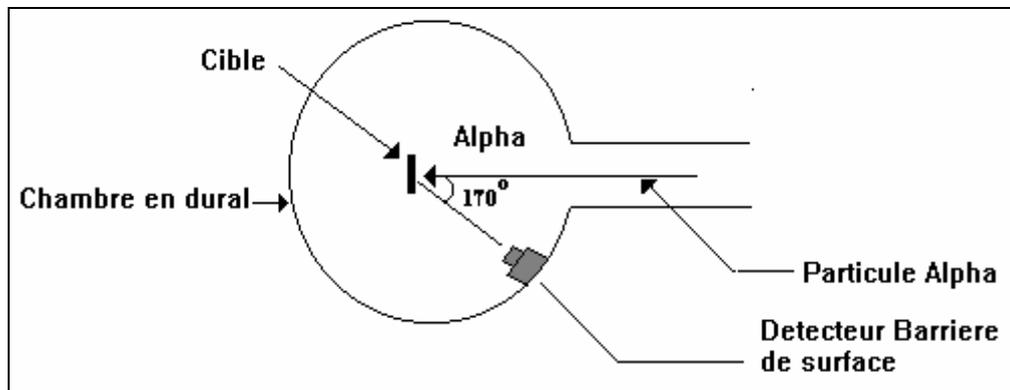


Figure II.11. Chambre à réaction RBS.

### c. Détection et chaîne de spectrométrie.

Les particules rétrodiffusées après bombardement de la cible par le faisceau sont détectées et comparées par un détecteur de type à barrière de surface [81]. En effet, le silicium est le matériau semi conducteur le plus utilisé. La jonction est formée entre un semi-conducteur et certains métaux, comme par exemple un silicium de type n avec de l'or ou un silicium de type p avec de l'aluminium (figure II.12). La zone de déplétion s'étend entièrement dans le semi-conducteur et peut atteindre une grandeur de l'ordre de 5 mm. Une telle jonction est appelée barrière de Schottky et possède beaucoup de caractéristiques similaires à celles d'une jonction PN. Ce détecteur de particules chargées est placé à l'intérieur de l'enceinte dans le même plan horizontal que le faisceau incident issu de l'accélérateur et sous un angle bien précis par rapport à ce faisceau. La particule diffusée pénétrant dans le détecteur génère des paires électrons trous. Celles ci sont collectées dans la zone désertée par le champ électrique de la diode Schottky que forme l'or sur le silicium. Le

signal ainsi collecté est dirigé vers l'électronique d'acquisition. Le détecteur utilisé a une résolution énergétique de 20 KeV.

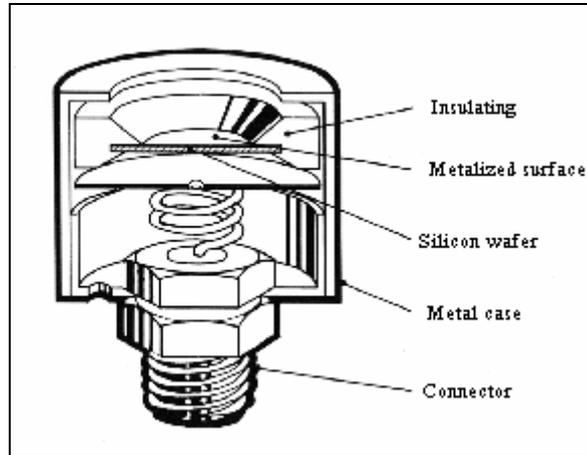


Figure II.12. Détecteur à barrière de surface.

Ainsi, on pourra utiliser ce détecteur pour mesurer l'énergie portée par une particule chargée qui le traverse. On obtiendra l'information  $dE/dx$ .

#### d. Chaîne de spectrométrie.

Le détecteur est associé à une chaîne de spectrométrie (Figure II.13). Celle-ci est composée généralement de :

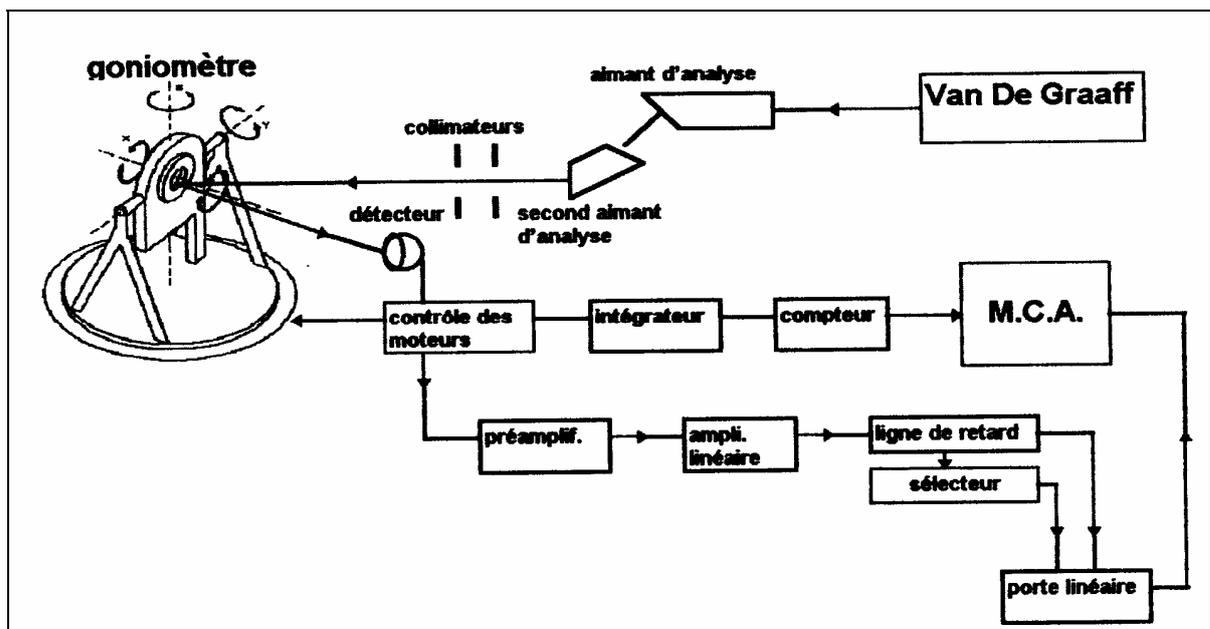


Figure II.13. Dispositif expérimental d'une expérience RBS.

► **Préamplificateur** : C'est un adaptateur d'impédance dont le choix dépend de la nature du détecteur. Pour le cas d'un détecteur à semi-conducteur, dont le niveau de sortie est de l'ordre de quelques millivolts, il faut un préamplificateur à très bas bruit de fond, monté en liaison courte, dont le gain est de l'ordre de 10 [84].

► **Amplificateur** : Employé à un niveau de sortie de 8 à 10 V, il offre généralement la possibilité de choisir la polarité du signal d'entrée, et est doté deux types de sorties «unipolaire et bipolaire», selon le nombre d'impulsion par seconde [85].

► **Analyseur multicanaux (MCA)** : Les signaux transmis par l'amplificateur sont stockés et visualisés sur un analyseur multicanaux sous forme de spectre en énergie suivant leur hauteur.

La correspondance entre le numéro du canal et l'énergie de la particule incidente rétrodiffusée est effectuée au moyen de la pente de conversion. Celle ci est obtenue par un étalonnage de la chaîne de détection [86]

#### II.B.2.5. Mesure de l'épaisseur des couches minces.

La retrodiffusion de Rutherford (RBS) est basée sur les collisions des projectiles ( $\alpha$ ) avec les noyaux des atomes de la cible. Elle permet de déterminer les épaisseurs des couches minces par la mesure de la perte d'énergie des ions projectiles dans ces couches.

A partir du spectre RBS, on déduit l'épaisseur de la couche, en évaluant la largeur à mi hauteur FWHM du pic de l'élément dont on veut mesurer l'épaisseur. FWHM est donnée par [87] :

$$\text{FWHM} = \Delta E = KE_0 - E_1' = \varepsilon Nt \dots\dots\dots(\text{II.12})$$

FWHM : *Full Width at Half Maximum* est la largeur à mi-hauteur du pic ; elle est donnée en fonction de l'énergie des projectiles rétrodiffusés (figure II.14)

$\varepsilon$  : □le pouvoir d'arrêt du matériau considéré.

N : La concentration atomique du matériau considéré.

$KE_0$  : l'énergie rétrodiffusée à la surface du film.

$E_1'$  : l'énergie des projectiles chargés rétrodiffusés en profondeur d'épaisseur e avec  $E_1'$  inférieure à  $E_1 = KE_0$

La largeur à mi-hauteur varie avec l'épaisseur de la couche. La figure (II.14a et b) montre une relation de proportionnalité entre l'épaisseur de la couche et la largeur à mi-hauteur. On note que pour une énergie de 2 MeV des ions d'He, la résolution en profondeur de la RBS est de 10 à 30 nm pour un détecteur de Si avec une énergie 15 à 18 KeV [87]. En générale, la résolution

RBS en profondeur est de l'ordre de 20 à 30 nm, mais elle peut être aussi inférieure à 2-3 nm près de la surface d'un échantillon. Les profondeurs typiques d'analyse sont moins de 2000 nm, mais l'utilisation des protons, plutôt que l'hélium, comme particules incidentes peut augmenter l'ordre de grandeur de la profondeur [88].

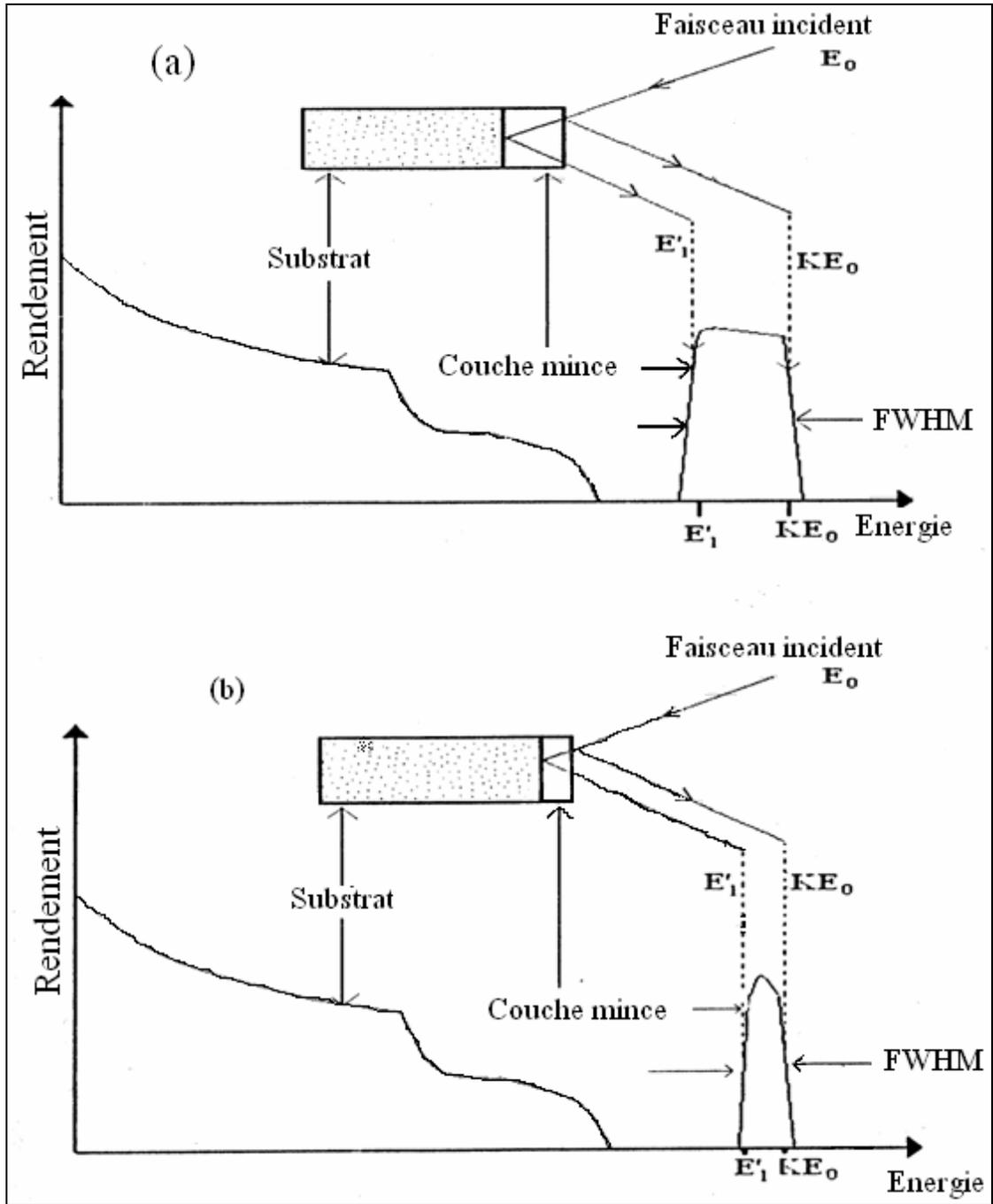


Figure II.14. schéma représentatif d'un spectre RBS avec la variation de FWHM en fonction de l'épaisseur de la couche.

L'épaisseur de la couche déposée est  $e_1$  dans la figure (a) et  $e_2$  dans (b) avec  $e_1 > e_2$

### II.B.2.6 Programme RUMP (Rutherford Universal Manipulation Program).

Pour le traitement des spectres RBS, on a utilisé le programme universel RUMP. Celui-ci simule la diffusion de particules chargées sur des cibles constituées de couches homogènes en composition et en épaisseur. Ce programme, fonctionnant de manière itérative et en mode conversationnel, ajuste un spectre expérimental à la simulation du spectre en énergie des particules diffusées dans l'échantillon.

La simulation peut être menée dans la plupart des géométries, à condition que la diffusion se fasse vers l'arrière (angle de diffusion  $\theta \geq 90^\circ$ ). La technique RBS est une méthode absolue par ajustements successifs de la courbe calculée aux points expérimentaux [89].

En d'autres termes, pour réaliser une simulation d'un spectre RBS, le programme RUMP considère chaque couche de l'échantillon qui est lui même assimilé à un empilement de sous-couches d'épaisseur élémentaire, de composition uniforme et suffisamment fine pour que la section efficace de diffusion Rutherford en cible mince puisse être utilisée. La simulation s'effectue par sous-couches successives à partir de la surface de la cible. La perte d'énergie dans chaque sous-couche est uniquement fonction de sa composition et de l'énergie du projectile à l'entrée de cette sous-couche. La contribution au spectre en énergie des particules diffusées dans chaque sous-couche est constituée d'un signal ayant une forme trapézoïdale comme le montre la figure II.15. Le spectre final est construit comme une superposition des contributions de chaque élément de chaque sous-couche.

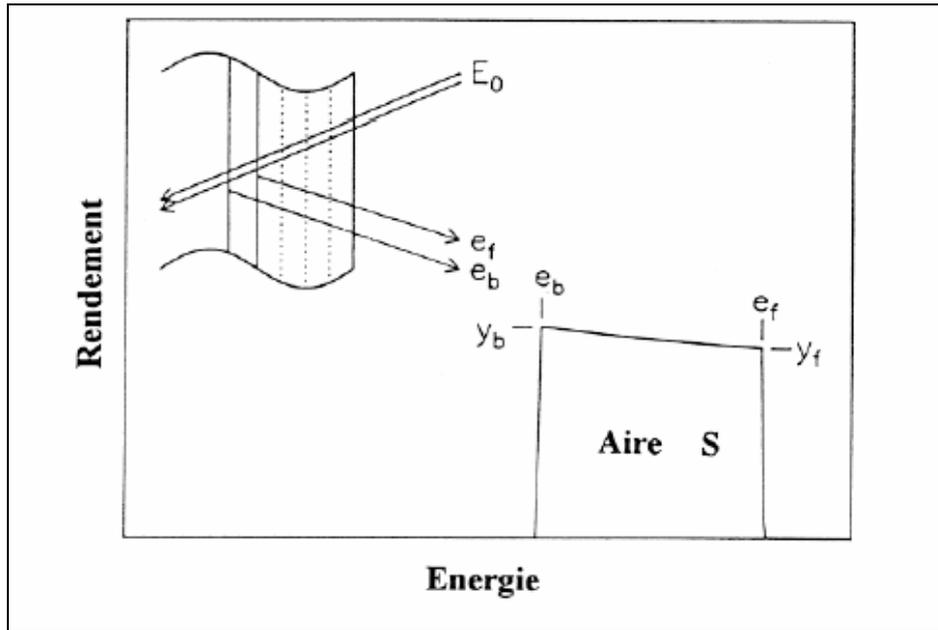


Figure II.15. Caractéristique d'une forme trapézoïdale de signal RBS.

où :

La hauteur  $y_f$  à l'énergie  $e_f$  de diffusion en début de sous-couche.

La hauteur  $y_b$  à l'énergie  $e_b$  de diffusion en fin de sous-couche.

L'air S limitée par  $y_f$ ,  $y_b$ ,  $e_f$ ,  $e_b$  et l'axe des énergies

*Chapitre III*  
*Résultats et discussion*

Ce chapitre est relatif aux résultats de l'étude des cinétiques de formation et de croissance de siliciures de nickel dans les échantillons représentant les systèmes Ni/Si, Ni-Mo/Si, Ni/Mo(W)/Si. On rappelle que les échantillons sont élaborés par pulvérisation cathodique sur un substrat de silicium monocristallin Si (100) et ont subi un recuit thermique rapide à 800°C. Lors de cette étude, l'accent est mis sur les effets de l'épaisseur de la barrière de diffusion Mo ou W de la concentration des éléments Mo et W dans les alliages  $Ni_{1-x}Mo_x(W)$  sur la réaction à l'état solide entre le nickel et le silicium. L'étude de l'échantillon de référence Ni(50nm)/Si(100) permet sans aucun doute de mieux comprendre et élucider les phénomènes de diffusion de réaction qui ont lieu en présence d'une barrière de diffusion et dans l'alliage de nickel. La diffraction de rayons X (DRX) et la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) sont les principales techniques d'analyse mises en œuvre dans ce travail.

### **III.A. Analyse par DRX**

#### **III.A.1. Echantillon de référence Ni/Si**

La figure III.1 représente le spectre de DRX de l'échantillon de référence Ni(50nm)/Si(100) recuit à 800°C. Les deux pics de diffraction situés à  $2\theta = 28.94^\circ$  et  $33.84^\circ$  sont relativement intenses et correspondent aux plans (111) et (200) du siliciure  $NiSi_2$  respectivement [89]. Il faut signaler que la position angulaire de la raie  $NiSi_2$  coïncide avec pratiquement celle de la raie (200) du substrat Si(100) qui, généralement, apparaît comme une raie parasite [90]

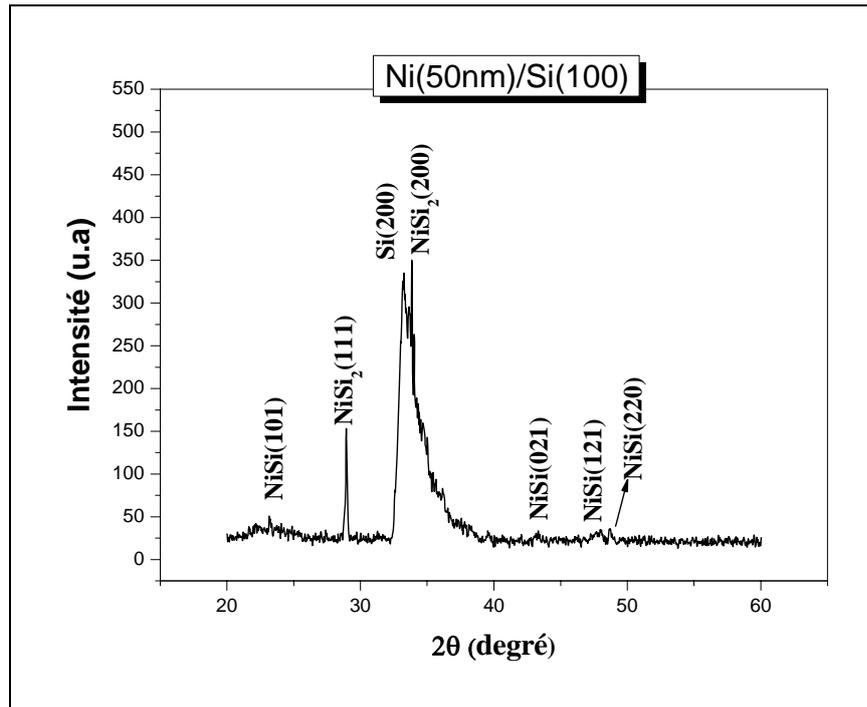


Figure III.1. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon de référence  
Ni(50nm)/Si(100) recuit à 800°C

En plus du disiliciure de nickel  $\text{NiSi}_2$ , le dépouillement du spectre DRX met en évidence la présence aussi du monosiliciure  $\text{NiSi}$  pour lequel on enregistre les raies de diffraction (101), (021), (121) et (220). Par rapport aux raies associées à  $\text{NiSi}_2$ , les raies  $\text{NiSi}$  sont de très faible intensité. Ceci montre la prédominance du disiliciure  $\text{NiSi}_2$  qui se forme au dépend de la transformation du monosiliciure  $\text{NiSi}$  sous l'effet du recuit thermique appliqué. Cependant la détection de la co-existence de deux siliciures atteste que la transformation du monosiliciure  $\text{NiSi}$  n'est pas complétée à la température 800°C. Le résultat est en accord avec la littérature [89].

### III.A.2. Ni/Barrière de diffusion/Si(100).

#### III.A.2.1. Ni/Mo/Si(100)

Les figures III.2-4 montrent les spectres de DRX des échantillons Ni(50nm)/Mo/Si(100) dans lesquels l'épaisseur de l'intercouche de Molybdène varie entre 1 et 4 nm.

Dans le cas de l'échantillon avec 1 nm d'épaisseur Mo (figure III.2), on remarque toujours l'existence du pic correspond à Si(200) ainsi que les deux pics de la phase  $\text{NiSi}_2$ , avec une augmentation dans l'intensité de  $\text{NiSi}_2(111)$ . On remarque aussi la disparition de tous les pics de diffraction correspondons au composé  $\text{NiSi}$  à l'exception de la raie (121), situé à  $2\theta =$

47.94°, qui persiste mais il admet une forte intensité. Comparé avec l'échantillon de référence, on peut confirmer que dans ce cas la quantité du composé NiSi existant est plus importante.

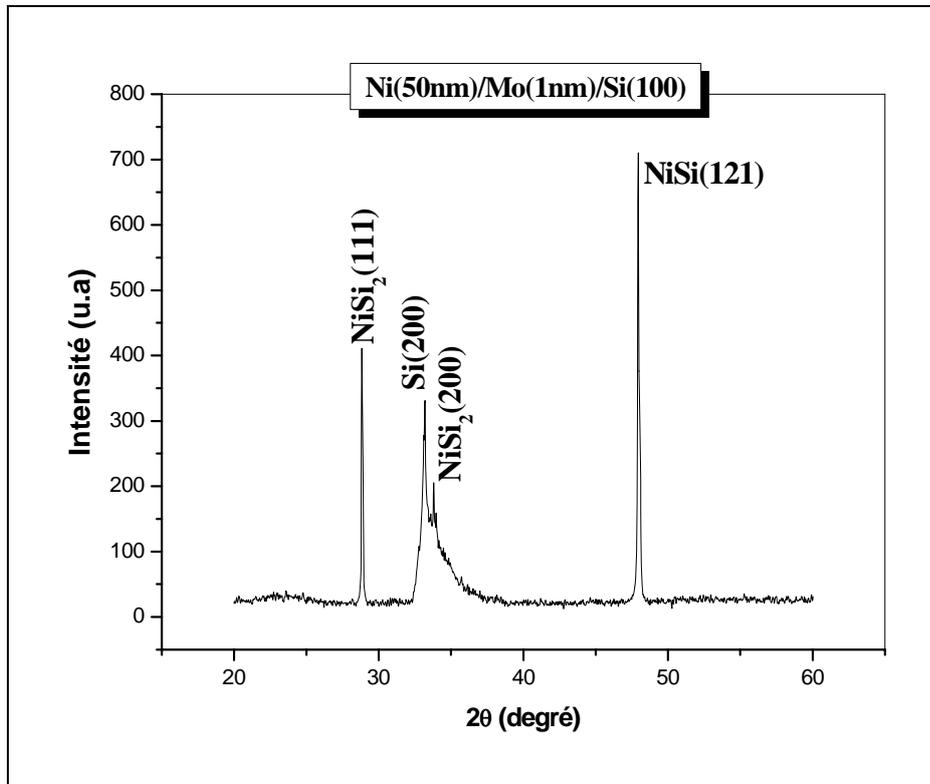


Figure III.2. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Ni(50nm)/Mo(1nm)/Si(100) recuit à 800°C

L'existence de la phase NiSi et en grande quantité à cette température indique que le monosiliciure NiSi est partiellement transformé en phase NiSi<sub>2</sub>. Ce résultat indique que l'intercouche de Mo avec 1 nm d'épaisseur a déjà pu retarder considérablement la transformation de la phase formée au préalable, le monosiliciure NiSi, mais sans pour autant annihiler transformation de phases NiSi → NiSi<sub>2</sub>.

En augmentant l'épaisseur de Mo à 2 nm (Figure III.3), on constate plus particulièrement qu'il y a des diminutions notables dans les intensités des pics NiSi<sub>2</sub>(111) et NiSi<sub>2</sub>(200). De plus, on note en même temps une diminution dans l'intensité de NiSi(121). Ce résultat indique que la couche Mo(2nm) retarde la formation de la phase NiSi ainsi que la transformation de cette dernière en la phase riche en silicium NiSi<sub>2</sub>.

On observe aussi la formation d'une nouvelle phase, le disiliciure de molybdène, MoSi<sub>2</sub> avec une structure tétragonale, le spectre DRX révèle clairement la raie MoSi<sub>2</sub> (101).

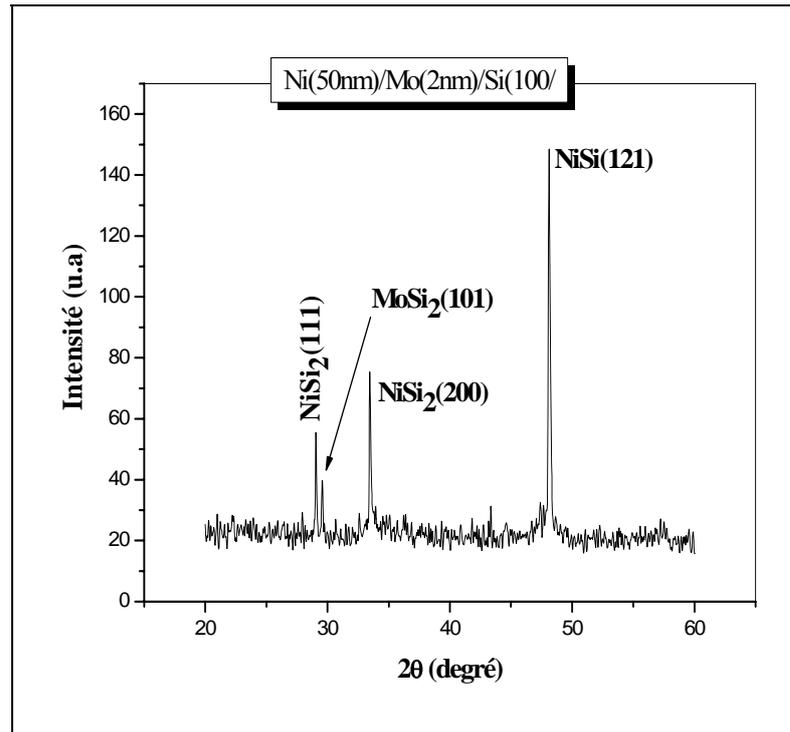


Figure III.3. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Ni(50nm)/Mo(2nm)/Si(100) recuit à 800°C

La figure III.4 représente le spectre de DRX pour l'échantillon avec 4 nm d'épaisseur de la couche de barrière Mo.

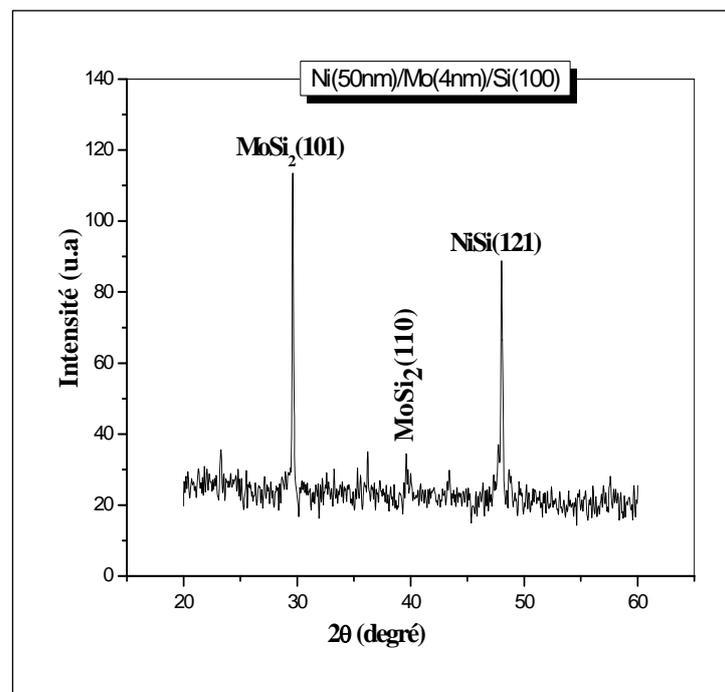


Figure III.4. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Ni(50nm)/Mo(4nm)/Si(100) recuit à 800°C.

D'après ce spectre on remarque des changements appréciables : la disparition totale de la phase  $\text{NiSi}_2$  et la diminution dans l'intensité de celle de  $\text{NiSi}$ , ce résultat indique que l'utilisation d'une épaisseur 4 nm de la couche de Mo, interposée à l'interface entre le film de nickel et le substrat de silicium, a pour effet d'empêcher la formation de  $\text{NiSi}_2$  à la température de  $800^\circ\text{C}$  et de retarder de plus en plus la formation de la phase  $\text{NiSi}$ . Le même spectre montre clairement aussi que la phase  $\text{MoSi}_2$  continue à croître suivant l'orientation préférentielle (101). La raie  $\text{MoSi}_2$  (110) est enregistrée à  $2\theta = 39.62^\circ$ .

### III.A.2.2. Ni/W/Si(100)

Les figures III.5-7 représentent les spectres de DRX des échantillons Ni(50nm)/W/Si(100) dont l'épaisseur de l'intercouche de tungstène W est égale à 1,2,4 nm.

Comme dans le cas de Mo, le spectre de l'échantillon avec 1 nm d'épaisseur de W (figure III.5) montre la coexistence des deux phases  $\text{NiSi}_2$  et  $\text{NiSi}$ . Ceci atteste que l'intercouche W a pu retarder la transformation de phases  $\text{NiSi} \rightarrow \text{NiSi}_2$ .

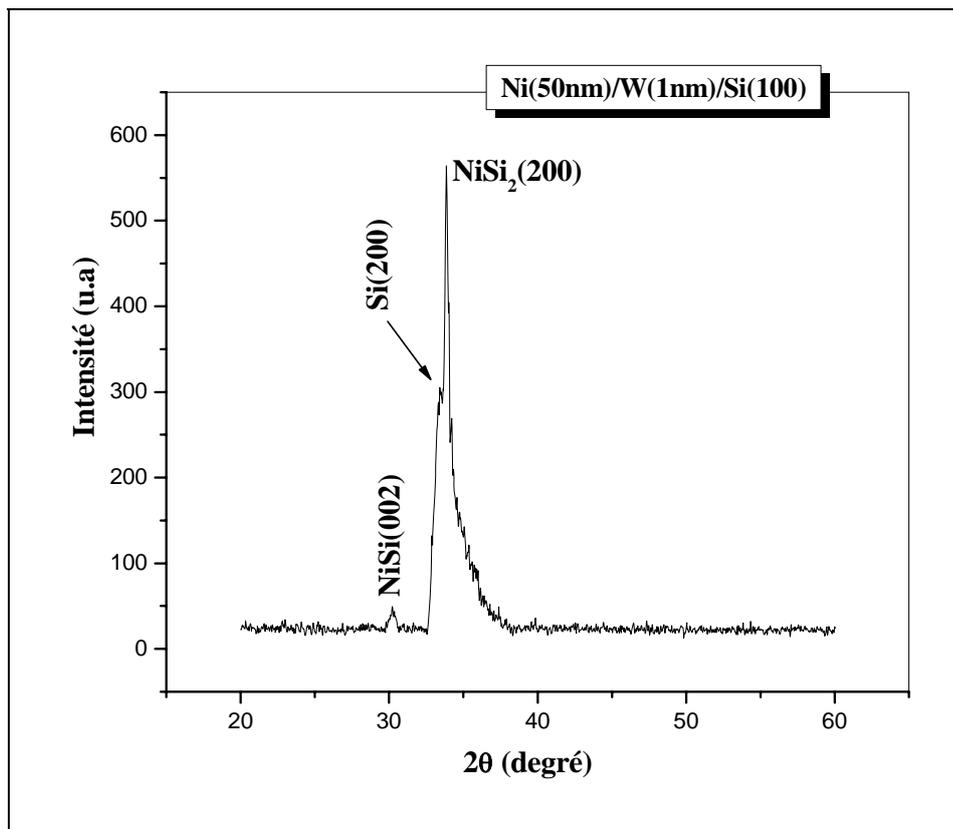


Figure III.5. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Ni(50nm)/W(1nm)/Si(100) recuit à  $800^\circ\text{C}$ .

En augmentant de l'épaisseur de la couche W à 2 nm, on remarque toujours la présence des deux phases NiSi et NiSi<sub>2</sub> (figure III.6). En revanche pour la phase NiSi on révèle l'augmentation de l'intensité du pic (002), et l'apparition de pics supplémentaires (110) et (020), situés respectivement à  $2\theta = 23.08^\circ$  et  $57.88^\circ$ . On peut donc conclure que l'intercouche de W (2nm) retarde mieux la formation de NiSi<sub>2</sub> du fait de la présence de NiSi en quantité importante. Aussi, il est intéressant de noter que le spectre ne montre aucune phase de siliciure de tungstène, c'est-à-dire que la couche de W n'a pas réagi avec le silicium.

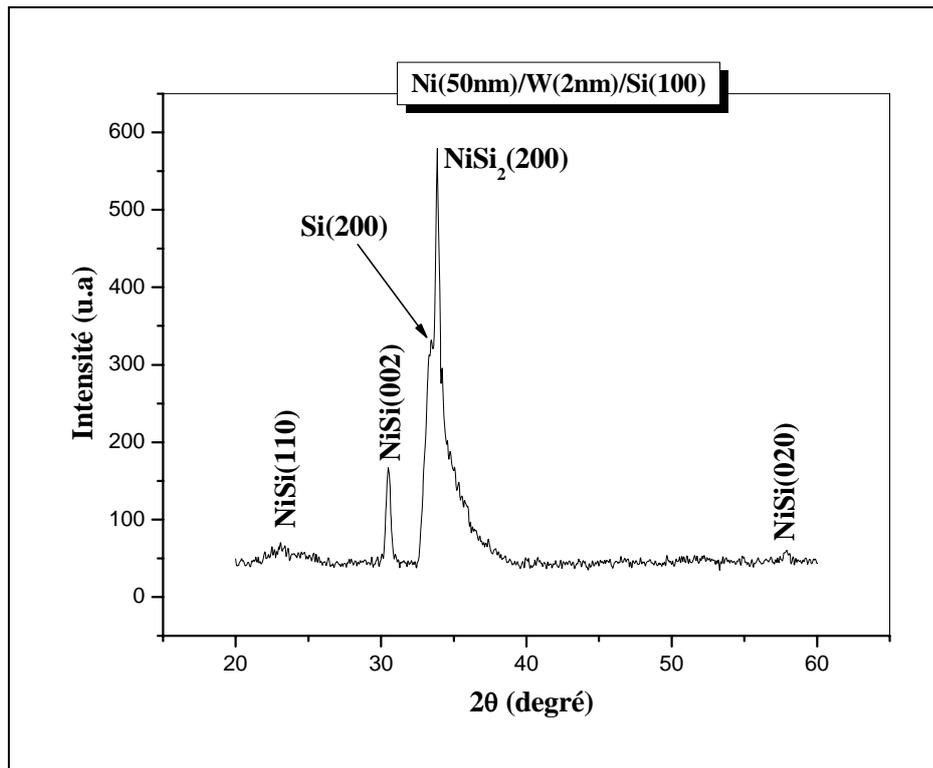


Figure III.6. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Ni(50nm)/W(2nm)/Si(100) recuit à 800°C.

Dans l'échantillon où l'épaisseur de la couche W est 4 nm, on remarque que l'épaisseur de la phase NiSi continué de croître, et que la phase NiSi<sub>2</sub> est toujours présente (figure III.7). On déduit donc que l'utilisation d'une barrière W de 4 nm d'épaisseur n'a pas pu empêcher la formation de siliciure de nickel NiSi<sub>2</sub>. On s'aperçoit que la barrière de diffusion W entre Ni et Si est moins performante par comparaison avec la barrière Mo qui, pour la même épaisseur a pu empêcher la formation de NiSi<sub>2</sub> à la température de 800°C.

En outre, il faut souligner que la phase NiSi détectée possède une structure polycristalline dans les deux structures Ni/Si et Ni/w/Si, alors que sa structure est fortement texturée suivant la direction (121) dans le cas de la structure Ni/Mo/Si.

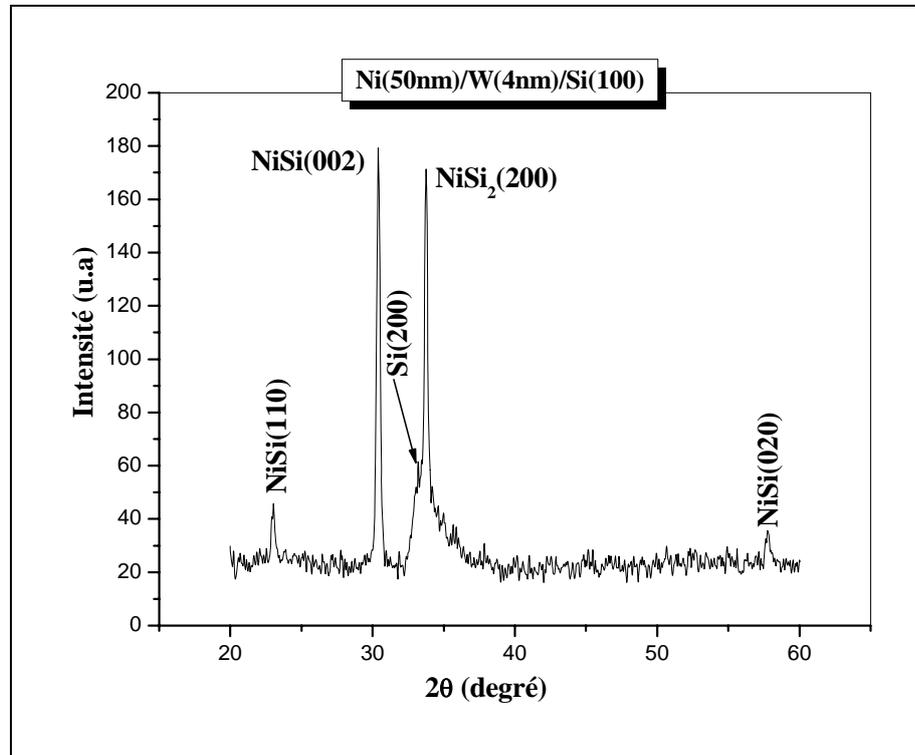


Figure 7. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Ni(50nm)/W(4nm)/Si(100) recuit à 800°C.

### III.A.3. Les alliages

#### III.A.3.1. Ni<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>/Si(100)

Dans le cas des films d'alliage Ni<sub>1-x</sub>Mo déposés sur Si, la teneur x est choisie égale à 0.05 et 0.1. Le recuit thermique rapide auquel sont soumis ces échantillons est toujours à 800°C. Les spectres DRX correspondants sont donnés sur les figures III.5 et III.6 respectivement.

Pour l'échantillon Ni<sub>0.95</sub>Mo<sub>0.05</sub>/Si (figure III.8), on observe des changements dans les spectres de diffraction X par rapport au spectre de l'échantillon référentiel Ni/Si. En effet surtout la disparition du pic NiSi<sub>2</sub>(111) localisé à  $2\theta = 28.94^\circ$  et la non apparition du monosiliciure NiSi, ni de MoSi<sub>2</sub>. Ceci indique que la quantité de Mo dans la couche NiMo n'a aucun effet d'annihilation de la transformation de phases NiSi  $\rightarrow$  NiSi<sub>2</sub>, contrairement au cas

du film formé de nickel pur où on observe la présence simultanée des denses siliciures de nickel NiSi et NiSi<sub>2</sub>.

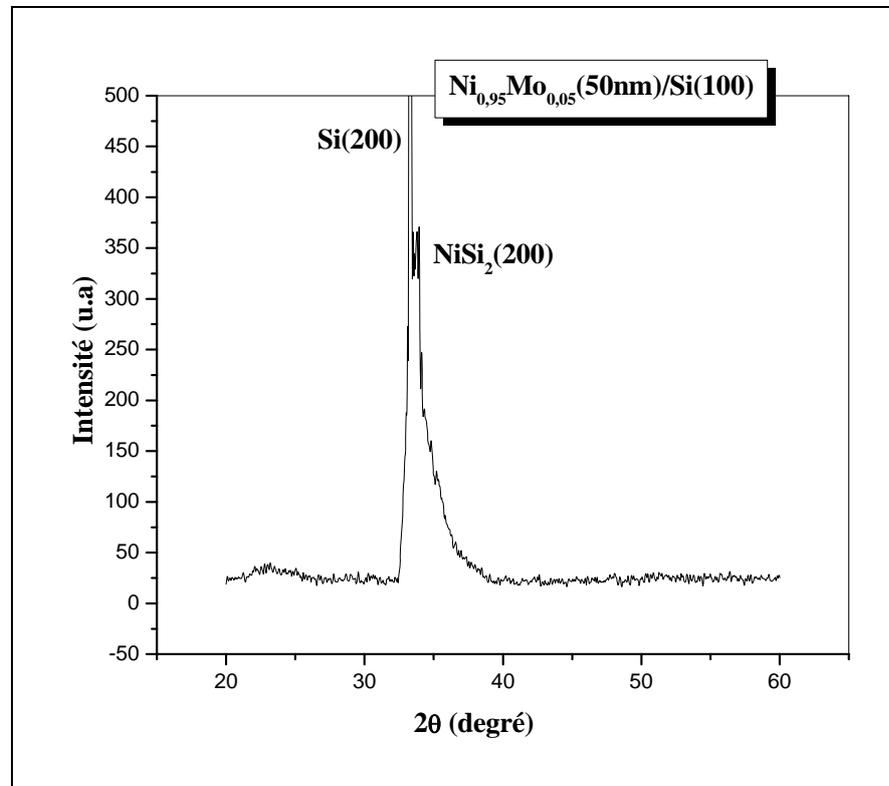


Figure III.8. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon  $Ni_{0.95}Mo_{0.05}(50nm)/Si(100)$  recuit à 800°C.

En augmentant la quantité de Mo à 0.1( $Ni_{0.9}Mo_{0.1}$ ) (figures III-9), on observe un spectre presque semblable au spectre relatif à l'échantillon,  $Ni_{0.95}Mo_{0.05}$ . Néanmoins, on remarque dans ce cas une diminution dans l'intensité du pic NiSi<sub>2</sub>(200), et l'apparition d'un pic de très faible intensité associé préalablement à la raie (002) de NiSi. Ce résultat indique que la quantité de Mo utilisée dans l'alliage NiMo n'est pas encore suffisante pour empêcher la formation de NiSi<sub>2</sub> au détriment de NiSi suite au recuit à 800°C.

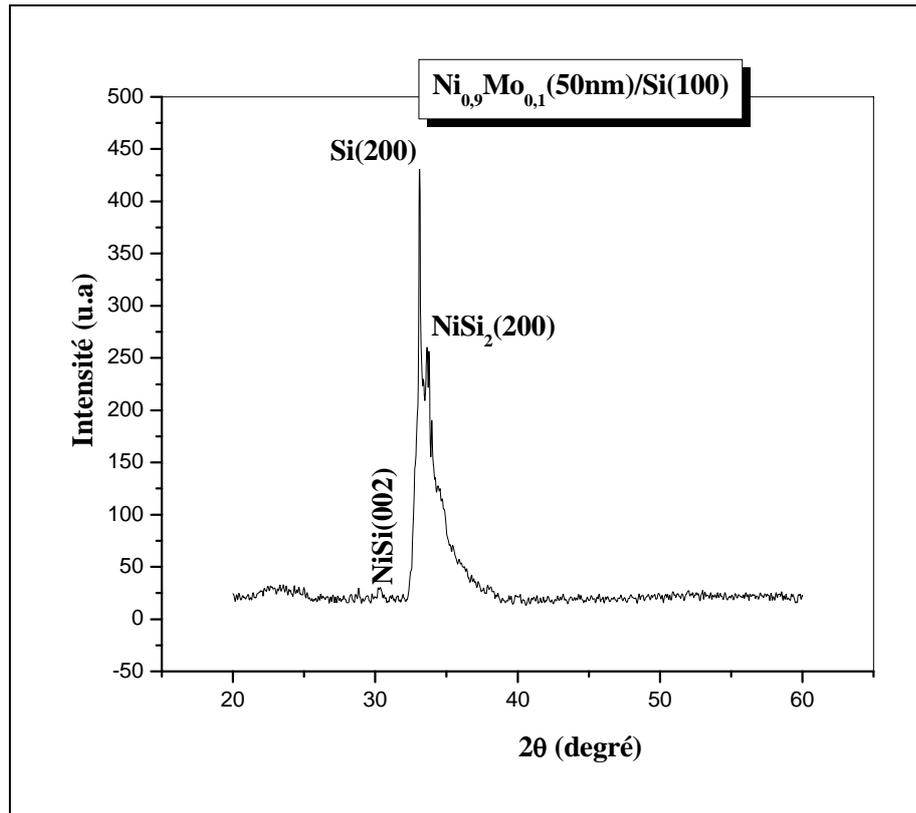


Figure III.9. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon  $Ni_{0,9} Mo_{0,1}(50nm)/Si(100)$  recuit à  $800^{\circ}C$ .

### III.A.3.2. $Ni_{1-x}W_x/Si(100)$

Dans cette série d'échantillons,  $Ni_{1-x}W_x/Si(100)$  ayant subi le même recuit à  $800^{\circ}C$ , la teneur  $x$  est fixée à 0.05 et 0.1. Les spectres DRX correspondants sont représentés sur les figures III.10 et III.11 respectivement.

Contrairement au cas des films alliages Ni Mo on constate qu'il y a une différence appréciable dans le cas des alliages de tungstène. D'après les spectres DRX enregistrés on remarque l'existence des pics de la phase NiSi avec des intensités importantes. En revanche le seul pic détecté associé à la phase  $NiSi_2$  est très faible. On peut donc confirmer que l'ajout 10% atomique de W dans Ni s'avère être très efficace pour empêcher la formation de  $NiSi_2$  à la température de recuit  $800^{\circ}C$ . En outre, une nouvelle phase  $WSi_2$  (disilicure de tungstène) est apparue avec l'orientation préférentielle (110) pic à  $2\theta = 39.36^{\circ}$ .

Par conséquent, l'analyse des résultats obtenus permet de déduire que l'alliage  $Ni_{1-x}W_x$  est beaucoup plus performant dans la stabilisation du monosilicure de nickel NiSi que l'alliage  $Ni_{1-x}Mo_x$  relativement au recuit effectué à  $800^{\circ}C$ .

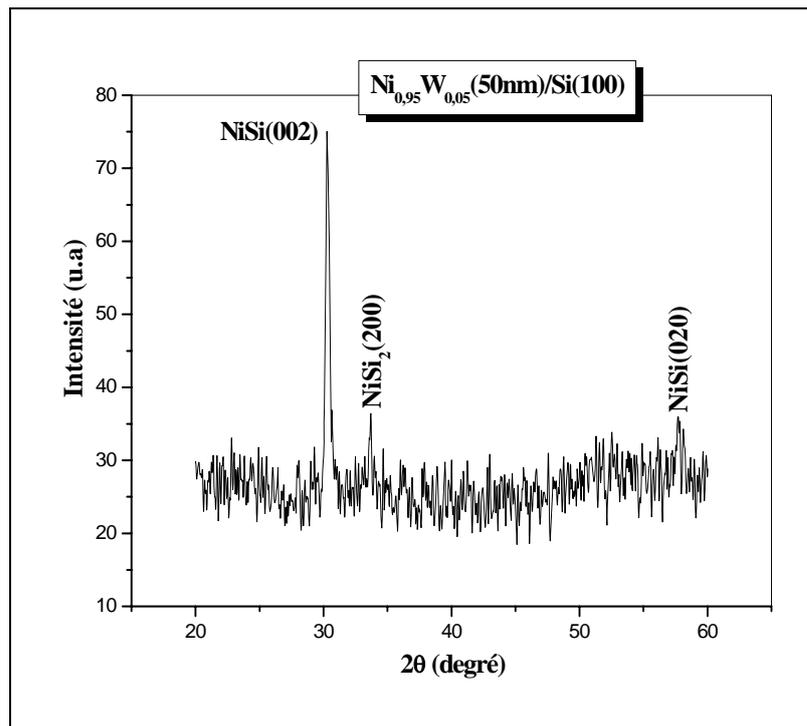


Figure III.10. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon  $\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{0.05}(50\text{nm})/\text{Si}(100)$  recuit à  $800^\circ\text{C}$ .

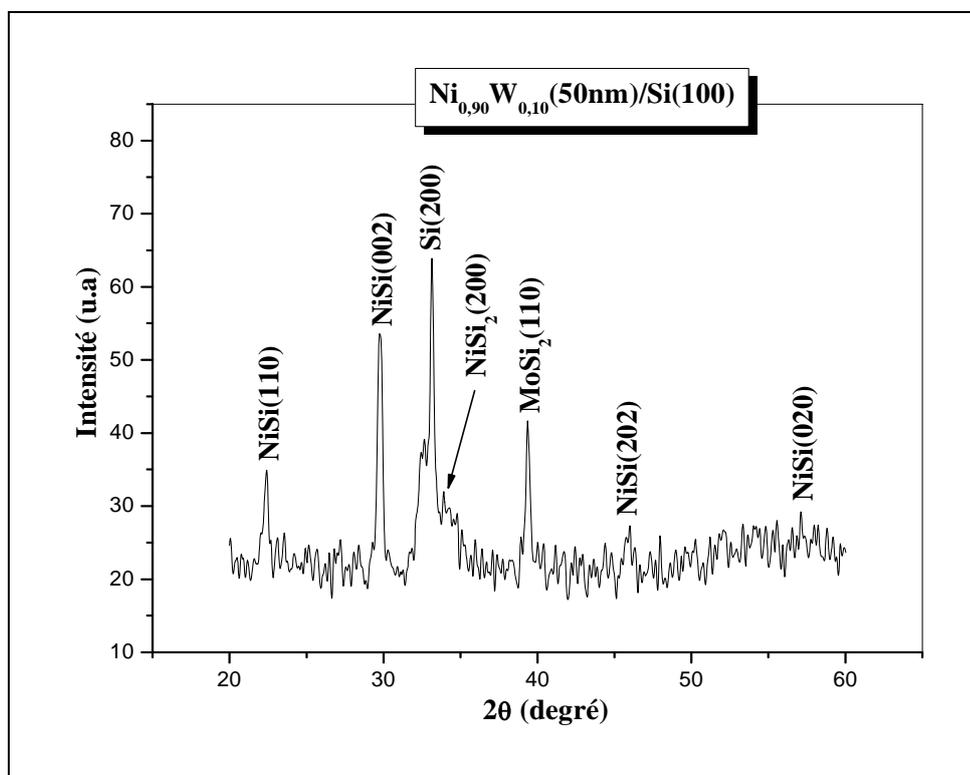


Figure III.11. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon  $\text{Ni}_{0.90}\text{W}_{0.10}(50\text{nm})/\text{Si}(100)$  recuit à  $800^\circ\text{C}$ .

### III.B. Analyse 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.B.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,  $C_1$  et  $C_2$  sont les positions en canaux des pics en surface de chaque élément.

Les paramètres de calibrage pour les deux éléments Ni et Si utilisée expérimentalement sont les suivants :

$$E_0 = 2 \text{ MeV}, \quad K_{Ni} = 0.7611 \quad C_{Ni} = 488 \quad K_{Si} = 0.5635 \quad C_{Si} = 362$$

Les constantes de conversion associées sont donc :

$$a = 3.127 \quad \text{et} \quad b = -4.1256$$

### III.B.2. Ni(50nm)/Si(100)

Le spectre énergétique RBS de l'échantillon de référence d'une couche Ni sur Si(100) est représenté dans la figure III.12. Il présente deux parties distinctes correspondant au signal de Ni pour les énergies élevées ( $\sim 1.52$  MeV) et au signal de Si pour les faibles énergies ( $\sim 1.13$  MeV). D'après la forme de ce spectre, on constate bien que l'interface Ni/Si n'est pas abrupte, et est interdiffusé ce qui indique qu'il y avait que des réactions et /ou formation de phases se sont produites pendant le recuit.

Il est à souligner que la position de signal RBS de Ni est normale, lorsqu'en même temps celle de Si est une légèrement décalée vers les faibles énergies. Ceci trouve son explication dans la perte d'énergie ou l'absorption des ions alpha ( $\text{He}^{++}$ ) dans la couche de nickel qui se trouve à la surface libre du silicium. Il est aussi à noter que la non détection du pic relatif à l'oxygène témoigne de la propreté de la surface de Si et de l'interface d'une part, et de la pureté de la couche de nickel d'autre part. Ce résultat concorde très bien avec le spectre de diffraction X des mêmes échantillons confirmant lui aussi l'absence des composés d'oxydes.

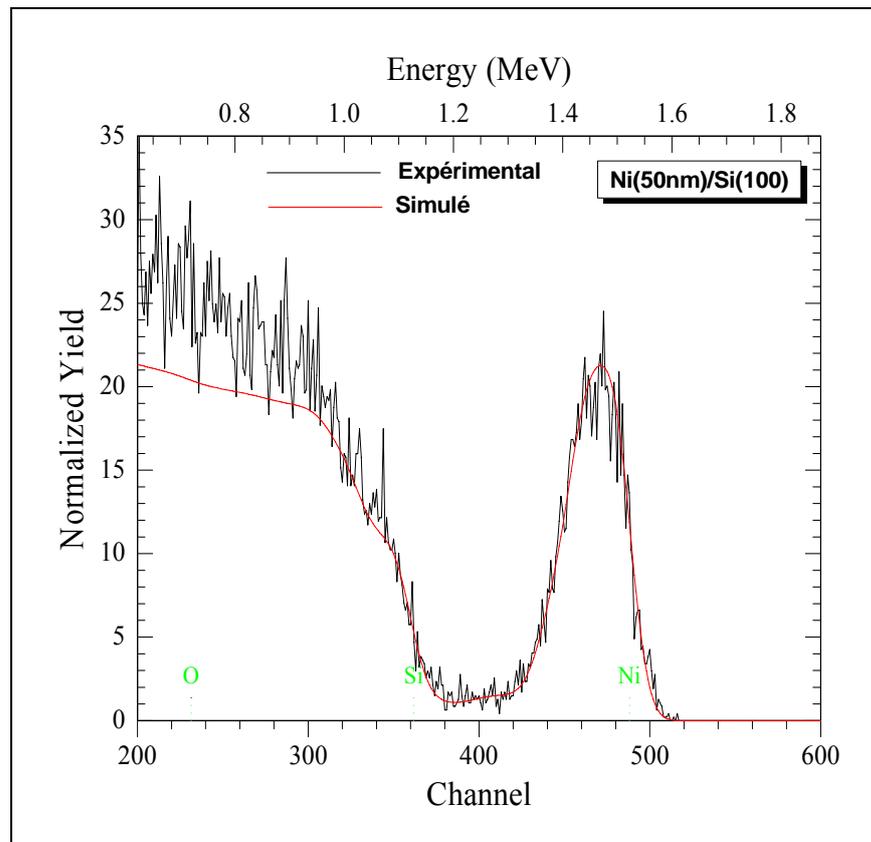


Figure III.12. Spectre RBS de l'échantillon Ni(50nm)/Si(100) recuit à 800°C.

### Données de la Simulation de la structure Ni /Si

#	Thickness	Sublayers	Composition . . .
1	200.00	A auto	Si 50.000 Ni 50.000
2	2250.00	A auto	Si 66.000 Ni 34.000
3	1100.00	A auto	Si 88.000 Ni 12.000
4	2500.00	A auto	Si 98.000 Ni 2.000
5	16000.00	A auto	Si 100.000

La simulation du spectre RBS correspondant à l'aide du logiciel RUMP montre la présence de deux couches à l'interface Ni/Si d'épaisseurs 20 et 225 nm avec les concentrations 50 %at. Ni et 50%at. Si pour la première couche, 34 %at. Ni, 66%at. Si pour la seconde (voir données de la simulation) correspond bien aux composés NiSi et NiSi<sub>2</sub> respectivement. Selon ces résultats, on constate que la phase NiSi<sub>2</sub> est majoritaire. On peut déduire alors que la transformation NiSi → NiSi<sub>2</sub> est presque achevée après le recuit à la température 800°C. Ce qui est en bon accord aussi avec les résultats d'analyse de DRX.

### II.B.3. Ni/ barrière de diffusion/Si

#### III.B.3.1 Ni/Mo/Si(100)

La figure III.13 illustre le spectre RBS associé à l'échantillon Ni/ Mo/Si(100) avec 1 nm d'épaisseur pour la nanocouche de nickel.

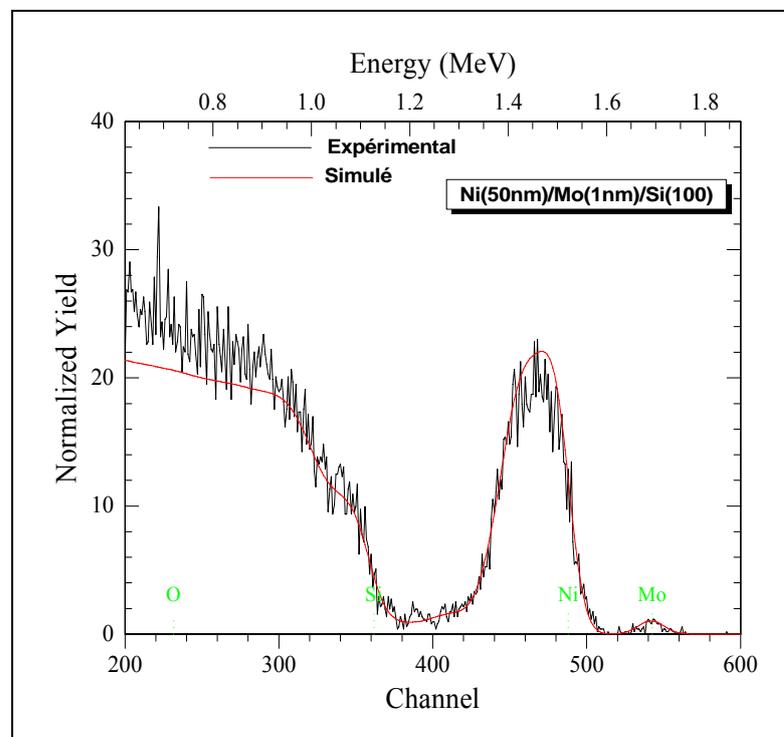


Figure III.13. Spectre RBS de l'échantillon Ni(50nm)/Mo(1nm)/Si(100) recuit à 800°C.

### Simulation

#	Thickness	Sublayers	Composition . . .
1	24.00	A auto	Si 66.000 Mo 34.000
2	350.00	A auto	Si 49.000 Ni 48.400
3	1600.00	A auto	Si 65.500 Ni 34.000
4	800.00	A auto	Si 87.000 Ni 13.000
5	2250.00	A auto	Si 97.800 Ni 2.200
6	2400.00	A auto	Si 98.900 Ni 1.100
7	16000.00	A auto	Si 100.000

Il facile de remarqué que le spectre RBS renferme, en plus des signaux de nickel et de silicium, un autre du coté des hautes énergies qui signale correspond à l'évidence à l'intercouche de molybdène. Les résultats de simulation montrent des différences notables par rapport à ceux obtenu pour l'échantillon référentiel. En plus de l'importance de l'épaisseur de la phase NiSi et la diminution de celle de NiSi<sub>2</sub>, on constate la formation d'une fixe couche de siliciure de molybdène MoSi<sub>2</sub> d'épaisseur 2.4 nm. Cette phase est localisée à la surface de l'échantillon suite à l'interdiffusion atomique Mo et Si et à leur réaction. il est utile de rappelé que c'est Si qui diffuse vers la surface de l'échantillon. La comparaison de ces couches avec celles relatives à la structure Ni/Si permet de conclure que la couche Mo (1 nm) retarde uniquement la transformation NiSi en NiSi<sub>2</sub> à la suite de recuit réalisé à 800°C.

Le spectre énergétique RBS de l'échantillon avec Mo d'épaisseur 2 nm est représenté dans la figure III.14.

D'après le spectre on constate que le signal correspond au Mo est s'amplifié. On observe aussi d'après les donné de simulation RUMP que les épaisseurs des phases NiSi et de NiSi<sub>2</sub> ont diminué par rapport à celles de l'échantillon avec 1 nm de Mo, cela veux dire que la transformation de phase de NiSI en NiSi<sub>2</sub> est relativement retardée dans ce cas. On remarque toujours l'existence d'une couche de MoSi<sub>2</sub> d'épaisseur simulé 6.7 nm

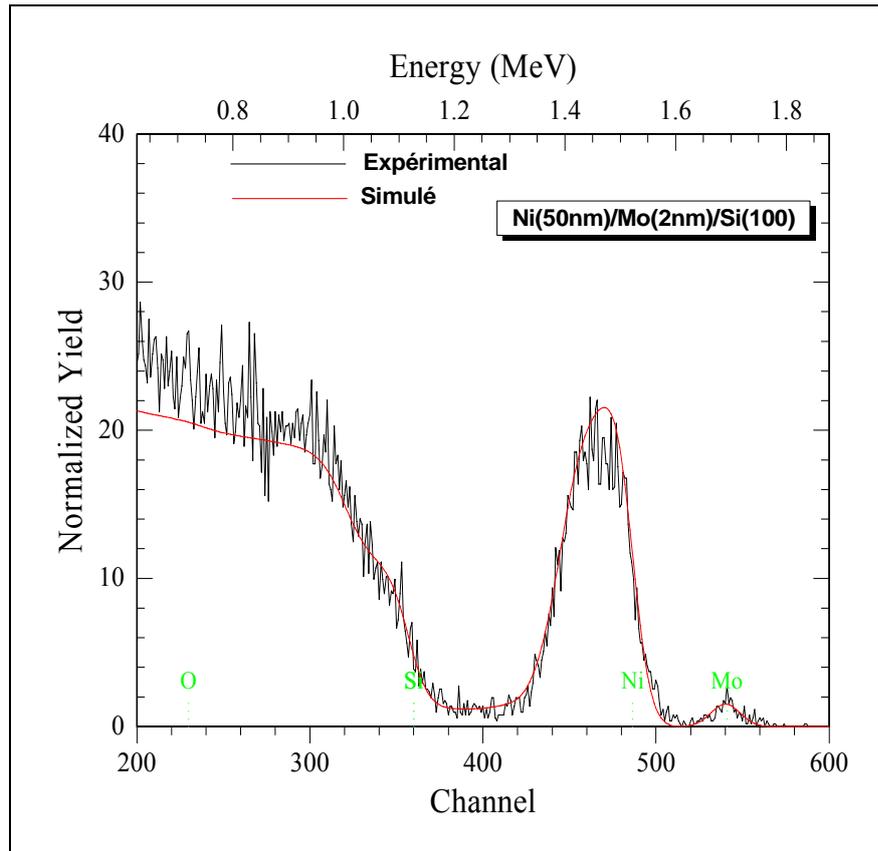


Figure. III.14. Spectre RBS de l'échantillon Ni(50nm)/Mo(2nm)/Si(100) recuit à 800°C.

### Simulation de Ni/ Mo(2nm)/Si

#	Thickness	Sublayers	Composition . . .
1	67.00	A	auto Si 66.000 Mo 34.000
2	285.00	A	auto Si 50.000 Ni 50.000
3	850.00	A	auto Si 66.000 Ni 34.000
4	700.00	A	auto Si 72.500 Ni 27.500
5	1000.00	A	auto Si 92.000 Ni 8.000
6	2850.00	A	auto Si 98.000 Ni 2.000
7	16000.00	A	auto Si 100.000

Le spectre é de l'échantillon Ni/Mo(4nm)/Si(100) avec 4 nm d'épaisseur de Mo est illustré dans la figure III.15

D'après la simulation on observe l'existence de la phase NiSi avec une épaisseur relativement faible estimé à 16 nm et l'absence de la phase NiSi<sub>2</sub> stochiométrique. Cependant, il faut noter la formation aussi d'un alliage Ni-Si riche en silicium et s'étalant sur une large étendue. La diffraction des rayons X n'a pas révélé aussi l'existence de disiliciure NiSi<sub>2</sub> dans ce cas, ce qui rend très crédible les résultats déduits de l'analyse RBS . En résumé une couche

Mo d'épaisseur 4nm utilisée comme une barrière de diffusion, ne favorise pas la formation du disiliciure  $\text{NiSi}_2$ , comme elle n'empêche pas non plus la formation d'une zone fortement diffusée en silicium.

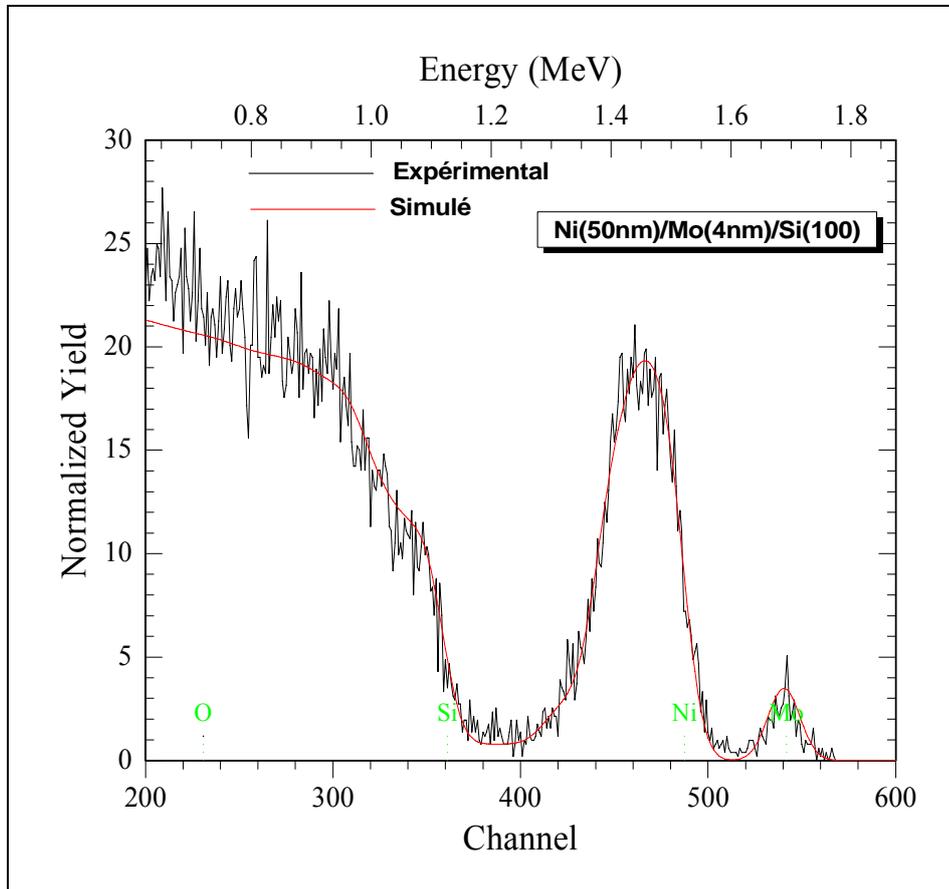


Figure III.15. Spectre RBS de l'échantillon Ni(50nm)/Mo(4nm)Si(100) recuit à 800°C

#### Simulation de Ni/Mo(4nm)/Si

#	Thickness	Sublayers	Composition . . .
1	105.00	A auto	Si 66.000 Mo 34.000
2	165.00	A auto	Si 60.000 Ni 37.000 Mo 3.000
3	180.00	A auto	Si 57.000 Ni 43.000
4	160.00	A auto	Si 50.000 Ni 50.000
5	1800.00	A auto	Si 73.000 Ni 27.000
6	2000.00	A auto	Si 96.000 Ni 4.000
7	16000.00	A auto	Si 100.000

L'évolution des épaisseurs des siliciures  $\text{NiSi}$  et  $\text{NiSi}_2$  en fonction de l'épaisseur de molybdène est tracée sur La figure II.16

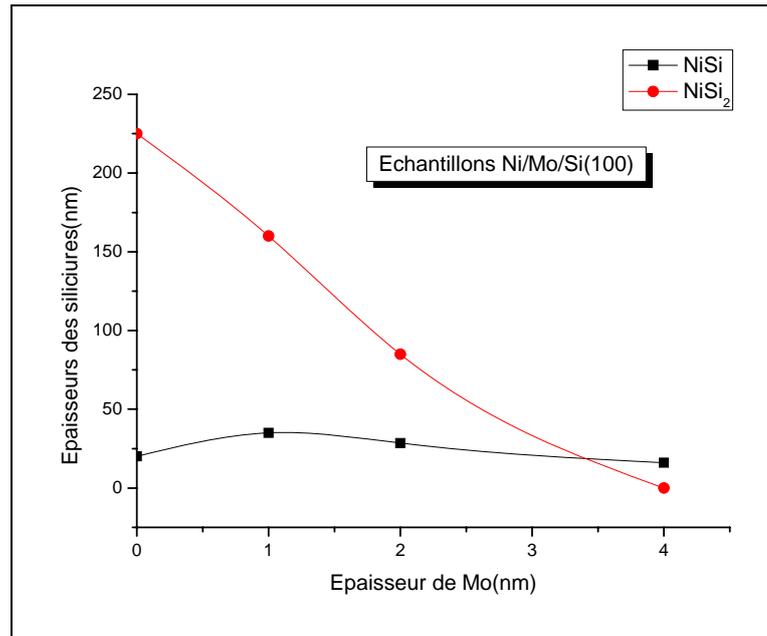


Figure III.16. Variation des épaisseurs de NiSi et NiSi<sub>2</sub> en fonction de l'épaisseur de la barrière Mo.

La diffusion des atomes Mo et Si vers la surface de l'échantillon peut être expliquée en termes de différence des forces motrices pour les réactions entre les différents éléments en présence Ni, Si et Mo. La force motrice calculée pour la réaction entre Si et Ni est de -16.22 kJ/mol, alors que celle pour les réactions entre Mo et Si d'une part et Ni et Mo d'autre part sont -6.11 kJ/mol et -1.50 kJ/mol respectivement [91]. Cela indique que le Ni peut réagir activement avec Si, tandis que sa réaction avec Mo est très peu probable. Ainsi, l'interdiffusion des atomes Si a pour conséquence la formation des siliciures de nickel. Par conséquent, cette interdiffusion atomique active thermodynamiquement la diffusion des atomes de Mo vers la surface de l'échantillon. En outre, les atomes représentent l'espèce la plus diffusante Si pour réagir avec Mo et former enfin la phase MoSi<sub>2</sub> [92].

### III.B.3.2 Ni/W/Si(100)

Les spectres RBS énergétiques des échantillons Ni/W/Si avec différentes épaisseurs de la couche de diffusion de tungstène sont illustrés dans les figures III.17-19.

D'après les spectres, on constate que le signal attribué à W est beaucoup plus intense et large que celui de Mo. Cette différence s'explique par la différence entre les épaisseurs des deux éléments puis; plus l'élément est pur et plus son signal est intense. Alors, on déduit que la couche W n'a pas beaucoup réagi avec les deux autres éléments, en l'occurrence Ni ou Si, et

c'est ce qui ressort de la simulation comme une couche superficielle monoatomique de tungstène pur.

On remarque aussi que le composé  $\text{NiSi}_2$  se forme indépendamment de l'épaisseur de W.  $\text{NiSi}_2$  s'étale sur des étendues estimées égales à 155, 110 et 74 quand l'épaisseur de la couche interfaciale W est fixée à 1.2 et 4 respectivement. Parallèlement, les valeurs de l'épaisseur de NiSi déduites de la simulation pour les trois échantillons montrent clairement que la transformation de NiSi en  $\text{NiSi}_2$  est partielle et que la quantité du composé  $\text{NiSi}_2$  est plus importante que dans les cas où on utilise un film interfacial Mo. Ces résultats qui sont toujours accords avec ceux de la diffraction X, montrent que le film Mo est plus performant que le film W pour stabiliser le monosiliciure de nickel à haute température ( $800^\circ\text{C}$ ). En outre, l'augmentation de l'intensité du signal correspondant à W indique que la couche de ce dernier n'a pas complètement réagi avec les deux autres éléments Si et Ni surtout avec le silicium. C'est la raison, pour laquelle aucune phase de siliciure de tungstène n'est détectée.

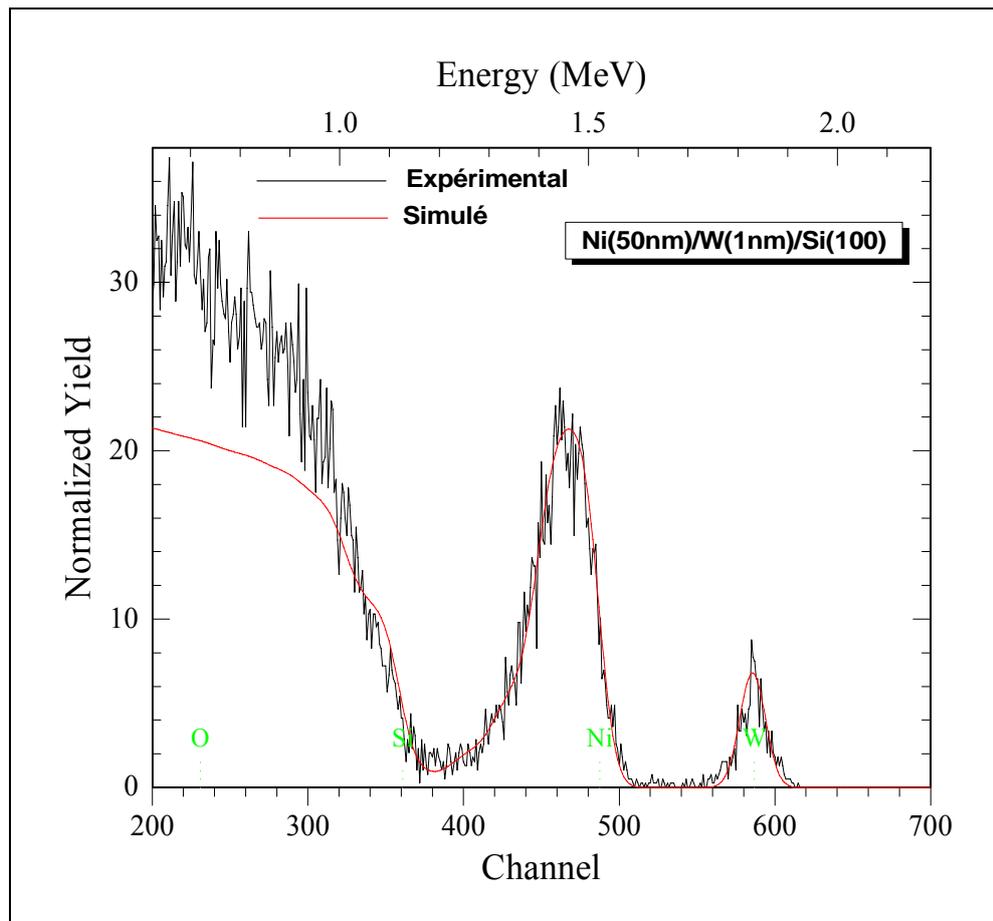


Figure III.17. Spectre RBS de l'échantillon Ni(50nm)/W(1nm)/Si(100) recuit à  $800^\circ\text{C}$ .

**Simulation de Ni/W(1nm)/Si**

#	Thickness	Sublayers	Composition . . .
1	8.00	A auto	W 100.000
2	75.00	A auto	Si 60.000 Ni 35.000 W 5.000
3	100.00	A auto	Si 51.000 Ni 48.500 W 0.5000
4	1550.00	A auto	Si 66.000 Ni 34.000
5	450.00	A auto	Si 80.000 Ni 20.000
6	1500.00	A auto	Si 92.000 Ni 8.000
7	16000.00	A auto	Si 100.000

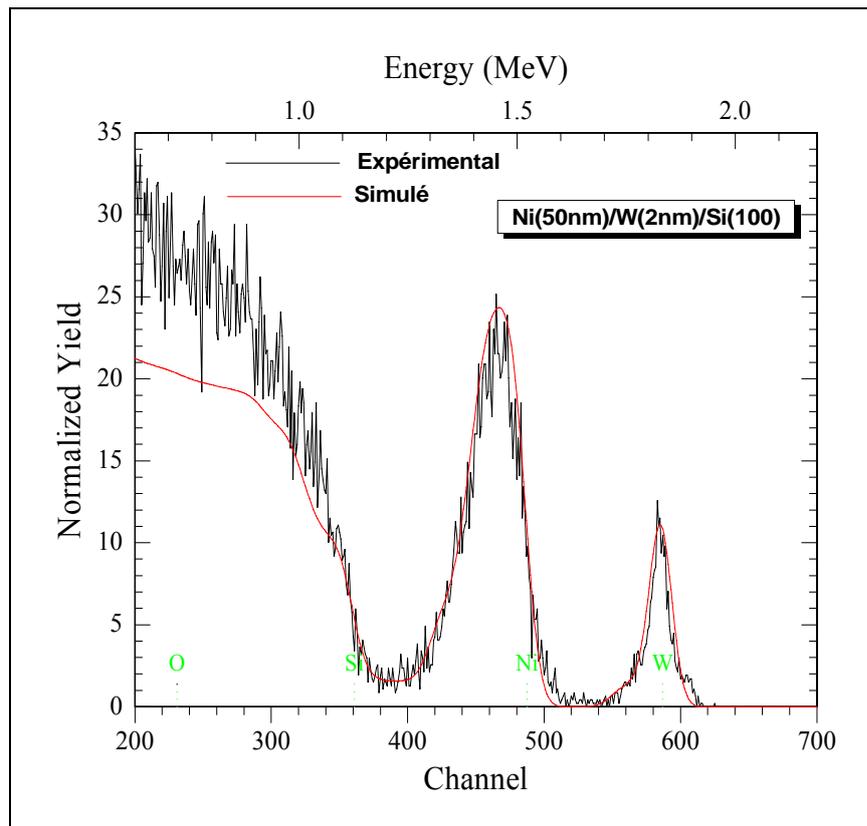


Figure III.18. Spectre RBS de l'échantillon Ni(50nm)/W(2nm)Si(100) recuit à 800°C.

**Simulation**

#	Thickness	Sublayers	Composition . . .
1	21.00	A auto	W 100.000
2	80.00	A auto	Si 55.000 Ni 30.000 W 15.000
3	120.00	A auto	Si 50.000 Ni 49.500 W 0.500
4	1100.00	A auto	Si 66.000 Ni 33.700 W 0.300
5	600.00	A auto	Si 76.000 Ni 24.000
6	2500.00	A auto	Si 91.000 Ni 9.000
7	16000.00	A auto	Si 100.000

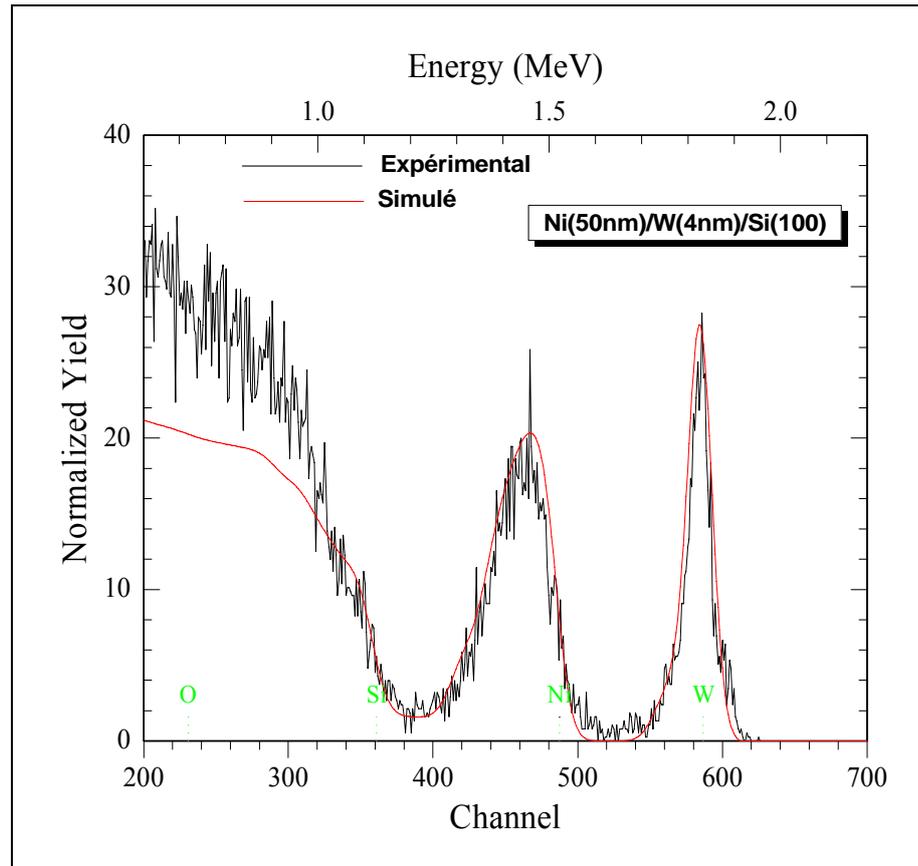


Figure III.19: Spectre RBS de l'échantillon Ni(50nm)/W(4nm)Si(100) recuit à 800°C.

### Simulation

#	Thickness	Sublayers	Composition . . .
1	23.00	A auto	W 100.000
2	75.00	A auto	Si 55.000 Ni 30.000 W 15.000
3	220.00	A auto	Si 50.000 Ni 49.500 W 0.5000
4	740.00	A auto	Si 66.000 Ni 33.600 W 0.4000
5	820.00	A auto	Si 72.000 Ni 28.000
6	2700.00	A auto	Si 95.000 Ni 5.000
7	16000.00	A auto	Si 100.000

La figure III.20 schématise l'évolution des épaisseurs des deux siliciures de nickel avec l'épaisseur de la nanocouche interfaciale de tungstène.

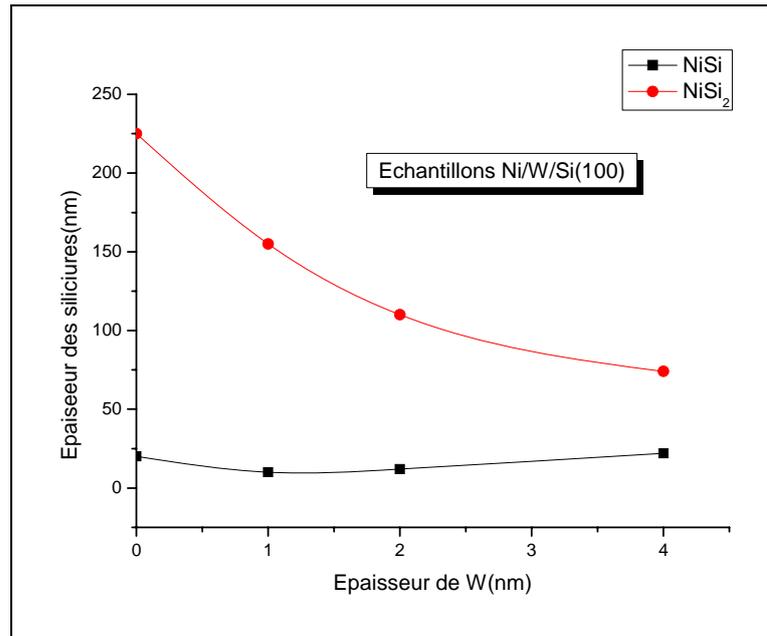


Figure III.20. Variation des épaisseurs de NiSi et NiSi<sub>2</sub> en fonction de l'épaisseur de la barrière W.

### III.B.4. Les alliages

#### III.B.4.1. Ni<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>/Si

Les spectres RBS des deux échantillons Ni<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>/Si sont illustrés par les figures III.21 et III.22.

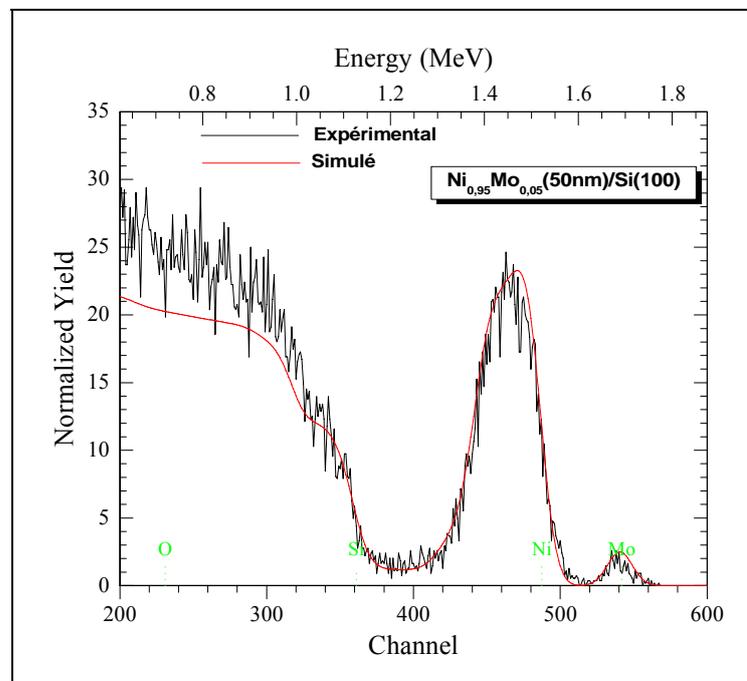


Figure III.21. Spectre RBS de l'échantillon Ni<sub>0.95</sub>Mo<sub>0.05</sub>(50nm)/Si(100) recuit à 800°C.

#### Simulation de Ni<sub>0.95</sub>Mo<sub>0.05</sub>/Si

#	Thickness	Sublayers	Composition . . .
1	8.00	A auto	Si 27.00 Ni 8.0000 Mo 65.000
2	66.00	A auto	Si 48.000 Ni 32.000 Mo 20.000
3	600.00	A auto	Si 55.000 Ni 45.000
4	1450.00	A auto	Si 66.000 Ni 34.000
5	600.00	A auto	Si 90.000 Ni 10.000
6	1800.00	A auto	Si 95.000 Ni 5.000
7	16000.00	A auto	Si 100.000

D'après la simulation, la phase  $\text{NiSi}_2$  se forme et s'étend sur une épaisseur de 145 nm et il n'y a aucune preuve indiquant l'existence de la phase  $\text{NiSi}$ . L'analyse RBS confirme les résultats de DRX qui montrent que la quantité de Mo dans le film d'alliage  $\text{NiMo}$  n'est pas en mesure de stabiliser le monosiliciure  $\text{NiSi}$  vu sa forte transformation en disiliciure  $\text{NiSi}_2$ . Les résultats de simulation RBS établis pour l'échantillon  $\text{Ni}_{0.90}\text{Mo}_{0.10}/\text{Si}$  sont pratiquement similaires à ceux déduits pour la teneur 5% at.Mo.

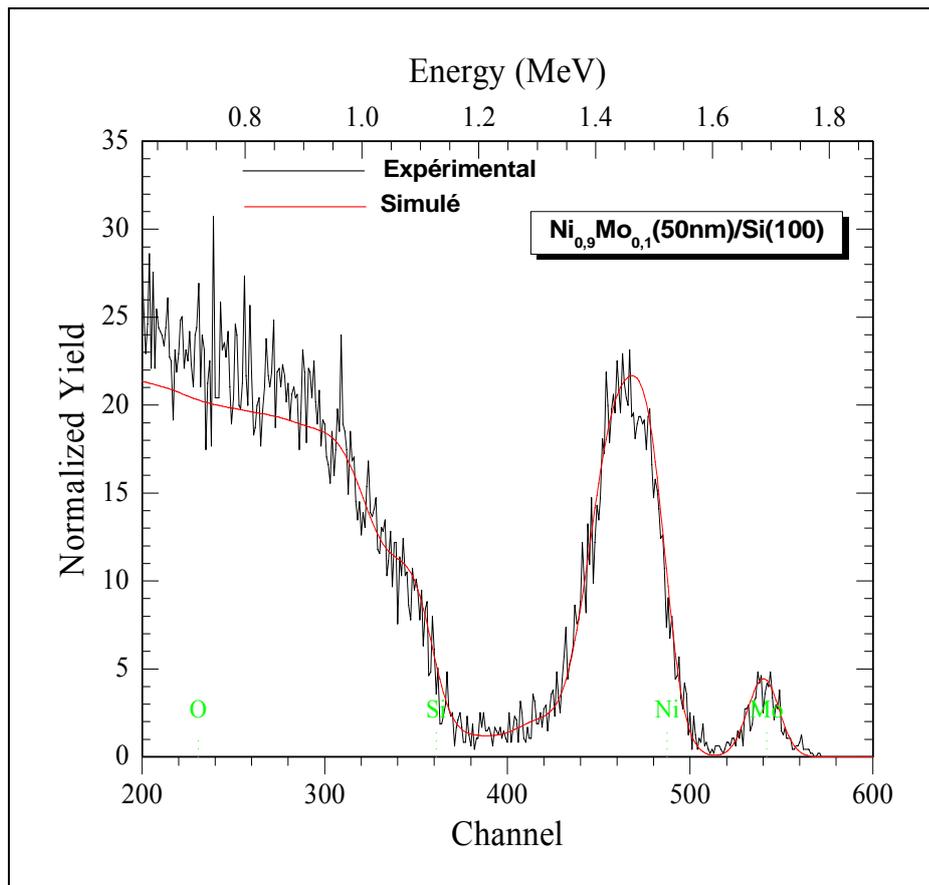


Figure III.22. RBS de l'échantillon  $\text{Ni}_{0.90}\text{Mo}_{0.10}(50\text{nm})/\text{Si}(100)$  recuit à  $800^\circ\text{C}$ .

### Simulation de $\text{Ni}_{0.90}\text{Mo}_{0.10}/\text{Si}$

#	Thickness	Sublayers	Composition . . .
1	12.00	A auto	Si 27.00 Ni 8.0000 Mo 65.000
2	66.00	A auto	Si 48.000 Ni 32.000 Mo 20.000
3	500.00	A auto	Si 53.000 Ni 47.000
4	1300.00	A auto	Si 66.000 Ni 34.000
5	450.00	A auto	Si 87.000 Ni 13.000
6	1800.00	A auto	Si 95.000 Ni 5.000
7	16000.00	A auto	Si 100.000

En effet on obtient presque le même résultat quand on augmente la quantité de Mo allié à Ni. Par contre, on note dans ce cas la diminution de l'épaisseur de la couche NiSi<sub>2</sub>. Il n'y a toujours aucune indication quant à la présence des siliciures NiSi et MoSi<sub>2</sub>. Ce résultat est confirmé avec l'analyse DRX.

### III.B.4.2. Ni<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>/Si

Les spectres énergétique RBS caractéristiques des deux échantillons du système Ni<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>/Si sont tracés sur les figures III.23 et III.24. Les simulations RBS correspondantes sont aussi réalisées:

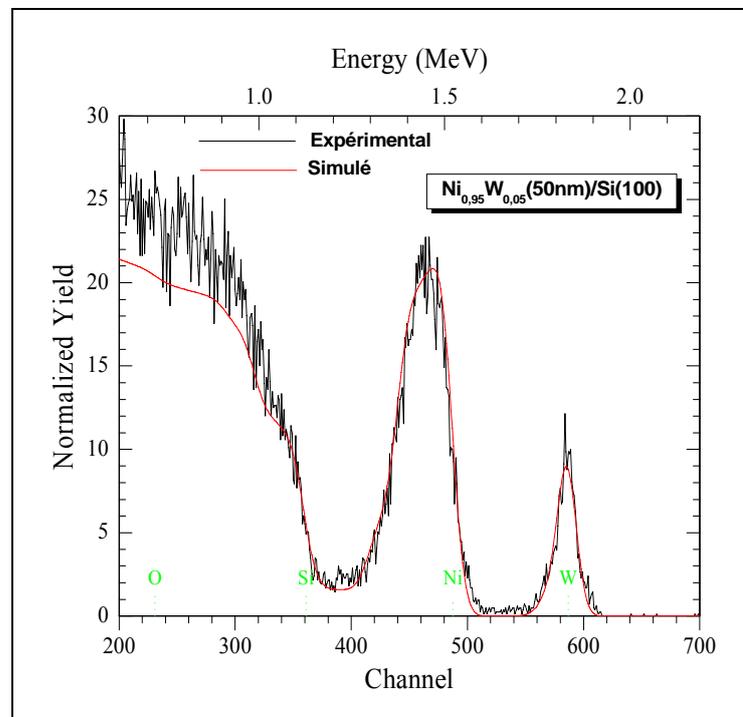


Figure III.23. Spectre RBS de l'échantillon Ni<sub>0.95</sub>W<sub>0.05</sub>(50nm)/Si(100) recuit à 800°C

### Simulation de Ni<sub>0.95</sub>W<sub>0.05</sub>/Si

#	Thickness	Sublayers	Composition . . .
1	8.00	A auto	W 100.000
2	35.00	A auto	Si 66.000 W 34.000
3	270.00	A auto	Si 49.500 Ni 49.500 W 1.000
4	750.00	A auto	Si 66.500 Ni 33.100 W 0.400
5	1250.00	A auto	Si 70.000 Ni 30.000
6	400.00	A auto	Si 90.000 Ni 10.000
7	1200.00	A auto	Si 92.000 Ni 8.000
8	16000.00	A auto	Si 100.000

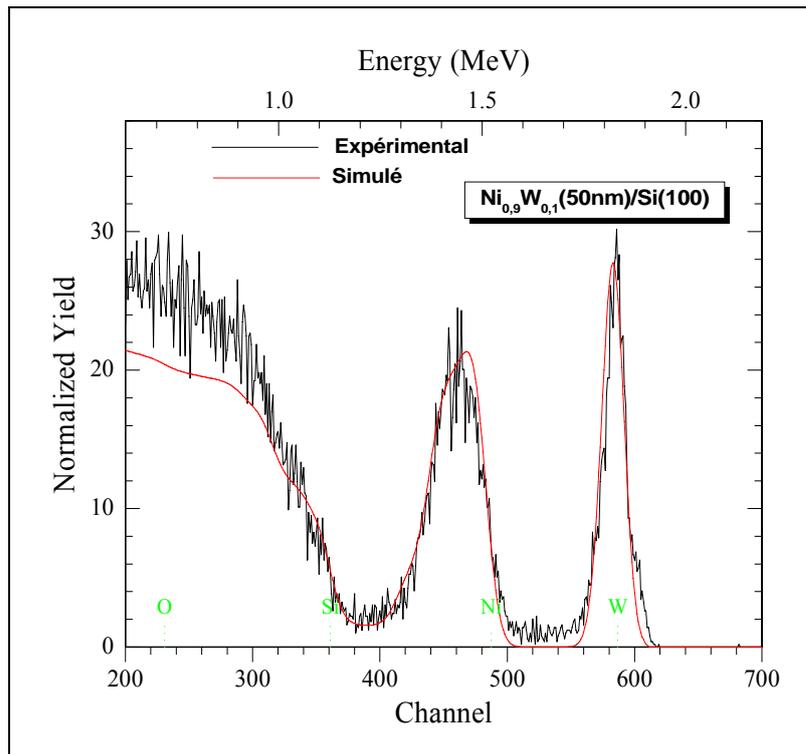


Figure III.24. Spectre RBS de l'échantillon Ni<sub>0.9</sub>W<sub>0.1</sub>(50nm)/Si(100) recuit à 800°C

**Simulation de Ni<sub>0.90</sub>W<sub>0.10</sub>/Si**

#	Thickness	Sublayers	Composition . . .
1	19.50	A auto	W 100.000
2	160.00	A auto	Si 66.000 W 34.000
3	270.00	A auto	Si 54.000 Ni 30.000 W 6.000
4	360.00	A auto	Si 49.500 Ni 49.500 W 1.000
5	1600.00	A auto	Si 70.000 Ni 30.000
6	400.00	A auto	Si 90.000 Ni 10.000
7	1200.00	A auto	Si 92.000 Ni 8.000
8	4000.00	A auto	Si 98.000 Ni 2.000
9	16000.00	A auto	Si 100.000

D'après les figures III.23-24, on remarque que le signal RBS de tungstène augmente avec la teneur  $x$ . Les résultats de simulations RUMP montrent qu'il y a d'une part la formation de la phase NiSi et la disparition de NiSi<sub>2</sub> d'autre part, ils indiquent que l'ajout des quantités de W retarde la transformation NiSi → NiSi<sub>2</sub> aux hautes températures (800°C). Aussi la technique RBS montre que la formation de la phase WSi<sub>2</sub> est notable quand la teneur du tungstène croît.

En somme, la formation de NiSi<sub>2</sub> est contrôlée par la germination. L'énergie d'activation de la germination est proportionnelle à  $\{ \Delta\sigma^2 / (\Delta H - T\Delta S)^2 + Q \}$  [11], avec  $\Delta H$  et  $\Delta S$  : l'enthalpie (de Gibbs) et l'entropie de la réaction NiSi+Si → NiSi<sub>2</sub>,  $\Delta\sigma$  est la différence de l'énergie d'interface avant et après la germination et  $Q$  exprime l'énergie d'activation du transport atomique nécessaire pour qu'un germe de taille critique puisse croître. Malheureusement, une analyse quantitative plus ou moins exacte ne peut pas vraiment être atteinte à ce stade compte tenu de l'incertitude dans les quantités thermodynamiques et l'absence de toute information fiable concernant les énergies d'interface. Cependant, la théorie classique de la germination peut toujours être utilisée pour analyser qualitativement l'effet des éléments en alliage sur la grandeur de la barrière énergétique de germination. En effet, pour les siliciures des alliages qui ont différentes solubilités dans NiSi et NiSi<sub>2</sub>, la présence des éléments Mo ou W dans l'alliage modifie la barrière d'énergie de germination durant la réaction. Quand un élément d'alliage siliciuré, MSi, est plus soluble dans NiSi que le MSi<sub>2</sub> dans NiSi<sub>2</sub>, la formation de disiliciure est due à la diminution dans l'entropie du mélange. En effet un système à deux phases dans lequel les phases ne se mélangent pas a une entropie plus faible que la solution solide. Par conséquent, la différence de l'énergie libre  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  devient moins négative, d'où une augmentation dans la barrière de germination. Inversement, quand MSi est moins soluble dans NiSi que MSi<sub>2</sub> dans NiSi<sub>2</sub>, la formation de disiliciure augmente l'entropie totale et, par conséquent,  $\Delta G$  devient plus négative, d'où une diminution dans la barrière de germination.

Sur la base des arguments ci-dessus concernant la solubilité et l'entropie de mélange, les éléments de W et de Mo forment des siliciures solubles dans NiSi et moins solubles dans NiSi<sub>2</sub>. Cela est dû à une diminution de l'entropie de mélange et, par conséquent, une augmentation de la température de germination de NiSi<sub>2</sub> [94].

## *Conclusion Générale*

# Conclusion Générale

Dans ce travail, on a étudié l'influence des barrières de diffusion de molybdène (Mo) et de tungstène (W) sur la stabilité thermique et les cinétiques de formation et de croissance des siliciures de nickel. Le film de nickel est déposé par pulvérisation cathodique sur un substrat de silicium monocristallin Si(100). Les échantillons, après avoir subi un traitement thermique sous vide à une température de 800°C, sont caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) et par rétrodiffusion de Rutherford (RBS).

Les principaux résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

➤ Les spectres de DRX et de RBS enregistrés sur le system Ni/Si montrent l'existence de la phase NiSi<sub>2</sub> à 800°C et une faible quantité de la phase NiSi, ce qui confirme que cette dernière a été presque complètement transformée en disiliciure de nickel NiSi<sub>2</sub>

➤ Pour les échantillons avec une fine couches Mo comme barrière entre Ni et Si, les spectres de DRX mettent en évidence la phase NiSi après recuit à 800°C et l'intensité des raies confirme sa présence majoritaire. La diminution jusqu'à disparition des pics DRX relatif à la phase NiSi<sub>2</sub>, quand l'épaisseur de Mo augmente, indique que la couche Mo a retardé la transformation de phase NiSi → NiSi<sub>2</sub>. En outre, on remarque aussi la formation de la phase de MoSi<sub>2</sub> ayant une structure tetragonal. La simulation des spectres de RBS confirme les résultats obtenus par DRX. On remarque une diminution de l'épaisseur de NiSi<sub>2</sub> jusqu'a sa disparition totale, quand l'épaisseur de la couche Mo est 4 nm. En plus, l'analyse révèle que les atomes Mo et Si diffusent vers la surface de l'échantillon pour former la phase MoSi<sub>2</sub>. Cependant, pour les alliages Ni-Mo on remarque qu'il y'a pas la formation des phases NiSi et MoSi<sub>2</sub>, mais seulement une diminution dans l'épaisseur de NiSi<sub>2</sub>.

➤ Pour les échantillons avec W comme barrière de diffusion, les spectres de DRX montrent toujours l'existence de la phase NiSi après traitement à 800°C mais une différente orientation préférentielle par rapport aux échantillons avec Mo. On remarque que même avec une épaisseur de W de 4 nm la phase NiSi<sub>2</sub> existe toujours, ce qui indique que le W est moins performant pour retarder la transformation NiSi → NiSi<sub>2</sub> comparé au Mo. Cependant,

dans le cas des alliages de Ni-W, il est établi que la phase NiSi<sub>2</sub> disparaît totalement et il y a formation d'une nouvelle phase de WSi<sub>2</sub> quand on utilise l'alliage Ni<sub>0.9</sub>W<sub>0.1</sub>, les spectres RBS confirment les résultats de DRX. et montrent que même les atomes de tungstène diffusent vers la surface des échantillons.

# *Bibliographie*

## Références

- [1] J-P. Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux, Dunod, Paris (1997) chp.20.
- [2] J. M. Poate. K. N. Tu, and J. W. Mayer. Thin films interdiffusion and reaction, Wiley-interscience, New York (1978).
- [3] T. Ohguro, S. Nakajima, M. Koike, T. Morimoto, A. Nishiyama, and Y. Ushiku, IEEE Trans. Electron Dev, 41 (1994) 2305.
- [4] D. Z. Chi, D. Mangelinck, A. S. Zuruzi, A. S. W. Wong, S. K. Lahiri, Journ. Electron. Mater, 30, (2001) 1483.
- [5] D. Mangelinck, J.Y. Dai, J.S. Pan, and S.K. Lahiri, Applied Physics Letter 75, (1999) 1736.
- [6] W. Huang, L.Ch. Zhang, Y.Zh. Gao, and H.Y. Jin, Journal of Vacuum Science and Technology, B6 (2005) 2304.
- [7] W. Huang, L.Ch. Zhang, Y.Zh. Gao, and H.Y. Jin, Acta Physica Sinica, 54 (2005) 2252-2252.
- [8] R. M. Walser, and R. W. Bene, Appl. Phys. Letters, 28 (1996) 624.
- [9] J. Philibert, Defect and diffusion forum, 66-69, (1989) 995.
- [10] Bruno IMBERT, Etude de la formation du siliciure de nickel-platine intégré dans la fabrication de transistors CMOS pour les technologies 65 et 45 nm, thèse de doctorat, Institut polytechnique de Grenoble (2009).
- [11] F.M.d'Heurle, Journal of materials research, 3, (1988) 167-195.
- [12] F.M. Heurle, et P. Gas, Journal of Materials Research 1 (1986) 205-221.
- [13] Porter D.A. et Easterling K.E, Phase Transformation in Metals and Alloys, second edition, (1992).
- [14] Y. Adda, J. Philibert, la diffusion dans les solides, Presses Universitaires de France Paris, (1966).
- [15] J. Philibert, Diffusion et transport dans les solides, Editions de physique, (1985).
- [16] Khalid HOUMMADA, Etude de la redistribution des dopants et des éléments d'alliages lors de la formation des siliciures, thèse de doctorat, UNIVERSITÉ Paul CEZANNE (2007).
- [17] J. C. Fischer, Journal of Applied. Physics, 22 (1951) 75.
- [18] L.G. Harrison, Trans. Faraday Soc. 57, (1961) 1161
- [19] U. R. Evans, Trans. Electrochem. Soc., 46 (1924) 247.
- [20] F. M. Heurle, P. Gas, J. Philibert, et O. Thomas, Metals Materials and Processes, 11

- (1999) 217.
- [21] F. Nemouchi, D. Mangelinck, C. Bergman, P. Gas et U. Smith, Applied Physics Letter 86, (2005) 041903.
- [22] Gas P. et d'Heurle F.M, Applied Surface Science 73 (1993) 153-161.
- [23] P. Gas et F.M. d'Heurle, Appl. Surf. Sci. 73, (1993)153.
- [24] F. M. Heurle, Material Science Forum, 1, (1994) 155-156.
- [25] U. Gösele et K. N. Tu. J. Appl. Phys. 51, (1982) 3252.
- [26] K Maex, M Von Rossum. Properties of Metal Salicides. EMIS Data Reviews, 14, (1995).
- [27] Knauth, A. Charai, C. Begman, and P. Gas, J. Appl. Phys, 76 (1994) 5195.
- [28] 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)
- [29] K. N. Tu and J. W. Mayer, "Thin films-Interdiffusion and reactions", Princeton, New Jersey, chap. 10 (1978).
- [30] D. Thompson and K. N. Tu, Thin Solid Films, 93 (1982) 265-274.
- [31] G. Ottaviani, K.N. Tu, J.W. Mayer, Physical Review B, 24 (1981) 3354.
- [32] S. Petersson, E. Mgbenu, P.A. Tove, Phys. Stat. Sol. A, 36 (1976) 217
- [33] M.W. Kleinschmit, M. Yeadon, J.M. Gibson Appl. Phys. Lett, 75 (1999) 3288.
- [34] E.R. Weber Appl. Phys. A (Solids Surfaces), 30 ,(1983) 1.
- [35] N.W. Cheung, P.J. Grunthaner, F.J. Grunthaner, J.W. Mayer, B.M. Ullrich, J. Vac. Sci. Technol. 18 (1980) 917.
- [36] C. Lavoie, R. Purtell, C. Coïa, Electrochem. Soc. Symp. Proc, 11 (2002) 455
- [37] T. Ohguro, S. Nakamura, M. Koike, IEEE Trans. Electron Devices, 41 (1994) 2305
- [38] X.W. Lin, N. Ibrahim, L. Topete, D. Pramanik [Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 514 (1998) 179.
- [39] J.P. Lu, D. Miles, J. Zhao, IEEE International Electron Devices Meeting, (2002) 371.
- [40] T. B. Massalski, Binary alloy phase diagrams, 2nd edition, (1996).
- [41] F. Nemouchi, Réactivité de films nanométriques de nickel sur substrats silicium-germanium, Thèse de doctorat, Université des sciences d'Aix-Marseille III, (2005)
- [42] G.V.Samsonov et I.M.Vinitskii, Handbook of refractory compounds, IFI/Plenum, New York, (1980).
- [43] K.Maex et Van.Rossum, Silicides for integrated circuits: TiSi<sub>2</sub> and CoSi<sub>2</sub>, Materials science and engineering R, Report 11, (1993) 53-153
- [44] Olowolafe J.O., Nicolet M.A. et Mayer J.W, Thin Solid Film, 38 (1976) 143-150.
- [45] D. Mangelinck. Etude de l'adaptation des paramètres cristallins de NiSi<sub>2</sub> et Si par

- substitution du N, i thèse de doctorat, Université des sciences d'Aix- Marseille III, (1995)
- [46] T.G. Finstad, J.W. Mayer, M.-A. Nicolet, *Thin Solid Films*, 51 (1978) 391.
- [47] T.G. Finstad, *Phys. Stat. Sol. A*, 63 (1981) 223.
- [48] A.E. Michel, W. Rausch, P.A. Ronsheim et R.H. Kastl, *Appl Phys Lett*, 50, (1987) 416-418.
- [49] Lih J. Chen, *Silicide technology for integrated circuits, EMIS PROCESSING SERIES*, 5, Taiwan, 115.
- [50] 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) 189.
- [51] Florian Cacho, « Etude et simulation de la siliciuration du nickel : application dans les technologies MOS », Thèse doctorat, Ecole des mines de Paris (2005).
- [52] F. d'Heurle, S. Petersson, L. Stolt et B. Strizker. *Journal of applied physics*, 53, (1982) 5678-5681.
- [53] R. E. Hoffman, F. W. Pikus et R. A. Ward. *Trans. Met. Soc. AIME* 206, (1956) 483.
- [54] Shyam P. Murarka (1983). "Silicide for ULSI Applications", New York: Academic Press.
- [55] P. Gas. *Applied Surface Science* 38, (1989) 178-184.
- [56] E. Ma, B. S. Lim, M. A. Nicolet et M. Natan, *Applied Physics A* 44 (2), (1987) 157-160.
- [57] J. Gambino et E. Colgan, *Materials Chemistry and Physics* 52, (1998) 99-146.
- [58] C.-D. Lien, M.-A. Nicolet, S. S. Lau. *Physica Status Solidi (a)* 81 (1) (1984) 123-128.
- [59] G. Ottaviani, Review of binary alloy formation by thin film interactions, *Journal of vacuum science and technology*, 16, (1979) 1112-1119
- [60] Chu, Y.C.; Wu, L.H.; Tsai, C.J., *Materials Chemistry & Physics*, 109, (2008) 271-274
- [61] Teodorescu V., L. Nistor, H. Bender, A. Steegen, A. Lauwers, K. Maex, J. Van Landuyt, *J. Appl. Phys.* 90 (2001).
- [62] Foggiato J., Woo Sik Yoo, Ouaknine M., Murakami T., Fukada T., *Materials Science and Engineering B* 114–115 (2004) 56–60.
- [63] Deng F., Johnson R. A., Asbeck P. M. et al. *Journal of Applied Physics* 81, (1997) 8047-8051.
- [64] Kittl J.A., Lauwers A., Chamirian O., Van Dal M., Akheyar A., De Potter M., Lindsay R., Maex K, *Microelectron. Eng* 70, (2003) 70.
- [65] Lavoie C., d'Heurle F.M, Detavernier C., Cabral C., *Microelec. Eng.* 70 (2003) 144-157.
- [66] Okubo K., Tsuchika Y., Nakatsuka O., Sakai A., Zaima S, Yasuda Y., *Jap. Journ. Of Appl. Phys.* 43(4B) (2004).

- [67] Bakhadyrkanov M.K. et Zainoabidinov S., *Sov. Phys. Semicond.* 12, (1978) 398.
- [68] Corni F., Grignaffini G.B., Ottaviani G., Queirolo G., Follegot J.P., *Applied Surface Science* 73, (1992) 197-202.
- [69] Ok Y. W., Choi C.J., Seong T-Y et Thanachayanont C, *Microsc. Semicond. Conf.*, Cambridge, (2003)
- [70] Huang W., Min Y.L., Ru G.P., Jiang Y.L., Qu X.P., Li B.Z., *Applied Surface Science* 254 (2008).
- [71] Higai S. et Phno T, *Mat. Res. Soc. Symp.Proc.* 648 (2001).
- [72] Grunthaner P.J, Grunthaner F.J, Scott D.M., Nicolet M.-A., Mayer J.W., *J. Vac. Sci. Technol.* 19 (1981).
- [73] V.E. Borisenko, P.J. Hesketh, *Rapid Thermal Processing of Semiconductors*, Plenum Press, New York, (1997).
- [74] Charles Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod, Paris, 1998.
- [75] M. Yoshida, E. Arai, H. Nakamura et Y. Terunuma (1974). *J Appl Phys* 45, 1498-1506.
- [76] Joint Comitee on powder diffraction standard. Swarthmore.
- [77] F. Kermiche, *Elaboration et étude physico-chimique de siliciure de fer*. Thèse de magister, uni. Batna, (2007)
- [78] C. Benazzouz, *Etude des réactions à l'état solide aux interfaces des couches minces Cu/Au/Si et Pd/Au/Si*, Thèse de doctorat, Université Mentouri – Constantine, (2007)
- [79] N. Motta et N. E. Christensen, *Phys. Rev, B* 43, (1991) 4902.
- [80] H. Fiad, *Etude de l'influence de l'orientation du silicium et des recuits thermiques sur la formation de Siliciures de nickel*, Thèse de magistère, Université Mentouri–Constantine, (2009)
- [81] J. Perrière; *Vacuum*, 77 (1987) 429-432.
- [82] W. K. Chu, J. W. Mayer, M. -A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, London, (1978).
- [83] *Semiconductor Particle detectors*, Butterword, New york, (1963).
- [84] *Semiconductor*, Cambridge, University pres, (1959).
- [85] *Semiconductors counters for Nuclear Radiations*, (1973).
- [86] *Electronisch, Halbleitere Berlin, Gottingen, Heidelberg.* (1959).
- [87] R. W. Cahn, P. Haase,; E. J. Kramer, *Material Science and Technology*, Basel, Cambridge, VCH, New York, 2A Part 1 (1992).

- [88] C. R Brundle, C. A. Ebans, Jr, and S. Wilson, Encyclopedia of Materials Charafcterisation, Butter, Worth Heinemann (1992).
- [89] Dollittle, Nucl. Instr. and Meth, B15 (1986) 227.
- [90] Y. Hu, S.P. Tay, J. Vac. Sci. Technol, A16 (1998) 1820.
- [91] G.Utlu, N. Artunç, S. Budak, S. Tari, Applied surface science, 256, (2010); 5069-5075
- [92] J. S. Kwak, E. J. Chi, J. D. Choi, S. W. Park, H. K. Baik, M. G. So, and S. M. Lee, J. Appl. Phys 78 (1995) 983.
- [93] Young-Woo Ok, Chel-Jong Choi, and Tae-Yeon Seong, Journal of the Electrochemical Society 150 (2003)385-388.
- [94] C. Lavoie, C. Detavernier, C. Cabral Jr., F.M. d’Heurle, A.J. Kellock ,J. Jordan-Sweet, J.M.E. Harper. Microelectronic Engineering 83 (2006) 2042–2054

## Study of diffusion barriers for application between nickel and silicon

### Abstract

The aim of this work is to study the effect of diffusion barriers of Mo or W on the formation and thermal stability of nickel silicide formed by chemical reaction between a thin layer of Ni and Si substrate.

For that, we have developed using the sputtering, structures of Ni/Si(100), Ni/Mo/Si(100), Ni/W/Si(100), Ni<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>/Si(100) et Ni<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>/Si(100) varying the thickness of Mo film interposed and the composition of the Ni-Mo and Ni-W alloys. The thickness of Ni was kept to 50 nm and the barrier varied between 1-4 nm. In the case of alloys Ni<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub> and Ni<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>, the content x varies from 0.05 to 0.1 for each element of Mo and W.

The annealing is a RTA (Rapid Thermal Annealing) with a heating cycle of 300 ° C per minute and 30 seconds of holding followed by cooling at a rate of 300 ° C per minute.

The characterization of the samples is mainly performed using X-ray diffraction (XRD) and Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS).

The spectra of XRD and RBS showed the existence of phase NiSi<sub>2</sub> and a small amount of NiSi for the sample without barrier (Ni/Si), the gradual decrease in NiSi<sub>2</sub> until its total disappearance with increasing the thickness of the barrier in the case of Mo. However, in the case of alloys of Ni-Mo the study shows that there is no great influence of Mo on the formation of silicides compared to the sample without barrier. In contrast, the addition of a quantity W in Ni retards the obvious transformation NiSi → NiSi<sub>2</sub>.

In the end, the RBS technique shows that Mo and Si atoms diffuse towards the sample surface to form the MoSi<sub>2</sub> phase. This behavior is explained in terms of driving forces between Ni, Si and Mo.

**Keywords:** diffusion barrier, nickel silicides, XRD, RBS, MoSi<sub>2</sub>.



## Résumé

Le but de ce travail est d'étudier l'effet des barrières de diffusion de Mo ou de W sur la formation et la stabilité thermique des siliciures de nickel formés par réaction chimique entre une couche mince de Ni et un substrat de Si.

Pour cela, on a élaboré à l'aide de la pulvérisation cathodique, des structures de type Ni/Si(100), Ni/Mo/Si(100), Ni/W/Si(100), Ni<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>/Si(100) et Ni<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>/Si(100) en variant l'épaisseur du film interposé et la composition de l'alliage Ni-Mo et Ni-W. L'épaisseur de Ni a été fixée à 50 nm et celle de barrière variée entre 1 et 4 nm. Dans le cas des alliages Ni<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub> et Ni<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>, la teneur x varie de 0.05 à 0.1 pour chaque élément de Mo et W.

Le recuit c'est un RTP avec un cycle de chauffage de 300°C par minute puis maintien de 30 seconds suivis par un refroidissement avec une vitesse de (300°C/mn).

La caractérisation des échantillons est effectuée principalement à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX) et la rétrodiffusion de Rutherford (RBS).

Les spectres de DRX et de RBS montrent l'existence de la phase NiSi<sub>2</sub> et une faible quantité de NiSi pour l'échantillon sans barrière (Ni/Si), la diminution progressive de NiSi<sub>2</sub> au profil de NiSi, jusqu'à sa disparition totale avec l'augmentation de l'épaisseur de la barrière dans le cas de Mo. Cependant, dans le cas des alliages Ni-Mo l'étude a révélé qu'il n'y a pas une grande influence de Mo sur la formation de siliciures par rapport à l'échantillon Ni/Si sans barrière. En revanche, l'ajout d'une quantité W dans Ni retarde à l'évidence la transformation NiSi → NiSi<sub>2</sub>.

En fin, la technique RBS montre que les atomes Mo et Si diffusent vers la surface des échantillons pour former la phase MoSi<sub>2</sub>. Ce comportement est expliqué en terme de forces motrices entre les éléments Ni, Si et Mo.

**Mots clés** : Barrière de diffusion, siliciures de nickel, RBS, DRX, MoSi<sub>2</sub>