

**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

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

OPTION : CERAMIQUES

THEME

**Etude du système Ni-Si sous forme de couches
Minces formées par évaporation par effet joule.**

Par

BOUDISSA RABAH

Soutenu le : 06 / 06 /2011

Devant le jury :

Président : M. F. MOSBAH Prof. Université Mentouri Constantine

Rapporteur : M. BOUDISSA Prof. UFA Sétif

Examineur : R. BENSABA Prof. Université Mentouri Constantine

Remerciements

Ce travail a été réalisé, sous la direction du Pr. **Boudissa Mokhtar**, au laboratoire ENMC à l'université Ferhat Abbas de Sétif pour la préparation des échantillons, et au sein du laboratoire de caractérisation DRX, RBS de l'université de Jijel au centre de recherche nucléaire d'Alger en ce qui concerne la caractérisation.

Mes plus vifs et sincères remerciements vont donc à Monsieur **Bouddissa Mokhtar**, Professeur, qui a initié et suivi mes recherches avec beaucoup de patience et de compétence. Je tiens également à lui exprimer toute ma reconnaissance pour l'aide efficace qu'il m'a apportée et le temps qu'il m'a consacré.

Mes plus vifs et sincères remerciements vont également au Professeur **Mosbah Mohamed Fayçal**, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire.

Au Professeur **Bensaha Rabah** pour avoir accepté de juger ce travail et de consacrer une partie de leur temps précieux pour participer au jury, qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je tiens également à remercier chaleureusement le Dr **Bellabbès** de l'université de Jijel et Mr **Chawki Benazzouz** d'Alger pour m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires de caractérisation RX, MEB et EDX et RBS et pour m'avoir fourni une aide précieuse.

Je tiens également à remercier aussi Mr **Nasser Menni** pour m'avoir aidé durant l'élaboration et la caractérisation de la résistance carrée, le Dr **Benkerri Mahfoudh** et le professeur **Nouredine Ben Ouatas** du laboratoire de surface et interface à UFAS pour la simulation RBS et le recuit thermique.

Mes meilleures salutations sont adressées à tout le personnel administratif, technique ainsi que tous mes collègues pour leur soutien moral.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mes parents

A mes enfants

A ma femme.

A tous ceux qui me sont chers.

Table des matières

Introduction générale	1
<u>CHAPITRE I. Phénomènes de diffusion et réaction métal silicium.</u>	
I. 1. Introduction.....	5
I. 2. Définition des couches minces.....	5
I.2.1. Application des couches minces	5
I.3. Formation des siliciures.....	6
I.4. Cinétique de croissance des siliciures.....	9
I.4.1. Cinétique contrôlée par la réaction	9
I.4.2. Cinétique contrôlée par la diffusion.....	10
I.4.3. Cinétique contrôlée par la nucléation	10
I.5. La diffusion en couches minces	11
I.5.1. Diffusion des métaux de transitions dans le silicium.....	11
I.5.2. Diffusion de nickel dans le silicium	11
I.5.3. Mécanisme de diffusion.....	13
I.5.3.1. Echange interatomique.....	13
I.5.3.2. Mécanisme due aux défauts ponctuels.....	14
I.6. Prédiction de la première phase croissante.....	15
I.7. Classification des systèmes $M_1/M_2/Si$.....	15
I.8. Les diagrammes d'équilibre.....	15
I.8.1. Introduction.....	15
I.8.2. Les phases dans les alliages.....	16
I.8.3. Thermodynamique et diagrammes de phase des systèmes M_1/Si, M_2/Si et $M_1/M_2/Si$..	16
I.8.3.1. Le système binaire Ni-Si.....	16
I.8.3.2. Le système binaire Au-Ni.....	18
I.8.3.3. Le système binaire Au-Si.....	19
<u>CHAPITRE II Méthodes de Dépôt et Techniques de caractérisation.</u>	
II.1. Introduction.....	21
II.2. Méthodes de dépôt des couches minces.....	21

II.2.1. Le dépôt physique en phase vapeur.....	21
II.2.1.1 Dépôt par évaporation thermique.....	21
A\ Evaporation par effet Joule	22
B\ Evaporation par bombardement électronique.....	23
C\ Dépôt par ablation Laser pulsée.....	24
II.2.1.2. Dépôt par pulvérisation cathodique (sputtering).....	25
A\ Dépôt de couches métallique par pulvérisation (Direct Current sputtering).....	26
B\ Dépôt de couches diélectriques par pulvérisation RF (Radio Frequency sputtering).	27
C\ Pulvérisation à magnétron	28
II.2.2. Dépôt de vapeur par voie chimique CVD.....	29
A\ La méthode sol gel.....	30
B\ L'électrodéposition.....	31
II.3. Techniques du vide.....	31
II.3.1. Notion du vide.....	31
II.3.2. Domaines du vide et types de pompages.....	31
A\ Pompes primaires.....	31
A.1. Pompes mécaniques à palette.....	32
B\ Pompes secondaires.....	32
B.1. Pompes à diffusion d'huile.....	33
B.2. Pompe turbo moléculaire.....	34
II.3.3. Dispositif expérimental utilisé :(l'évaporateur MECA 2000).....	34
II.4. Elaboration des échantillons.....	36
II.4.I. Nettoyage de la chambre de travail et des substrats.....	37
II.4.2. Recuit thermique de nos couches minces.....	38
II.5. Techniques de caractérisation utilisées.....	39
II.5.1. Diffraction des rayons X.....	39
II.5.1.1. Introduction	39
II.5.1.2. Principe de la technique.....	39
II.5.1.3. Les principales activités du service de diffraction des rayons X.....	40
II.5.1.4. Méthodes de dépouillement des spectres DRX	41

III.3.1.3. Détermination de la taille des grains.....	62
III.3.1.4. Etude structurale du système Ni/Si(111).....	63
III. 3.1.4.1. Résultats et discussion.....	69
III.3.2. Etude Structurale du système Ni/Au /Si(111).....	70
III.4. Analyse RBS du Système Ni/Si(111).....	77
III.4.1. Résultat et discussion.....	83
III.5. Propriétés électriques	87
III. 5.1. Introduction.....	87
III.5.2. Mesures de la résistivité du système Ni/Si	87
<u>Conclusion générale</u>	<u>92</u>
<u>Références Bibliographies.....</u>	<u>95</u>

Introduction générale

Le contact métal/semi -conducteur demeure le thème de nombreuses recherches en vue de l'amélioration du schéma métallique des circuits intégrés à très grande échelle (VLSI) et en particulier de la maîtrise du phénomène d'interdiffusion entre une couche mince métallique et un semi conducteur monocristallin. En effet, la réaction entre un film mince métallique et le silicium a été intensément étudiée, en vue d'analyser les mécanismes de formation des siliciures et d'améliorer les propriétés des couches de siliciures formées (résistivité, stabilité), en particulier pour améliorer les contacts dans les jonctions, la tendance est d'utiliser nickel monosilicide (NiSi) qui possède de nombreux avantages technologiques.

Les siliciures de nickel ont connu un essor comme contact grâce à leur bonne conduction électrique, et un bon *lattice mismatch* par rapport au silicium (seulement 4%). Malheureusement, la stabilité thermique de NiSi est faible et il y a formation d'agglomérats de cette phase à 650°C et nucléation de la phase NiSi₂ à 750°C, avec une grande résistivité, ce qui peut engendrer des courts circuits dans la jonction. Pour minimiser cet effet diffusif, l'utilisation de barrières de diffusion s'avère nécessaire, sous forme de film mince de siliciures, d'un métal peu soluble dans le silicium, tel l'or, Au ou d'un nitrure. Diverses études se sont penchées sur la manière de retarder la transformation de la phase NiSi vers la phase NiSi₂ et d'améliorer la stabilité thermique de NiSi

L'objectif de notre travail consiste donc à étudier l'effet d'une couche tampon Au sur la formation des siliciures de Nickel. Pour cela nous étudierons d'abord les structures Ni/Si élaborées en déposant des couches minces de Ni sur divers substrats de silicium Si (100) Si(111) et Si (100) par évaporation par effet joule et par (Physical Vapor Deposition)

La qualité de la texture de la couche déposée dépend du substrat, aussi nous étudierons dans un premier temps l'influence du substrat sur la texture des films minces déposés ainsi que les paramètres de diffusion.

Pour cela, en premier lieu, nous avons étudié les différents paramètres influençant la formation des couches minces métalliques déposées sur un substrat de silicium par évaporation par effet Joule. Ces paramètres sont : La pression d'évaporation (P), vitesse de pompage (V_p), courant de chauffage.

Après cela, dans le but d'étudier la stabilité de l'interface Ni/Si en fonction de la température, nous avons fait subir des recuits à nos échantillons, aux températures de 200, 350, 400, 600, 750 et 800°C.

Dans un deuxième temps, nous présenterons l'effet d'une couche tampon Au sur la formation des siliciures de Nickel. Nous tenons à rappeler qu'il n'y a aucun composé stable entre Au et Si et que la solubilité de Au dans Si est limitée. Le travail consiste dans ce cas à déposer une couche mince de Nickel(Ni) sur une autre couche mince d'Or (M2), déposée sur un substrat de silicium(Si) par évaporation par effet joule, et d'étudier la cinétique de formation des diverses phases en fonction des épaisseurs du nickel et de Au et de la température, et d'étudier les phénomènes de diffusion dans le système Ni/Au/Si, Au étant une couche tampon entre le silicium et le Nickel.

La caractérisation de couches ainsi obtenues a été faite par les techniques suivantes :

- la diffraction des rayons X (DRX).
- la diffusion par la technique de rétrodiffusion des particules alpha (Rutherford Backscattering RBS).

- la mesure de la résistivité électrique par la technique des quatre pointes.

L'étude effectuée dans le cadre de cette thèse est structurée en trois chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous avons présenté un aperçu sur quelques notions générales sur les siliciures, la diffusion, la solubilité et la réaction à l'état solide dans les systèmes M_1/Si et $M_1/M_2/Si$, ainsi que sur les mécanismes de croissance des couches minces ; à la fin de ce chapitre, nous avons présenté les diagrammes de phases des systèmes binaires Ni-Si, Au-Si et Au-Ni.

- Le deuxième chapitre est consacré aux différentes techniques du dépôt des couches minces, par le procédé (PVD) telles l'évaporation sous vide, la pulvérisation cathodique et le procédé (CVD), ainsi qu'à une partie sur les techniques du vide. A la fin de ce chapitre nous avons présenté un grand rappel concernant les techniques de caractérisation utilisées dans notre travail.

- Le dernier chapitre est réservé à la présentation des résultats obtenus et aux discussions sur les conditions d'élaboration de nos échantillons et aux cinétiques de formation et croissances des composés à l'interface Ni/Si et à l'interface Ni/Au/Si étudiées par la diffraction des rayons X, et la Rétrodiffusion des particules alpha. On finira ce chapitre par l'étude des propriétés électriques du système Ni/Si(111). Nous avons étudié le comportement de la résistivité électrique en fonction de la température de recuit.

Ces chapitres, en plus de l'introduction et de la conclusion générale, constituent le corps de cette thèse dans laquelle nous espérons apporter une contribution, aussi modeste soit elle, à l'étude des systèmes Ni/Si et Ni/Au/Si.

Chapitre I

Phénomènes de Diffusion et Réaction Métal-Silicium

I.1- Introduction

Durant ces dernières années un grand intérêt a été accordé à l'étude des interfaces M/Si et $M_1/M_2/Si$. L'interdiffusion à travers l'interface, la nature des siliciures métalliques ou semiconductrices et leur stabilité thermique ont fait l'objet de plusieurs études en raison de l'utilisation de ces siliciures dans les contacts et l'interdiffusion des circuits intégrés à très grande échelle (VLSI). Cet intérêt croissant envers la métallisation en nickel, en fer et envers l'application des siliciures dans les schémas des circuits intégrés nécessite une bonne compréhension de leurs associations avec d'autres éléments simples et composés. Les propriétés physiques et chimiques des interfaces M/Si et $M_1/M_2/Si$ sont tributaires d'un certain nombre de paramètres telles que la propreté de la surface du substrat Si, la méthode et les conditions de déposition ainsi que de la microstructure de la couche déposée [1].

I.2- Définition des couches minces

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprimera habituellement en nanomètres ou en angströms. Cette très faible distance entre les deux surfaces limites (ce quasi bidimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnalité sera exacerbé, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet des limites deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [2,3]. Une caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, elle est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou sur un substrat monocristallin de silicium par exemple [2].

I.2.1- Applications des couches minces

La principale particularité d'un matériau en couche mince est en fait de présenter des propriétés de surface différentes de celles du matériau massif correspondant. Une très grande variété de matériaux est utilisée pour produire des couches minces : métaux, alliages, semi-conducteurs, composés réfractaires, polymères. La structure des couches minces peut aussi varier très largement, ce qui explique la grande diversité de leurs applications [4]:

- Microélectronique,
- Optique,
- Revêtements anti-corrosion,
- Biotechnologies,
- Isolation thermiques, etc.

I.3- Formation des siliciures

Les siliciures sont formés après l'interaction d'un métal avec le silicium par la déposition d'une couche métallique sur un substrat en silicium, par plusieurs méthodes, tels la PVD ou la CVD. Cette réaction devient très importante si on traite le système thermiquement, lors du recuit, à des températures élevées ; plus le métal va réagir avec le silicium et par conséquent une couche plus épaisse à l'interface métal/silicium est obtenue. Cette réaction entre le métal et le silicium est induite soit par un recuit thermique, soit par faisceau laser ou électron, soit par une implantation ionique. Ceci a pour résultat la formation d'un ou de plusieurs siliciures permettant de la réalisation des barrières de Schottky reproductibles.

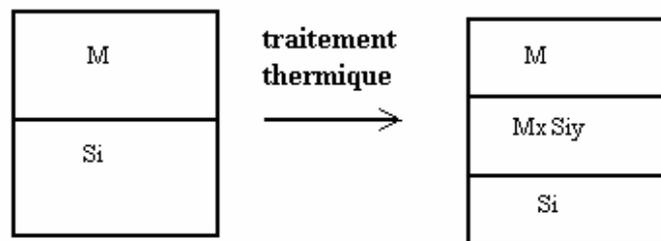


Figure I.1 : Formation des siliciures

L'utilité des siliciures dans les schémas de métallisation dépend de la facilité avec laquelle ces derniers peuvent être formés, de leurs stabilités durant le fonctionnement du dispositif [5].

Les propriétés souhaitées des siliciures utilisées dans le domaine de la technologie des circuits intégrés et la microélectronique sont :

- L'absence de réactivité avec l'aluminium.
- La faible concentration en impuretés.
- Bonne stabilité mécanique et meilleure adhérence aux substrats.
- Les bonnes caractéristiques du dispositif et la longue durée de vie.
- La planéité surface et l'uniformité de la croissance.

Les siliciures sont formés à une température relativement basse, représentant seulement 0.3 à 0.4 de la température eutectique la plus basse des systèmes binaires [6]. A cette température, la cinétique de la croissance des phases s'effectue par plusieurs mécanismes : la diffusion, la réaction et la germination.

Les siliciures ayant des propriétés de conduction voisines de celles des métaux, sont celles qui ont été largement étudiées. La grande variété des composés et la complexité de leurs transitions de phase ont motivé des efforts continus. Sur le tableau. I.1. sont répertoriés la plupart des éléments pouvant se combiner avec le silicium pour former des siliciures.

IA												VIII					
H ₄ Si		IIA										IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	
Li ₂₂ Si ₅ Li ₁₅ Si ₄ Li ₂₁ Si ₆ Li ₇ Si												B ₆ Si B ₄ Si B ₃ Si	CSi	N ₄ Si ₃	OSi O ₂ Si	F ₄ Si	
NaSi NaSi ₂		Mg ₂ Si	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	IB	IIB	AlSi	Si	Psi Psi ₂	S ₂ Si Ssi	Cl ₄ Si		
Ksi Ksi ₆	Ca ₂ Si CaSi CaSi ₂	Sc ₂ Si ScSi Sc ₂ Si ₃ Sc ₃ Si ₅	Ti ₅ Si ₃ Ti ₅ Si ₄ TiSi TiSi ₂ TiSi ₂	V ₃ Si V ₅ Si ₃ V ₆ Si ₅ VSi ₂	Cr ₃ Si Cr ₅ Si ₃ CrSi CrSi ₂	Mn ₆ Si Mn ₆ Si ₂ Mn ₃ Si Mn ₅ Si ₂ MnSi Mn ₁₅ Si ₂₆ Mn ₂₇ Si ₄₇ Mn ₁₁ Si ₁₉	Fe ₃ Si Fe ₂ Si Fe ₅ Si ₃ FeSi FeSi ₂	Co ₃ Si Co ₂ Si CoSi CoSi ₂	Ni ₃ Si Ni ₃₁ Si ₁₂ Ni ₂ Si Ni ₃ Si ₂ NiSi NiSi ₂	Cu ₅ Si Cu ₁₅ Si ₄ Cu ₃ Si			As ₂ Si AsSi	SeSi Se ₂ Si	Br ₄ Si		
Rb ₂ Si RbSi RbSi ₅ RbSi ₅	SrSi SrSi ₂	Y ₅ Si ₄ Y ₅ Si ₃ YSi Y ₃ Si ₂	Zr ₇ Si Zr ₅ Si ₃ Zr ₃ Si ₂ ZrSi ZrSi ₂	Nb ₇ Si Nb ₅ Si ₃ NbSi ₂	Mo ₇ Si Mo ₅ Si ₃ MoSi ₂	Tc ₄ Si Tc ₅ Si ₃ TcSi TcSi ₂	Ru ₂ Si Ru ₅ Si ₃ Ru ₄ Si ₃ RuSi Ru ₂ Si ₃	Rh ₂ Si Rh ₅ Si ₃ Rh ₂₀ Si ₁₃ RhSi Rh ₄ Si ₅ Rh ₃ Si ₄	Pd ₅ Si Pd ₉ Si ₂ Pd ₄ Si Pd ₃ Si Pd ₂ Si PdSi Pd ₄ Si ₂₀					Te ₃ Si ₂ Te ₂ Si TeSi	I ₄ Si		
C ₅ Si C ₅ Si ₃	BaSi BaSi ₂	La ₅ Si ₃ La ₅ Si ₂ La ₃ Si ₂ (*) LaSi LaSi ₂	Hf ₂ Si Hf ₅ Si ₂ Hf ₅ Si ₃ Hf ₅ Si ₂ Hf ₅ Si ₄ HfSi HfSi ₂	Ta ₃ Si Ta ₂ Si Ta ₅ Si ₃ TaSi ₂	W ₅ Si ₃ WSi ₂	Re ₅ Si ₃ ReSi ReSi ₂	OsSi Os ₂ Si ₃ OsSi _{1,8} OsSi ₂	Ir ₃ Si Ir ₂ Si Ir ₄ Si ₅ Ir ₃ Si ₄ IrSi _{1,75} IrSi ₃	Pt ₃ Si Pt ₁₂ Si ₅ Pt ₂ Si Pt ₆ Si ₅ PtSi								
		(**)															

<div style="display: inline-block; width: 15px; height: 15px; background-color: yellow; margin-right: 5px;"></div> Métaux de transition <div style="display: inline-block; width: 15px; height: 15px; background-color: lightgreen; margin-right: 5px;"></div> Terres rares	(*)	Ce ₃ Si ₂ Ce ₅ Si ₃ CeSi CeSi ₂	Pr ₃ Si ₂ PrSi ₃ PrSi PrSi ₂	Nd ₅ Si ₃ NdSi NdSi ₂		Sm ₅ Si ₃ SmSi SmSi ₂	EuSi EuSi ₂	Gd ₅ Si ₃ GdSi GdSi ₂	Tb ₅ Si ₃ TbSi TbSi ₂	Dy ₅ Si ₃ DySi DySi ₂	Ho ₅ Si ₃ HoSi HoSi ₂	Er ₅ Si ₃ ErSi ErSi ₂	Tm ₅ Si ₃ TmSi TmSi ₂	Yb ₅ Si ₃ YbSi YbSi ₂	Lu ₅ Si ₃ LuSi LuSi ₂
	(**)	Th ₃ Si ₂ ThSi Th ₅ Si ₃ ThSi ₂		U ₃ Si ₂ USi U ₂ Si ₃ USi ₂ USi ₃	NpSi ₃ NpSi ₂	Pu ₅ Si ₃ Pu ₃ Si ₂ Pu ₂ Si ₃ PuSi PuSi ₂	AmSi AmSi ₂	CmSi Cm ₂ Si ₃ CmSi ₂							

Tableau. I.1 : Principaux siliciures pouvant être formés à partir des éléments de la classifications périodique. [

Ces dernières années, ce sont essentiellement les siliciures de 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. En plus, ils ont une grande conductivité et peuvent former des contacts fiables et peu résistifs avec les électrodes de grille, de source et de drain.

Le tableau I.2 résume les principales caractéristiques de quelques siliciures. Nous reviendrons sur la plupart de ces caractéristiques dans cette partie.

Tableau. I.2 : Principales caractéristiques de quelques siliciures [7]

Siliciures	Température de formation(°)	Température de fusion (°)	Unité de Si consommée Par unité de métal	Unité de siliciures formé par unité de méta	Espèce diffusante dominante	Réaction Contrôlés par la diffusion (D) ou la nucléation (N)	Résistivité ($\mu\Omega.cm$) pour des films minces
TiSi ₂	700-900	1500	2.22	2.23	Si	N sauf sur Si amorphe	~11
Co ₂ Si	300-450	1330	0.90	1.47	Co	D	~110
CoSi	460-650	1460	1.81	1.98	Si	D	~150
CoSi ₂	650-900	1326	3061	3.49	Co	N sauf sur Si amorphe	~15
Ni ₂ Si	200-350	1255	0.91	1.49	Ni	D	~25
NiSi	350-750	992	1.83	2.01	Ni	D	~10
NiSi ₂	790-900	993	3.66	3.59	Ni	N sauf sur Si amorphe	~35
MoSi ₂	500	2020	2.57	2.60	Si	D	10-20
WSi ₂	650	2160	2.52	2.58	Si	D	~12

Nous considérerons ici le cas d'un film de métal (M), par exemple le nickel, déposé sur un substrat de silicium (Si) afin de mieux faire le parallèle avec les systèmes que nous avons étudiés durant cette thèse. Si ces deux matériaux sont mis en contacts et chauffés, une force motrice va se créer. Grâce à cette force, responsable de la migration des atomes suit le gradient de façon à minimiser l'énergie libre (G) du système. Nous nous intéressons au cas de la diffusion réactive (ou chimique) où de nouvelles phases sont créées. Le métal et le silicium n'étant généralement pas miscibles en toute proportion, des phases intermédiaires vont apparaître dans la zone d'interdiffusion.

La réaction à l'état solide entre le film métallique et le silicium va généralement se décomposer en deux étapes [8-9] :

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

La cinétique de cette réaction entre le métal et le silicium va ainsi être limitée par l'une de ces deux étapes. Pour pouvoir former un siliciure, il est important de comprendre et de 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 mono – ou poly-cristallin après différents recuits. Pour une température donnée, l'évolution au cours du temps indique la nature de la phase formée (siliciures) 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. Le tableau I.2 précise le type de phénomène contrôlant la cinétique de réaction de quelques siliciures.

I.4- Cinétique de croissance des siliciures

Les diagrammes de phase M/Si comprennent plusieurs composés intermédiaires, toutes les phases en équilibre sont prévisibles pendant la réaction avec les phases riches en métal du côté du métal et les phases riches en silicium tout près du silicium. Néanmoins, les diagrammes de phases des systèmes M/Si indiquent la présence de plusieurs siliciures MSi_2 , MSi et M_2Si .

Métal déposé	Presque noble	Terre rare	Réfractaire
Caractéristiques			
Siliciure	Riche en métal	Monosiliciure MSi	Disiliciure MSi_2
Cinétique de formation	Parabolique	Parabolique	Linéaire
Energie de formation (ev)	1.5	350	600
Température de formation	200	350	600
Espèces diffusantes	métal	silicium	silicium

Tableau. I.3 : Siliciures formés lors de l'interaction des différents métaux.

La formation des siliciures riches en métal M_2Si commence aux alentours de 200°C, cependant cette température s'avère insuffisante pour la génération de Co_2Si qui a lieu à partir de 360°C. [10-11]. La cinétique de croissance suit une loi parabolique avec une énergie d'activation comprise entre 1.6 et 2.5 eV [6], alors que la température de formation se situe à plus de 360°C, excepté pour le composé PdSi qui n'apparaît qu'à des températures d'environ de 600°C. Les siliciures des métaux réfractaires sont caractérisés par une croissance linéaire aux premiers stades de la réaction. Cependant, celle-ci est sensible aux effets de la contamination, en particulier de l'oxygène qui influe sur la cinétique de croissance du film de siliciures [6]. Il existe trois mécanismes physiques différents de croissance des siliciures d'après Heurle et Gas, qui suggèrent que la cinétique de croissance est contrôlée soit par la diffusion, soit la réaction ou la nucléation [12].

I.4.1- Cinétique contrôlée par la réaction :

Dans ce mécanisme, la croissance est latéralement uniforme d'où, l'épaisseur de la couche de siliciure est une fonction linéaire du temps, le processus de la formation est limité par la réaction interfaciale. Pour cela, le phénomène de la diffusion est plus rapide que celui de la réaction qui s'effectue à l'interface M/Si. Les variations de l'épaisseur de la couche formé sont donné par :

$$e = Dt \quad (I.1) \quad \text{où} \quad D(t) = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (I.2)$$

D (cm²/s) : est le coefficient de la diffusion à la température T.

T (K), t(s) la température et le temps de recuit.

e (Å) : l'épaisseur de la couche interfaciale.

Les vitesses de croissance linéaire sont typiques des processus limités par la réaction. Dans le cas des siliciures des métaux réfractaires, le silicium est généralement l'espèce diffusante la plus rapide, elle diffuse à travers le siliciure formé et la réaction aura lieu à l'une des faces de la phase en croissance [13].

I.4.2- Cinétique contrôlée par la diffusion

Généralement, pour des températures inférieures à 500°C, la majorité des siliciures formés à partir de métaux de transition a une croissance contrôlée par la diffusion. Parmi ces siliciures, on trouve Co_2Si et CoSi , MnSi , PtSi , HfSi , Ni_2Si et NiSi ,... (voir le tableau I-1). Pour des films minces et pour une température de recuit donnée, le carré de l'épaisseur de ces siliciures varie paraboliquement avec le temps durant leur formation ($e = Dt$ et $D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$). (I.3)

Les énergies d'activation requises pour que la croissance contrôlée par la diffusion ait lieu varient de 1.3 eV pour Pd_2Si à 1.5eV pour Ru_2Si_3 , les siliciures appartenant à cette catégorie s'étalent sur une large gamme de températures inférieures aux températures eutectiques. L'interaction M/Si conduit à une diminution importante du volume qui peut être responsable des tensions apparaissant dans les siliciures. La méthode d'élaboration influe sur la variation de volume et donc les tensions observées peuvent subir une relaxation à haute température. Les coefficients de dilatation thermique sont des facteurs très importants, ils jouent un rôle déterminant dans les tensions observées, ces coefficients de dilatation thermiques sont considérablement plus grands dans les siliciures que ceux des métaux [14].

I.4.3- Cinétique contrôlée par la nucléation

La nucléation des siliciures et les siliciures dont la formation est contrôlée par la nucléation ont été largement étudiées depuis des années [15- 16- 17-18-19-10-20]. La nucléation est un processus de croissance latéral non uniforme des siliciures, qui se produit rapidement dans un intervalle de température très réduit, entre 100°C et 300°C [10], pour cela la nucléation présente une dépendance en température au dessus d'une certaine valeur dite critique qui est la conséquence de formation très rapide des siliciures. Le mécanisme de la nucléation se produit à des températures critiques, c'est-à-dire il y a une dépendance en températures qui est nécessaire à la formation des siliciures avec son énergie d'activation, donc elle se produit au détriment de la phase présente au préalable, elle a donc lieu à l'interface entre cette dernière et le silicium. Si ΔG_1 est faible, la création de l'interface va être problématique. Des températures élevées ($> 500^\circ\text{C}$) sont ainsi généralement requises pour pouvoir nucléer la nouvelle phase. Pour de telles températures, la diffusion est rapide et la formation du siliciure est quasi instantanée. Les siliciures tels que TiSi_2 (phase C54), PdSi , IrSi_3 , CoSi_2 , NiSi_2 ... (voir le tableau I.2) ont une formation contrôlée par la nucléation [19]. Pour ces siliciures, la nucléation ne résulte pas d'une réaction accompagnée d'une faible diminution d'énergie libre (ΔG). Le NiSi_2 , par exemple, provient de la réaction : $\text{NiSi} + \text{Si} \rightarrow \text{NiSi}_2$ [18]. Dans ce cas, la variation d'énergie libre de transformation (ΔG_1) n'est pas l'énergie libre de formation du NiSi_2 ($\Delta G_{\text{NiSi}_2}^f$) mais la différence entre cette valeur et l'énergie de formation du NiSi (ΔG_{NiSi}^f). En somme, $\Delta G_1 = \Delta G_{\text{NiSi}_2}^f - \Delta G_{\text{NiSi}}^f$. Ces deux quantités étant quasi égales [9], ΔG_1 est proche de zéro et donc l'énergie critique (ΔG^*) est grande. L'énergie libre spécifique par unité de surface σ diminuant fortement à haute température (700°C), la formation devient alors possible [21]. Il est possible de rencontrer la situation opposée pour des phases intermédiaires thermodynamiquement stables. Leur absence dans la séquence de

formation des phases peut être la conséquence de difficultés à nucléer (Ni_3Si_2 par exemple [9]). Une phase plus riche en silicium (NiSi_2) pourra ainsi croître avant que leur température de nucléation ne soit atteinte.

I.5- La diffusion en couches minces

Il faut distinguer les mécanismes caractéristiques des couches minces, et ceux qui sont présents sur des échantillons massifs (source de nickel et/ou silicium infini) dans lesquels de nombreuses phases apparaissent [22-23], si bien que la formation des siliciures est simultanée. Ici nous nous placerons dans le cas des couches minces, où la formation est séquentielle.

Il existe deux principaux obstacles pour décrire parfaitement les réactions interfaciales et prévoir l'évolution structurale. D'une part, nos connaissances de la thermodynamique et de la cinétique dans le cas des couches minces sont insuffisantes, d'autre part il y'a une relation entre les défauts de la structure, la nucléation des phases, la topologie et la morphologie de la zone de réaction. Toutefois, l'approche macroscopique classique consiste à évaluer la croissance en fonction du temps de chaque phase caractéristique.

I.5.1- Diffusion des métaux de transitions dans le silicium

Le terme diffusion est relatif aux déplacements individuels des atomes, sous l'action de la température, à l'intérieur du réseau cristallin, qui aboutit à un transfert de matière. Les principaux mécanismes de diffusion sont la diffusion interstitielle et la diffusion substitutionnelle. Les métaux de transition (3d) diffusent via le mécanisme interstitiel [24-25] au cours duquel l'impureté saute de proche en proche, de site interstitiel en site interstitiel. Ce mécanisme conduit à des coefficients de diffusion élevés. La diffusion interstitielle est souvent ralentie par des interactions de l'espèce diffusante avec les autres impuretés présentes (en particulier les dopants) conduisant ainsi à la formation des complexes plus ou moins stables et à une réduction importante du coefficient de diffusion effectif. En allant vers les éléments lourds, la fraction substitutionnelle des métaux (3d) devient significative (ceci a été observé dans le cas du Mn, Co, Ni, et Zn). Le mécanisme de diffusion substitutionnel met en jeu des défauts ponctuels. Ces défauts sont soit des lacunes (sites vacants dans le réseau), soit des auto interstitiels (atomes de silicium en surnombre dans le réseau). Conformément aux mécanismes de diffusion interstitielle, les impuretés métalliques diffusent beaucoup plus vite que les impuretés dopantes tels que le Bore et le Phosphore, qui elles, diffusent par mécanisme substitutionnel.

I.5.2- Diffusion de nickel dans le silicium

Le système Ni-Si avec un dépôt de nickel en couche mince est étudié depuis longtemps [26-27-28-29] pour différents traitements isothermes et temps de recuit. Toutes les études s'accordent (en premier ordre) sur la formation séquentielle Ni_2Si , NiSi , NiSi_2 . Pour la plupart des siliciures, des expériences menées avec des marqueurs radioactifs [30-31-32-19-33-34] ont montré qu'une seule des espèces était mobile pendant la croissance. Les taux de formation et les énergies d'activation déterminées sont ainsi généralement caractéristiques de la principale espèce diffusante (Tableau I-2). Généralement, cette espèce est le métal pour les siliciures riches en métal et le silicium pour les siliciures riches en silicium. Ceci est une conséquence de ce que l'on appelle la règle du Cu_3Au ¹⁷ qui affirme que, dans une

structure intermétallique ordonnée, l'espèce qui a le plus grand coefficient de diffusion sera l'élément majoritaire de la phase en formation [35-36]. L'écart entre la vitesse de diffusion de nickel et celle de silicium a été évalué à 10 par d'Heurle [34], mais dépend beaucoup du mode de diffusion (joints de grains ou massif). Le nickel participerait à plus de 95% du flux de diffusion de la masse totale [33], mais uniquement si Ni et Si sont monocristallins [37-38]. Pour les monosiliciures, le silicium est la principale espèce diffusante dans HfSi, FeSi, RhSi, IrSi, CoSi alors que pour le NiSi la principale espèce diffusante est le nickel. En résumé, le nickel serait l'espèce majoritaire diffusant dans les sites interstitiels du réseau lors de la formation des siliciures Ni₂Si, NiSi et NiSi₂ [33-34].

Les cinétiques de croissance de Ni₂Si et NiSi sont essentiellement contrôlées par la diffusion de l'espèce la plus mobile [39], avec une croissance généralement parabolique. Dans le cas de couches très minces (<100nm), l'effet d'énergie de surface prend une grande importance car la diffusion est privilégiée sur la surface libre. De plus, les joints de grains jouent un rôle crucial dans la diffusion.

La cinétique de NiSi est généralement parabolique selon les auteurs mais elle peut également être linéaire [21]. Les impuretés jouent un rôle important sur les barrières interfaciales et pilotent la croissance de NiSi. Le Tableau (I.4) résume l'essentiel des coefficients de diffusion effectifs de Ni dans différentes phases.

Tableau. I.4 : Préfacteur et énergie d'activation pour la diffusion du nickel dans différentes phases. a) Bakhadyrkhanov80, b) Lynch74, c) Tu75, d) Olowalafe76, e) Koos75, f) Zheng83, g) Lien84, h) Majni84, i) Heurle84, j) Colgan96

Diffusion du Ni dans :	Préfacteur D ₀ (cm ² /s)	E (ev)	Ref.
Si	0.002	0.47	a
Ni	1.9	2.95	b
Ni ₂ Si	-	1.5	cde
Ni ₂ Si	0.00021-10	1.5-1.6	fg
Ni ₂ Si	0.08-0.09	1.5	h
Ni ₂ Si	5.10-14 cm ² /s à 350°C et 1,6.10-14 cm ² /s à 330°C		h
Ni ₂ Si	3.54-20	1.53-1.7	h
NiSi	0.02-0.06	1.5	j
NiSi	1.10-14 cm ² /s à 350°C et 4.10-15 cm ² /s à 330°C		h
NiSi		1.4	cde
NiSi	2.10-14 cm ² /s à 350°C et 5,3.10-15 cm ² /s à 325°C 1,3.10-15 cm ² /s à 300°C et 6.10-16 cm ² /s à 275°C		i
NiSi	2	1.7	i

Comme le montre le résumé des différents paramètres de diffusion issus de la littérature, la grande dispersion dans le calcul du préfacteur 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... 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 [38]. Sous vide, la première phase qui apparaît lors du recuit est Ni₂Si tant qu'il reste du Ni et ensuite NiSi, tandis que pour un recuit sous azote, les trois phases peuvent coexister: Ni, Ni₂Si et NiSi. Les impuretés ou l'oxyde natif ralentiraient la diffusion lors de la réaction.

I.5.3- Mécanisme de diffusion

La diffusion est le mécanisme par lequel les atomes se déplacent dans le réseau cristallin à des distances qui dépassent les distances interatomiques moyennes. A la différence des gaz et des liquides, le mouvement d'un atome dans un corps solide est toujours généré par les atomes voisins : ce qui se traduit par une série de collisions. Les processus de diffusion sont irréversibles et par conséquent accroissent l'entropie [3].

Dans les solides, la diffusion est favorisée grâce à la vibration thermique des atomes qui peuvent se déplacer au hasard dans le réseau cristallin. Dans un corps pur, un atome ne reste pas indéfiniment dans sa position d'équilibre : il se déplace de proche en proche dans le réseau. Ce phénomène appelé autodiffusion intervient lorsque le déplacement des atomes n'est pas lié à la variation de concentration dans des volumes isolés. Si la concentration change, comme dans le cas des alliages et des métaux à teneur élevée en impuretés, on parle d'hétérodiffusion.

En somme on a :

- autodiffusion : lorsque les atomes A diffusent dans un corps A homogène (métal pur ou alliage homogène)
- hétérodiffusion : lorsque les atomes A diffusent dans un corps B qui présente un gradient de concentration C_A .

De nombreux problèmes de physique et de métallurgie font appel aux mécanismes de diffusion : dopage d'éléments semi-conducteurs, dépôts de couches minces, traitements thermiques et thermodynamiques... Une compréhension satisfaisante du phénomène de diffusion peut être obtenue en considérant d'une part les mécanismes de diffusion et d'autre part ses aspects macroscopiques et microscopiques.

On sait que les atomes d'un solide sont en mouvement continu par suite de l'agitation thermique. Cette agitation étant d'autant plus importante que la température est plus élevée. Normalement cette agitation des atomes se traduit par des vibrations autour des positions d'équilibre (nœuds du réseau). Si ces vibrations atteignent une amplitude suffisante, certains atomes quittent leurs positions et « sautent » dans d'autres positions d'équilibre. On cite les différents types du mécanisme de la diffusion [3].

I.5.3.1- Echange interatomique

Cet échange s'effectue entre les atomes du réseau cristallin, pour qu'ils restent dans leurs sites. On peut concevoir un mécanisme d'échange dit simple, si l'échange s'effectue entre deux atomes. L'échange simple est très improbable vu la force de répulsion des atomes à courte distance, qui interdit la position intermédiaire où les deux atomes sont à mi-chemin. Et dans l'autre échange, les forces de répulsion jouent le rôle actif. Chaque atome poussant son voisin au cours d'une sorte de permutation circulaire, cela exige le jeu de plusieurs sauts atomiques coordonnés, ce qui le rend aussi peu probable [41-42].

On peut citer quelques mécanismes d'échange :

- ✓ **Echange lacunaire** : si un site du réseau n'est pas occupé (lacune), un atome voisin peut l'occuper en faisant apparaître une nouvelle lacune à sa place. Ainsi on obtient un déplacement des lacunes.
- ✓ **Echange direct** : l'atome étranger saute d'un site interstitiel vers un autre site interstitiel. Cet échange est possible pour les atomes de petites dimensions (H, B, C, N, O).
- ✓ **Echange indirect** : c'est le mécanisme le plus simple, mais en fait le plus improbable à cause de la répulsion à courte distance des atomes. Lorsque les deux atomes se trouvent en position intermédiaire K ils devront considérablement écarter les voisins pour pouvoir passer en même temps.
- ✓ **Echange cyclique ou indirect** : il s'agit d'une permutation circulaire où chaque atome pousse son voisin. Ce mécanisme est énergétiquement plus possible que le précédent, mais d'une probabilité relativement très faible comparée par exemple à celle du mécanisme lacunaire.

Ces différents mécanismes de diffusion ont été proposés, mais aucun d'eux n'est établi de façon certaine. Cependant le mécanisme lacunaire est très probable pour l'autodiffusion des atomes substitutionnels.

I.5.3.2- Mécanisme due aux défauts ponctuels

Les défauts ponctuels sont des exigences aux mécanismes de diffusion :

Mécanisme lacunaire : s'il y a existence d'une lacune entre les sites atomiques d'un réseau cristallin, l'un des atomes de ce réseau va sauter et occuper cette lacune faisant apparaître une lacune au site qu'il vient de quitter. C'est-à-dire il y a une conservation du nombre de lacune. [41-42]

Mécanisme interstitiel : ce mécanisme s'effectue si un atome interstitiel sautant de ce site interstitiel, c'est un défaut ponctuel dont les sauts successifs ne sont pas corrélés. [42]

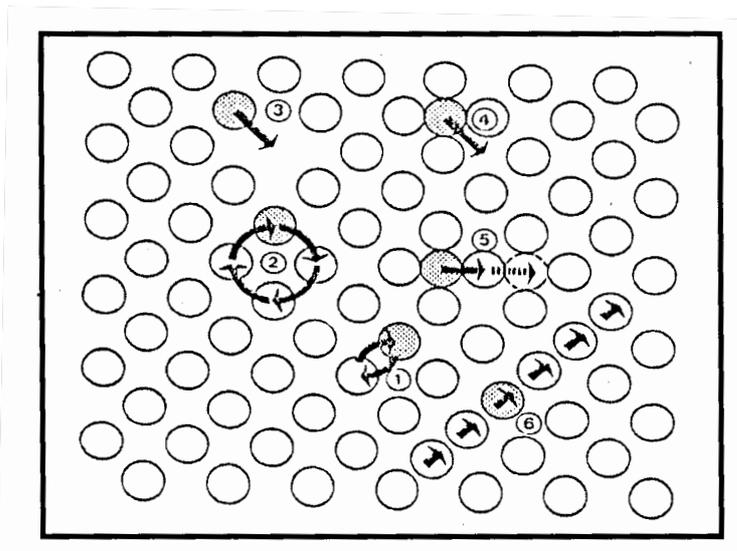


Figure I. 2 : Schéma de principaux mécanismes de diffusion.

- 1) Echange simple ; 2) Echange cyclique ; 3) Lacunaire ; 4) Interstitiel direct ; 5) Interstitiel indirect ; 6) Crodion

I.6- Prédiction de la première phase croissante

Pour prédire la première phase croissante, plusieurs règles ont été proposées parmi lesquelles :

- La minimisation de l'énergie libre a été longtemps reconnue comme un critère principal dans la sélection de la première phase se formant sans se que cela ne soit applicable avec succès à tous les systèmes M/Si. Parfois la première phase se formant à l'interface dans certains système n'est pas la composée de plus grande énergie de formation et ce conformément à la loi d'Ostwald [43]. Maintenant, il est bien admis que durant la première étape de formation, des phases métastables peuvent se former [44].

- De son côté, Pétorius [43], en améliorant la règle de la minimisation de l'énergie de formation, postula que la première phase se formant à l'interface est la phase dont la chaleur de formation effective est la plus négative.

- Puis Vinrent Walser et Bene qui postulèrent qu'après la déposition métallique par évaporation sur un substrat froid, il se forme alors à l'interface une couche amorphe, afin d'assurer une meilleure stabilité thermodynamique. La première phase qui se forme à l'interface est celle ayant la concentration la plus proche de la plus basse température eutectique du diagramme de phase de système [45].

I.7- Classification des systèmes $M_1/M_2/Si$:

L'intégration, à très grande échelle (VLSI), des siliciures dans le schéma de la métallisation, la microélectronique et les processus de conception des composants électroniques fait appels à plusieurs efforts pour améliorer les propriétés électriques, optiques et mécaniques des composants électroniques. Pour cela les chercheurs vont rajouter un autre élément M_2 qui va servir :

- Soit comme additif à faibles concentrations pour améliorer les propriétés désirées.
- Soit comme une couche intermédiaire réduisant le désaccord de maille entre M_1 et Si.
- Soit comme une couche tampon pour une meilleure adhérence entre M_1 et Si.
- Soit comme couche barrière pour limiter l'interdiffusion entre M_1 et Si. ;

De ce fait, l'étude des systèmes à bicouches métallique M_1/M_2 et alliages M_1-M_2 [35] déposés sur le silicium s'est imposée d'elle-même et a permis de classer ces systèmes en deux catégories de bases.

- Système sans composés ternaires : cela même à des solutions où à la ségrégation de phase accompagnée dans certains cas un reversement de la couche.

- Système a composés ternaire : formation de phases de siliciures ternaires $M_{1x}M_{2y}Si_z$ stables soit en contact direct avec le silicium soit en cohabitation avec la formation d'un siliciure binaire.

I.8- Les diagrammes d'équilibre :

I.8.1- Introduction

Les diagrammes d'équilibre sont des représentations graphiques qui montrent, en fonction de la composition chimique, de la température et de la pression, la composition de phases les structures en présence dans un corps ou un alliage à l'équilibre thermodynamique. Les métaux sont rarement employés à l'état pur, mais sous la forme d'une combinaison, de deux ou plusieurs éléments chimiques, appelés

alliage. Bien que tous les matériaux utilisés dans l'industrie soient dans état métastable, dans la grande majorité des cas toute évolution se fera vers l'état d'équilibre. Les diagrammes d'équilibre permettent de donner des informations très précieuses quant à l'interprétation du comportement des matériaux lors des transformations de phases.

I.8.2- Les phases dans les alliages

Les alliages métalliques sont des systèmes mono ou polyphasés ayant des propriétés à caractère généraux similaires à celle des métaux purs [46]. Ils s'obtiennent soit par fusion, soit par frittage de deux ou plusieurs éléments. L'addition à un métal pur d'un ou plusieurs éléments (métalliques ou non) peut modifier profondément ses propriétés. Les substances qui forment les alliages sont appelées « composants ». Selon le nombre de composants, un alliage peut-être :

- binaire : (2 composants).
- ternaire : (3 composants).
- quaternaire : (4 composants), etc....

Les phases sont les parties homogènes du système [3] physiquement distinctes et mécaniquement séparables, ayant une composition chimique et une structure propres. Si on exclut l'état liquide qui n'est, en générale, qu'un état transitoire, mais par ailleurs important dans l'histoire thermique d'un alliage, l'état la plus intéressant (correspondant à celui d'utilisation) est l'état solide.

L'état d'équilibre d'un système correspond à la valeur minimale de l'énergie libre G dans les conditions normales d'équilibre (température, pression). L'énergie libre doit être constante et le travail des forces internes doit être nul :

$$dG(T, P) = 0 \quad [3]$$

L'équilibre des alliages est dit « stable » lorsqu'il ne subit aucun changement spontané dans le temps. Cet état ne peut s'obtenir qu'à de très faibles vitesses de refroidissement ou de chauffage. D'ailleurs l'état d'équilibre réel est rarement obtenu. Dans la plupart des cas, les alliages se trouvent à l'état « métastable » (l'état proche de l'état stable) [3].

I.8.3 - Thermodynamique et diagrammes de phase des systèmes M_1/Si , M_2/Si et $M_1/M_2/Si$.

I.8.3.1- Le système binaire Ni-Si

Comme le montre la figure I.3, le diagramme de phase du système Ni-Si est assez complexe, il présente de nombreux composés riches en nickel, mais un seul siliciure riche en silicium ($NiSi_2$). Nous pouvons compter pas moins de onze phases pour le diagramme de Ni-Si, dont six sont stables à température ambiante (Ni_3Si , $Ni_{31}Si_{12}$, Ni_2Si , Ni_3Si_2 , $NiSi$ et $NiSi_2$) [7]. Cela augmente considérablement la complexité de la séquence de formation de phase et sa dépendance aux paramètres de procédé et aux variations de substrats (type de dopant et leur concentration, condition de nettoyage, type du substrat). Malgré la complexité du système NiSi, les études traditionnelles, menées sur l'interaction de films minces de Ni avec des substrats de Si ayant subi des recuits isothermes, ont uniquement révélé la formation séquentielle des phases Ni_2Si , $NiSi$ et $NiSi_2$, similaire au système Co-Si qui est moins complexe [47]. Le processus de formation est séquentiel : lorsque le nickel n'est plus disponible, une nouvelle phase apparaît à l'interface Ni_2Si/Si , c'est $NiSi$. Chaque molécule de

Ni_2Si donne deux molécules de NiSi , mais c'est le nickel qui possède la diffusivité la plus grande, le silicium ne diffusant quasiment pas. La représentation de la Figure I.4 résume la formation séquentielle du NiSi .

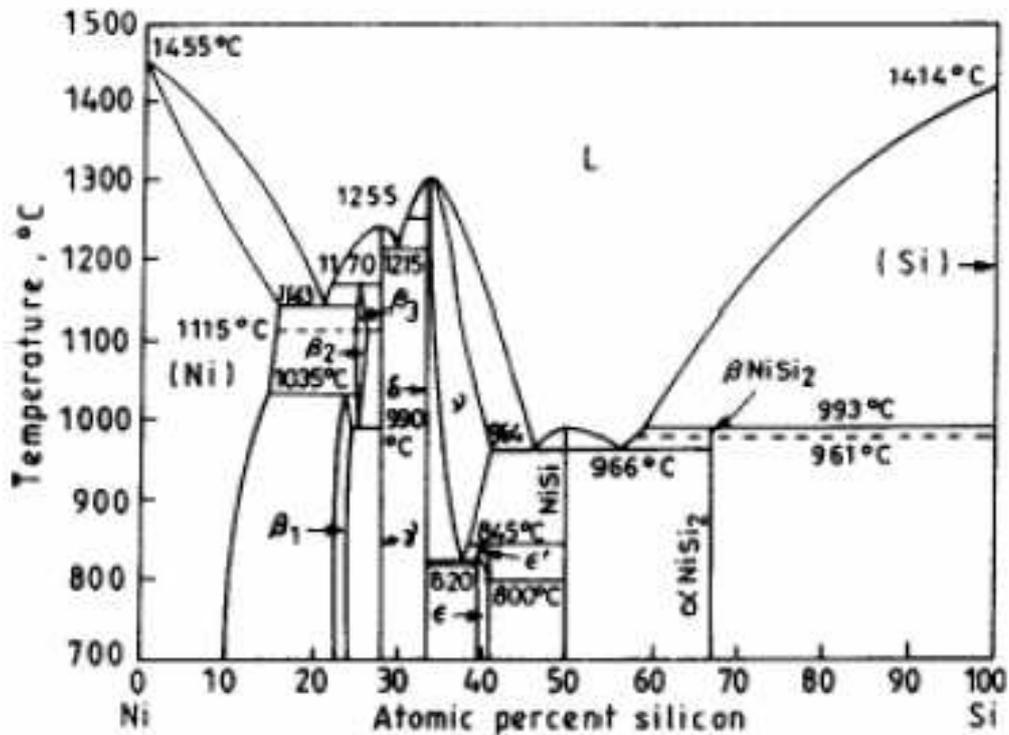


Figure I.3 : Diagramme de phase du système binaire Ni-Si [48]

P. Nash and A. Nash, 1991

Phase	Composition, wt% Si	Pearson symbol	Space group
(Ni)	0 to 8.2	<i>cF4</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>
β_1 (Ni_4Si)	12.4 to 13.4	<i>cP4</i>	<i>Pm$\bar{3}m$</i>
β_3 (Ni_3Si)	~13.4 to 14.1	<i>mC16</i>	...
β_2 (Ni_3Si)	~13.4 to 14.1	<i>mC16</i>	...
γ ($\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$)	15.6	<i>hP14</i>	...
θ (Ni_2Si)	19.4 to 25	<i>hP6</i>	...
δ (Ni_2Si)	19.3	<i>oP12</i>	...
ϵ (Ni_3Si_2)	23 to 25	<i>oP80</i>	...
NiSi	32.4	<i>oP8</i>	<i>Pnma</i>
βNiSi_2	48.9	?	...
αNiSi_2	48.9	<i>cF12</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>
(Si)	~100	<i>cF8</i>	<i>Fd$\bar{3}m$</i>

Tableau I.5 : Variation de la stœchiométrie dans les différentes phases du système Ni-Si [48].

La représentation de la Figure I.4 résume la formation séquentielle du NiSi.

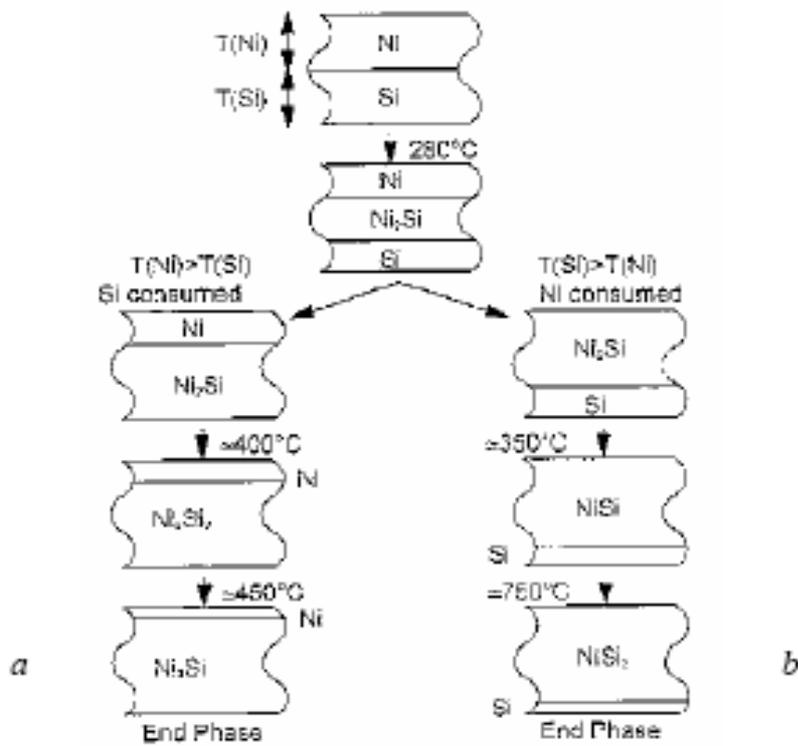


Figure I.4 : Représentation schématique de la séquence de la formation de phase (a) dans le cas où le silicium est en défaut (b) dans le cas où le silicium est en excès[49].

I.8.3.2 - Le système binaire Au-Ni

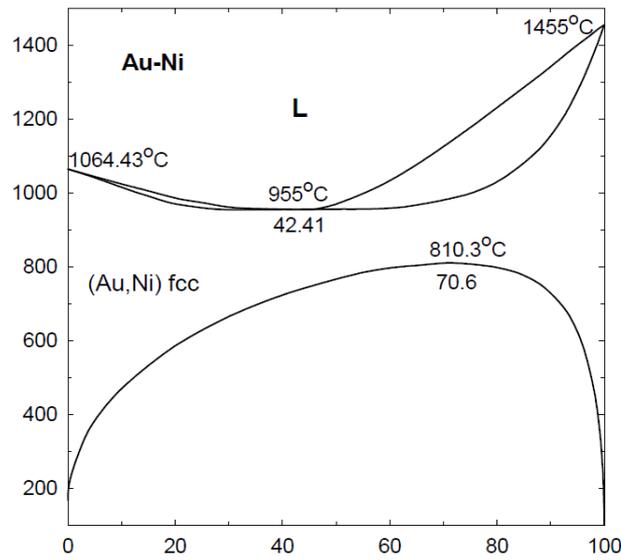


Figure I.5 : Diagramme de phase du système binaire Au-Ni.

8.3.3- Le système binaire Au-Si

Les phases à l'équilibre du système binaire Au-Si, sont :

- Le liquide
- La solution solide cubique à face centrée (Au) avec moins de 2% Si
- La solution solide diamant Si avec une solubilité d'Au négligeable.

On observe une transformation eutectique à 370°C pour 18.3atm% de Si ce qui indique une forte solubilité de silicium dans l'Or à l'état liquide (figure I.5).

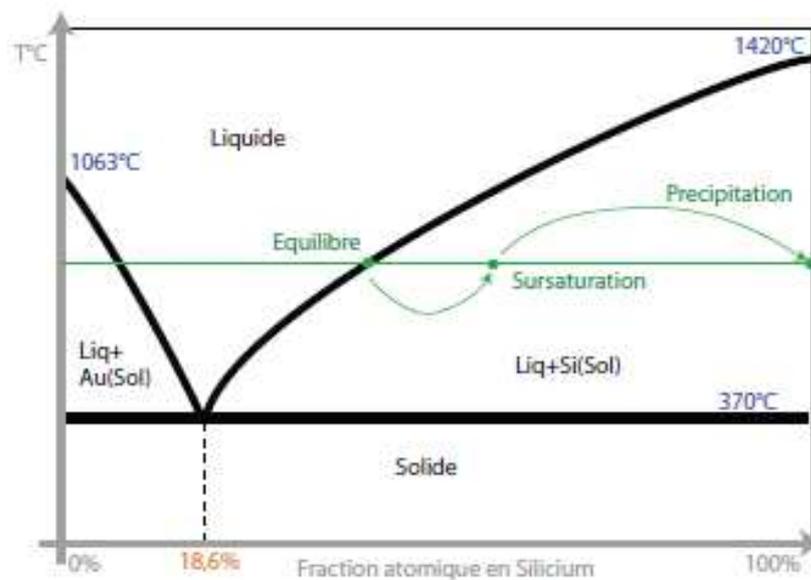


Figure I.6 : Diagramme de phase du système binaire Au-Si.

Chapitre II

Méthodes de Dépôt

et

Techniques de Caractérisation

II.1- Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons en premier lieu un rappel des méthodes de déposition par voie physique (PVD) et par voie chimique (CVD), notion du vide et types de pompes, ensuite nous décrivons le dispositif d'évaporation utilisé ainsi que les paramètres de dépôt. La caractérisation de propriétés physiques et électriques des couches minces exige la connaissance de la structure cristalline et de la composition chimique. Les principes de base des techniques utilisées, leur résolution et la précision de chaque technique sont rapportés.

II.2- Méthodes de dépôt des couches minces

Plusieurs techniques pour la réalisation de couches minces existent, l'évaporation thermique, l'ablation laser, la pulvérisation cathodique, le dépôt sol-gel, la CVD. Les principales méthodologies de fabrication utilisées par les fabricants de composants électroniques actifs ou passifs font appel à des procédures physiques de dépôt. Dans ce qui suit, nous allons exposer brièvement les principes de fonctionnement de techniques de déposition physique et chimique sous vide les plus couramment citées dans la littérature.

Le dépôt sous vide est une technique de fabrication de couches de dimension micro ou nanométrique d'un matériau recouvrant un autre support (métal, céramique, verre,...), appelé substrat. Ces couches minces ont pour but de modifier les propriétés mécaniques, électriques, optiques,... tout en conservant ses propriétés massives.

Aujourd'hui, le dépôt sous vide est une technologie utilisée dans des domaines aussi variés que l'optique ophtalmologique, l'optique de précision, la microélectronique, les semi-conducteurs, l'aéronautique, l'automobile, le spatial, le biomédical, la décoration, l'agro-alimentaire,... Cette technique fait appel à différents procédés dont le dépôt physique en phase vapeur et le dépôt chimique en phase vapeur.

II.2.1- Le dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Le dépôt physique en phase vapeur (ou **PVD** pour l'anglais physical vapor deposition) : est conduit sous basse pression (10^{-2} à 10^{-8} mbar). Il permet la réalisation sous vide de couches minces à partir d'un matériau massif. La production de la phase vapeur est assurée par deux mécanismes basés sur des phénomènes physiques : l'évaporation et la pulvérisation cathodique (sputtering).

II.2.1.1- Dépôt par évaporation thermique

Il existe plusieurs méthodes d'évaporation plus ou moins complexes dont la plus simple est l'évaporation par effet Joule. Dans ce cas, le matériau à déposer (la cible) est placé dans un creuset et chauffé jusqu'à évaporation. Le processus se fait sous un vide secondaire pour que les atomes évaporés ne subissent aucune collision. Le matériau ainsi évaporé va par la suite se déposer sur le substrat placé en vis-à-vis de la cible. Cette technique consiste à évaporer le matériau à déposer en le portant à une température suffisante. Dès que la température de liquéfaction est dépassée, il se trouve que la pression de vapeur du matériau est sensiblement supérieure à celle résiduelle dans l'enceinte. Alors des atomes du matériau s'échappent et se propagent en ligne droite jusqu'à ce qu'ils rencontrent un obstacle. Cette rencontre peut être le fait soit d'une surface solide (substrat, paroi de l'enceinte) soit d'un atome ou d'une molécule se déplaçant dans l'espace. Dans le cas de rencontre d'une surface, il y aura séjour de l'atome sur la surface avec échange d'énergie et si la surface est sensiblement plus froide que l'atome il y a condensation définitive. La rencontre d'une molécule résiduelle se traduit généralement

par une déviation de l'atome d'évaporant. Il apparaît donc qu'il est indispensable que la pression dans l'enceinte soit suffisamment faible pour que la probabilité de rencontre d'un atome résiduel soit quasi nulle. Cela est réalisé dans les systèmes courants dès que la pression est de l'ordre de 10^{-6} Torr car alors le libre parcours moyen d'un atome dans l'enceinte est statistiquement supérieur aux dimensions de celle-ci. Le principal point faible de cette technique est la nécessité d'utiliser une puissance suffisante pour mettre en vapeur les composés les plus réfractaires. De plus, l'énergie des particules arrachées à la source est relativement faible, ce qui entraîne une adhérence médiocre.

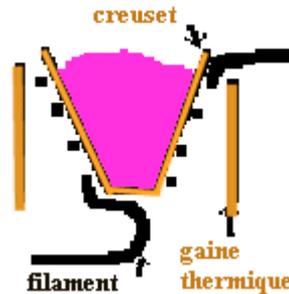


Figure II.1 : Creuset d'évaporation thermique

Le dépôt par évaporation s'effectue en trois phases, par condensation de la vapeur du matériau à déposer sur le substrat à recouvrir :

- mise sous vide de l'enceinte de dépôt (pression inférieure à 10^{-4} Torr) ;
- évaporation du matériau à l'aide d'un creuset porté à haute température ;
- condensation de la vapeur sur le substrat.

Les procédés de chauffe sont multiples, choisis en général en fonction de critères de qualité du résultat attendu: résistif, bombardement électronique, induction ou par un faisceau laser.

- chauffage par résistance (résistif) : évaporation par effet Joule;
- chauffage par faisceau d'électron : bombardement électronique(e-beam evaporation) ;
- Chauffage par faisceau laser : ce qu'on appelle évaporation par ablation laser;

A\ Evaporation par effet Joule

L'effet Joule est un effet de production de chaleur qui se produit lors du passage du courant électrique dans un conducteur présentant une résistance.

Il se manifeste par une augmentation de l'énergie thermique du conducteur et de sa température. L'effet porte le nom du physicien anglais James Prescott Joule qui l'étudia vers 1860. Ce type d'évaporation consiste à déposer le matériau désiré par évaporation par un filament, nacelle ou creuset, généralement fabriqué à base de métaux réfractaires (tungstène, tantale, molybdène ou en alumine) dans une chambre sous vide de l'ordre 10^{-6} à 10^{-7} torr [50, 51]. La nacelle est ensuite portée à haute température par effet Joule. Les grains fondent puis le métal s'évapore. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat mais aussi du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. Elle varie classiquement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute. Parmi les avantages de cette technique, on cite :

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

- Bon pouvoir de recouvrement.

Les inconvénients liés à cette technique sont :

- La contamination potentielle par la nacelle elle-même.
- L'impossibilité d'évaporer des métaux à haute température de fusion.
- La limite sur l'épaisseur de la couche déposée étant donnée la faible quantité de métal pouvant être déposée dans la nacelle.

La méthode simple d'évaporation par effet Joule à mettre en œuvre et permettant de grandes vitesses de dépôt, n'offre généralement pas aux couches, une très bonne adhérence et il existe des problèmes de stoechiométrie pour les matériaux déposés à partir de source multi-élément. Le problème réside dans la faible énergie des atomes évaporés lors de leur condensation sur le substrat [53]. Pour augmenter cette énergie et ainsi améliorer la qualité du dépôt, des techniques d'évaporation thermique assistée par faisceau d'ions (Ion Beam Assisted Deposition) ont été mises en place. La technique de dépôt reste donc l'évaporation de la cible à laquelle s'ajoute le bombardement par le faisceau d'ions énergétiques sur la couche mince en cours de croissance. Cet apport d'énergie facilite ainsi la formation de liaisons chimiques entre la couche et le substrat d'où une meilleure adhérence que lors d'une simple évaporation. Cela permet aussi d'obtenir des couches minces avec une microstructure moins colonnaire, améliorant ainsi les propriétés mécaniques, optiques et électriques.

B\ Evaporation par bombardement électronique

Cette technique consiste à porter un filament généralement en tungstène ou tantale chauffé à haute température émet des électrons qui sont accélérés par un champ électrique et focalisés par un champ magnétique. Ainsi l'énergie cinétique des électrons est convertie en énergie thermique pour évaporer le matériau [50,51]. Cette méthode est très utilisée pour les dépôts des métaux de transition et spécialement les métaux réfractaires parce qu'elle utilise une grande puissance de chauffage avec très haute efficacité de contrôle et un bon contrôle de vitesse [53].

L'avantage de cette technique est la pureté des couches déposées.

Les inconvénients principaux liés à cette technique sont :

- l'émission de rayons X pouvant endommager les surfaces des substrats.
- l'éjection de gouttelettes hors du creuset pouvant se déposer sur les substrats dans le cas où une trop forte puissance est utilisée.
- L'impossibilité de travailler à haute pression.
- La difficulté d'évaporer des matériaux composés tels que les oxydes et les nitrures.

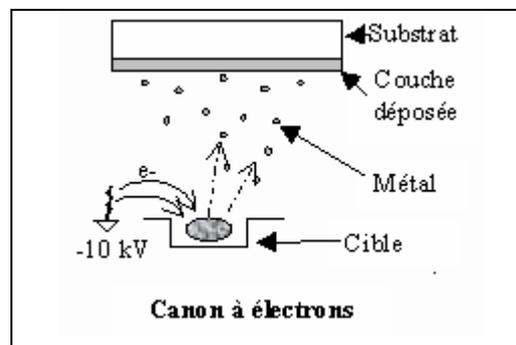


Figure II.2: Schéma de principe d'un système de chauffage par un faisceau d'électrons.

C\ Dépôt par ablation laser (Pulsed Laser Deposition- PLD)

La technique PLD est une autre technique d'évaporation sous vide, l'énergie étant apportée par l'impact d'un faisceau laser de puissance élevée, typiquement laser excimère ou laser YAG. La surface du matériau à évaporer est ainsi éjectée sous l'impact d'un faisceau laser, il se forme localement une "plume" de plasma et les particules éjectées hors équilibre thermodynamique viennent se condenser sur le substrat. Des lasers pulsés sont généralement utilisés pour obtenir les densités lumineuses nécessaires.

Le principe de base de la PLD est schématisé sur la figure ci-dessous. La technique consiste à focaliser un rayonnement laser intense à travers le hublot d'une enceinte à vide sur la surface d'une cible massive où le faisceau est partiellement absorbé. A partir d'une certaine densité de puissance fournie à la cible, une quantité significative de matière est arrachée de la cible sous la forme rappelle celle d'une plume. Le seuil de densité de puissance à partir duquel une plume se développe dépend du matériau cible, de sa morphologie mais aussi et surtout des caractéristiques de la source laser comme la longueur d'onde et la durée de l'impulsion. Ce seuil d'ablation est très généralement de l'ordre de 10 à 50 MW/cm² pour les lasers de type UV [54]. La croissance du film est obtenue impulsion après impulsion. Au cours du procédé de croissance, un gaz neutre ou réactif peut être introduit dans l'enceinte, qui peut affecter les espèces de la plume ou en surface du film en croissance. Le substrat peut également être chauffé durant la croissance pour apporter l'énergie supplémentaire aux espèces adsorbées et ainsi favoriser la cristallisation du film mince. Un des principaux avantages de l'ablation laser est de pouvoir transférer la stoechiométrie de la matière de la cible vers le substrat. Cela facilite le dépôt de matériaux multiéléments tels que par exemple les supraconducteurs à haute température critique Y1Ba2Cu3O_{7-x}. Cette méthode présente l'avantage de ne nécessiter aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte, ce qui est un avantage très significatif pour les dépôts effectués dans un environnement ultravide. Un des plus gros désavantages de l'ablation laser est la production de micro particules provoquées par les impacts trop brutaux sur la cible.

II.2.1.2- Dépôt par pulvérisation cathodique (sputtering)

Cette technique fonctionne suivant un procédé d'éjection de matériau à la surface d'un solide (cathode) par le bombardement de particules ionisées et énergétiques d'un gaz neutre (ions Ar⁺). Par simple choc élastique, les ions transfèrent une partie de leur énergie à un ou plusieurs atomes de la surface de la cible, rompent les liaisons et impriment une quantité de mouvement aux atomes arrachés qui se condensent ensuite sur le substrat (anode). L'arrachage des atomes de surface se produit lorsque l'énergie transférée dépasse l'énergie de liaison [56].

Ce processus s'effectue dans une chambre sous vide ; après pompage dans l'enceinte jusqu'à 10⁻⁴ -10⁻⁷ torr [5], on introduit un gaz généralement de l'argon, à la pression 10⁻³ à 10⁻¹ Torr [51]. Le plasma est créé par l'application d'une tension électrique sur la cible, variant entre 500 et 5000 volts [51]. Ce plasma apparaît sous forme d'un nuage luminescent localisé entre les deux électrodes (cible et substrat). Au même instant, un courant électrique s'établit entre l'anode et la cathode. Les électrons sont attirés par l'anode (substrat), et les ions positifs sont attirés par la cathode (cible) [57], d'où le nom de pulvérisation cathodique.

Les atomes superficiels de la cible sont expulsés de celle-ci sous l'effet de l'impact des ions positifs contenus dans le gaz luminescent, et sont ensuite déposés sur le substrat. Ce dernier se recouvre progressivement d'une couche du même matériau que celui de la cible.

Les avantages du dépôt par pulvérisation par rapport au dépôt par évaporation sont :

-Bonne uniformité d'épaisseur du matériau déposé sur les plaques en utilisant des cibles de surface importante.

-Composition des alliages mieux contrôlée que par évaporation.

-La surface des substrats peut être nettoyée sous vide avant dépôt.

Les inconvénients liés à ce type de dépôts sont principalement :

-Vitesse de dépôt faible pour certains matériaux comme le SiO₂ ou le Si.

-Certains matériaux comme les matériaux organiques ne supportent pas le bombardement ionique.

-Le niveau de vide est moindre dans les équipements de dépôt par pulvérisation que ceux de dépôt par évaporation. La possibilité d'insertion d'impuretés dans les couches déposées est donc plus importante avec la méthode de pulvérisation.

On distingue différents types de pulvérisation dont la diode DC, la radio fréquence et à magnétron....etc.

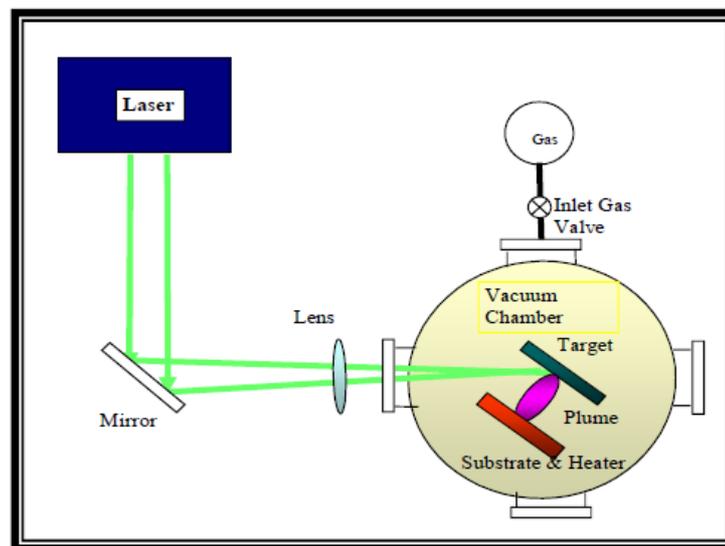


Figure II.3: Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé [55].

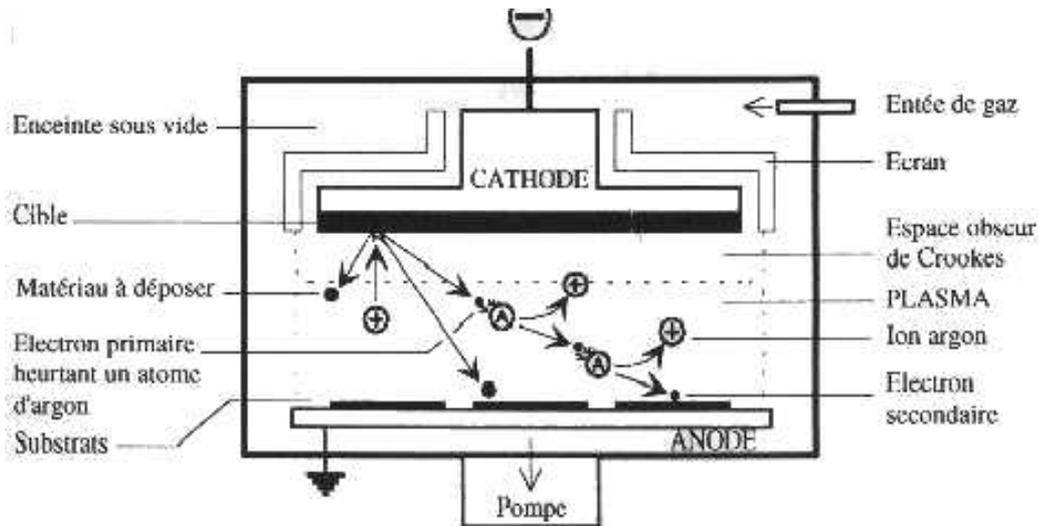


Figure II.4: Principe de pulvérisation cathodique

A\ Dépôt de couches métallique par pulvérisation (Direct Current sputtering)

Le principe de fonctionnement est celui d'un système de type diode. Ce système est constitué d'une chambre dans laquelle le vide est effectué et qui est ensuite remplie d'argon à basse pression. A l'intérieur de la chambre, il y a deux électrodes (l'anode chargée positivement et la cathode chargée négativement) entre lesquelles une différence de potentiel continu (DC) est appliquée, un électron libre résultant de l'ionisation d'un atome d'argon par une collision avec un autre atome est accéléré par le champ électrique. Une partie des collisions électron-atome sont inélastique, se traduisant par un transfert partiel d'énergie de l'électron à l'atome. Si l'énergie transférée est inférieure à l'énergie d'ionisation ($11.5 < E < 15.7\text{ev}$), un électron orbital sera excité sur un niveau d'énergie plus élevé pour 10^{-8} sec et retournera à son état d'origine en émettant un photon en lumière visible. Cette excitation est à l'origine du phénomène de luminescence. Si l'énergie transférée est supérieure à l'énergie d'ionisation ($E > 15.7\text{ev}$ pour de l'argon), un second électron libre est créé avec ion positif. Par la suite, les deux électrons libres vont être accélérés. Les conditions permettant une réaction en cascade sont dites conditions de claquage du gaz. La représentation de la tension de claquage U en fonction du produit pression par distance entre les électrodes ($p \times d$) montre un minimum U_{\min} (loi de Paschens). Autrement dit, pour une distance donnée par la courbe de Paschens pour le gaz considéré. La source d'électron maintenant de la charge est la cathode qui émet des électrons secondaires suite aux chocs par des ions. Les électrons émis sont accélérés vers l'anode.

Lorsqu'une surface solide est bombardée par des atomes, des ions ou des molécules, des nombreux phénomènes peuvent avoir lieu :

- Pour des énergies faible (énergie cinétique des particules $< 10\text{ev}$) la plupart des interactions sont essentiellement de la réflexion, adsorption des espèces bombardées, migrations de surface ou endommagements.
- Pour des énergies très importantes ($E > 10\text{ev}$), les particules incidentes sont plutôt implantées dans la cible. (C'est le mécanisme d'implantation ionique.)
- Pour des énergies entre 10ev et 10kev , une partie de l'énergie des ions incidents est transférée à la cible sous forme de chaleur et d'endommagement de la structure cristalline. L'autre partie de l'énergie provoque le délogement d'atomes et leur éjection en phase gazeuse.

Pour que la majorité des atomes se déposent sur le substrat, il faut que le substrat soit placé aussi près que possible de la cible, typiquement 5 à 10 cm. Les atomes pulvérisés arrivent et se condensent au substrat. La chaleur de condensation n'est pas la cause principale de l'échauffement du substrat. Cette technique est généralement utilisée pour les dépôts des couches minces conductrices ou semi-conductrices.

Le régime de fonctionnement d'un pulvérisateur en courant continu est donc finalement peu efficace. Les causes en sont :

- Vitesse de dépôt lente,
- Échauffement du substrat, bombardé par des particules énergétiques,
- Surface pratique de dépôt relativement faible.

L'intérêt de cette technique réside dans sa simplicité (pas de vide poussé), et la faculté de déposer pratiquement tous les métaux, y compris les métaux réfractaires.

B\ Dépôt de couches diélectriques par pulvérisation RF (Radio Frequency sputtering)

L'un des inconvénients du système « Diode DC » est qu'il ne peut être utilisé pour pulvériser des matériaux isolants. La décharge ne peut être maintenue avec une tension continue si la cathode est recouverte d'un isolant. En effet, un électron est extrait de la cathode chaque fois qu'un ion incident positif est neutralisé. Les électrons consommés ne sont pas remplacés et la surface de la cathode se charge alors progressivement positivement jusqu'à éteindre la décharge en 1 à 10 μ s. La technique consiste alors à appliquer une tension alternative entre les électrodes. Les procédés basés sur cette technique sont appelés « pulvérisation RF ». Mais pour qu'un tel procédé fonctionne, il faut que :

- Les électrons perdus par la surface isolante soient périodiquement régénérés. Cette condition est réalisée en régime établi, lorsque la charge positive accumulée à la surface de la cible lors de l'alternance négative est remplacée par des électrons incidents lors de l'alternance positive.

- la décharge soit continûment maintenue durant toute une période de la forme d'onde AC. Cette condition est vérifiée si la fréquence est supérieure à 1 MHz. Dans ce cas, une période est plus courte que le temps nécessaire pour charger l'isolant et éteindre la décharge (temps de 1 à 10 μ s). La plupart des plasmas sont générés à 13.56 MHz (fréquence réservée aux équipements industriels).

- Une configuration de champ électrique soit créée dans la chambre permettant aux ions d'énergie suffisante de bombarder et pulvériser l'isolant de la cible. Pour vérifier cette condition un champ électrique doit exister en face de la cible pour accélérer les ions avec une énergie suffisante pour pulvériser le matériau de la cible. Un tel champ électrique est produit dans les systèmes RF par un phénomène appelé « auto polarisant » ou « self-bias ».

- La pulvérisation dans la chambre soit limitée sur toutes les surfaces excepté la cible. Cette condition est remplie si la surface de la cible montée sur une électrode est petite devant la surface de l'autre électrode constituée de la chambre et du porte-substrats ayant un point commun avec la masse du générateur RF.

- La puissance RF soit accordée à la décharge pour optimiser la vitesse de dépôt.

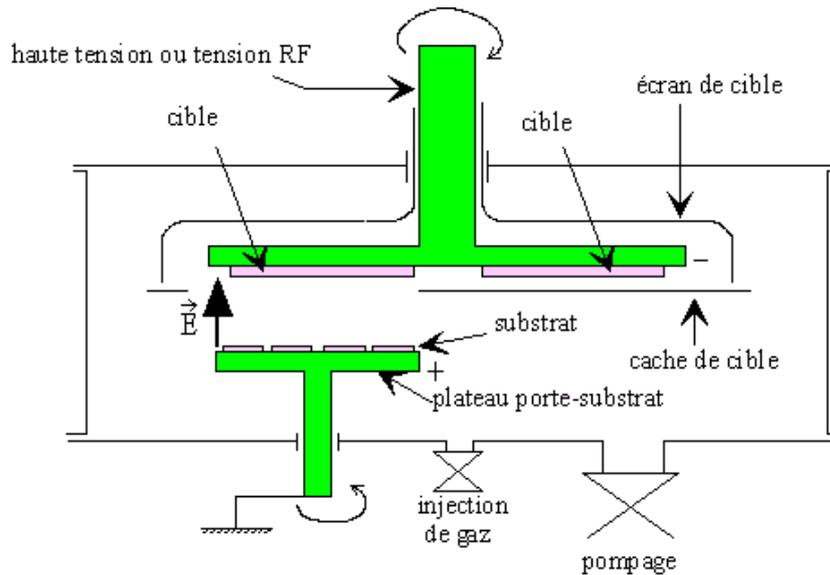


Figure II.5: Principe de la pulvérisation RF

C\ Pulvérisation à magnétron

Dans les deux cas de pulvérisation DC et RF, une grande partie des électrons secondaires émis par la cible ne causent pas d'ionisation d'atome d'argon. Ils finissent par être collectés par l'anode, les substrats, etc... En provoquant un échauffement non désiré. La limite basse de la pression du gaz de pulvérisation est imposée par cette nécessité pour le faisceau d'électrons éjectés de la cathode de provoquer suffisamment de collisions avec les atomes du gaz pour maintenir le plasma avant d'atteindre l'anode. Cette limite est typiquement de 3Pa.

La technique dite de pulvérisation par magnétron consiste à confiner les électrons dans un champ magnétique près de la surface de la cible. Cette technique permet de multiplier les densités de courant, typiquement de $1\text{mA}/\text{cm}^2$, par un facteur supérieur à 10. Le confinement des électrons est obtenu par la combinaison du champ électrique et d'un champ magnétique parallèle à la surface de la cible. La force de Lorentz induite provoque un mouvement cycloïdal pour les électrons qui s'éloignent et se rapprochent de la cible jusqu'à percuter un atome d'argon. Toutes les collisions ne vont pas générer une ionisation, mais la densité d'ions est fortement augmentée avec un magnétron. La trajectoire des ions Ar^+ est quasi rectiligne, étant donné que leur masse est grande devant celle d'un électron.

La limite basse de la pression est repoussée à 0.1Pa pour le système utilisant un magnétron. A cette pression, les particules pulvérisées conservent la plupart de leur énergie cinétique jusqu'au substrat. La qualité de la structure du film déposé et la vitesse de dépôt s'en trouvent alors améliorées. Finalement, la plus grande efficacité des électrons à produire des ions permet de diminuer la tension à 500V tout en maintenant le plasma à une densité donnée.

Ces techniques ne diffèrent donc que sur quelques points. En effet les industriels travailleront dans des conditions de pression plus extrême afin d'obtenir une plus grande pureté de la couche. Grâce à ce procédé, on a également la possibilité de pulvériser et donc de déposer différents types de matériaux : on peut déposer des isolants mais aussi des métaux.

Nous pouvons à présent comprendre pourquoi ce procédé est utilisé dans l'industrie de la micro-électronique ; Exemple : Photographie d'une décharge gazeuse magnétron conventionnelle pour le dépôt de films minces de titane. Le plasma d'argon émet une lumière caractéristique. Ce dernier est bien confiné par le champ magnétique créé par les aimants permanents placés sous la cible de pulvérisation (la cathode du système). C'est l'effet magnétron.

Parmi les avantages de cette technique :

- L'intérêt de cette technique est que la couche déposée est plutôt homogène (faiblement poreuse), ce qui influe directement sur la qualité des composants électroniques.
- Vitesse de rendement considérablement accrue avec une plus grande pureté due à une pression plus faible.
- Les collisions sont donc plus faibles.
- La diminution de la température, ce qui modifie moins les propriétés physico-chimiques des différents matériaux du Réacteur (Substrat et cible).

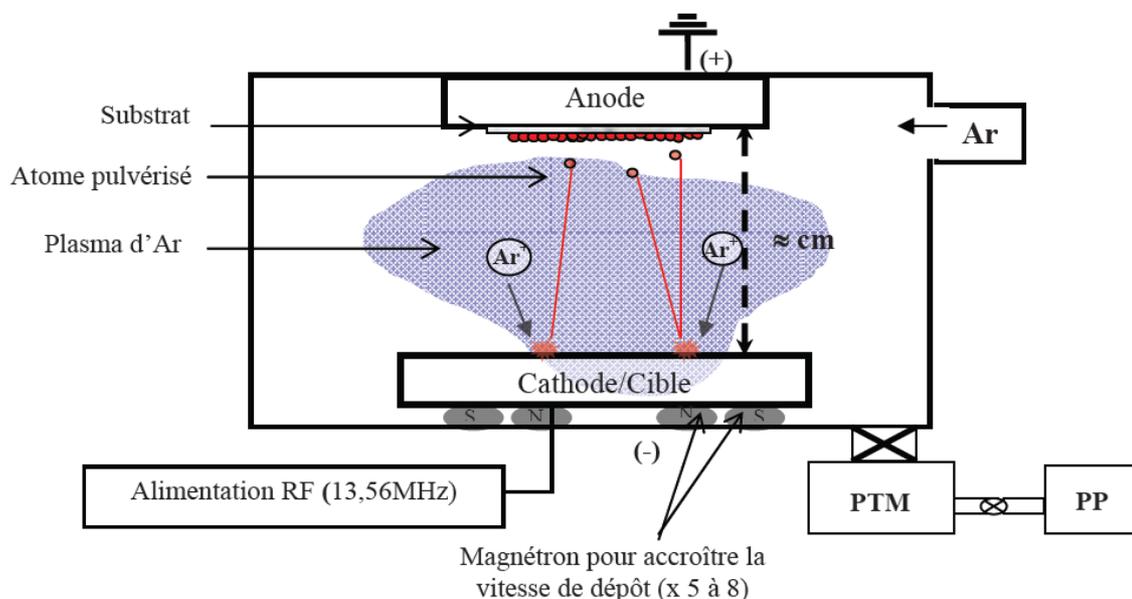


Figure II.6: Schéma d'un dispositif de pulvérisation cathodique RF, DC et magnétron

II.2.2- Dépôt de vapeur par voie chimique CVD

Contrairement aux différentes techniques de dépôt par PVD et à l'ablation laser, qui utilisent un (ou des) matériau(x) solide(s) pour réaliser des films minces, le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour Chemical Vapor Deposition) utilise des précurseurs gazeux. La première utilisation de ce procédé date de 1983 (dépôt de tungstène pour la réalisation de lampe à incandescence).

Le principe consiste à mettre en contact un composé volatil du matériau à déposer (précurseur) avec la surface à recouvrir, en présence ou non d'autre gaz. Il se produit alors une ou plusieurs réactions chimiques donnant au moins un produit solide au niveau du substrat. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur.

Le procédé de dépôt peut se résumer en 5 phrases :

- transport du (ou des) espèces réactives gazeuses vers le substrat;
- adsorption des réactifs sur la surface;
- réaction en phase adsorbée et croissance du film;
- désorption des produits secondaires volatils;
- transport et évacuation des produits gazeux.

Ce procédé est conduit sous pression atmosphérique dans des atmosphères gazeuses comprenant en général des vapeurs de composés chimiques du métal à déposer. Ce procédé nécessite l'application de hautes températures pour la décomposition gazeuse des réactifs (900-1 100°C), ce qui est un frein pour leur application.

On peut déposer à l'aide de cette technique des métaux, alliages, siliciures...et l'épaisseur des films obtenus par CVD peut aller de fractions de micron à plus d'un centimètre. Les dépôts obtenus adhèrent bien sur les substrats avec une bonne homogénéité en épaisseur. [52]

Les dépôts par la technique CVD sont utilisés dans l'industrie des semi-conducteurs comme la croissance des couches épitaxiales dopées de silicium sur des substrats monocristallin, la fabrication des diodes luminescentes et pour la fabrication des pièces massives telles que des creusets et des tubes en tungstène ; il existe plusieurs types de CVD, comme la CVD assistée par laser, la CVD thermique et la CVD assistée par plasma (PCVD) [51,57].

L'avantage de cette méthode est sa capacité de fabriquer matériaux en couches minces et sur divers substrat [58].

A\ La méthode sol gel

Le procédé sol gel, bien que connu depuis plus de 150 ans, n'a eu un essor important que depuis les deux dernières décennies. Avant d'aborder la chimie du procédé sol gel, il est nécessaire de rappeler quelques définitions.

- Un sol est une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide, la taille des particules solides, plus denses que liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation.
- Un gel est un réseau solide tridimensionnel interconnecté, expansé au travers d'un milieu liquide d'une manière stable. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdes, le gel est dit colloïdal. Si le réseau solide est constitué d'unités chimiques sub-colloïdales (macromolécules), le gel est appelé polymériques.

Ce procédé est généralement utilisé pour fabriquer par voie chimique, des couches minces d'oxyde métalliques ou des verres, par exemple l'ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain). On doit disposer d'une solution (SOL) en suspension stable à partir des précurseurs chimiques, qui peut être obtenue par un mélange de deux autres solutions stables. Le SOL est ensuite mélangé à un solvant pour constituer le GEL. Le substrat est placé sur le plateau d'une centrifugeuse, au fond d'une cuve contenant le « SOL + GEL ». Les SOLS évoluent au cours de l'étape de gélification et donne naissance à un réseau solide qui se forme sur le substrat. Le solvant est évacué par centrifugation. La manipulation peut être répétée plusieurs fois après séchage et recuit pour réaliser des multicouches [59].

L'attrait pour cette méthode est due aux divers avantages qu'elle présente :

- la pureté chimique des matériaux obtenus,
- La synthèse de poudres très fines,
- Des méthodes de mise en forme variées, dont l'élaboration de couches minces.

B\ L'électrodéposition

Cette méthode consiste à incorporer de fines particules solides de nature diverse dans une matrice métallique à électrodéposer. L'incorporation de particules dans la matrice métallique commence par le piégeage mécanique ou certain nombre de particules, finalement les particules chargées positivement sont attirées pour former un lien physique, suivi d'un phénomène d'adsorption qui fixe en permanence les particules à la surface de la cathode qui constitue le substrat [60].

II.3- Techniques du vide :

La maîtrise du vide est aujourd'hui essentielle dans presque toutes les technologies. Dans les laboratoires et les usines. Les techniques de vide ont pris une importance très rapidement croissante. Dans la plupart des cas, une couche mince va être déposée sur un substrat dans un environnement de vide poussé. Il existe deux grandes familles de moyen de production de vide: celle qui conduit au vide dit "classique" et celle qui génère un ultra-vide, encore appelé vide "propre". Dans chacune de ces techniques le vide poussé sera obtenu en deux étapes, une étape dite primaire qui exploitera un principe de pompage et conduira à des pressions réduites de l'ordre de 10^{-2} Pa et une étape secondaire utilisant des pompes nécessitant un pré-vidage pour fonctionner et amenant l'enceinte associée à de très basses pressions (10^{-5} Pa jusqu'à 10^{-10} Pa).

II.3.1- Notion du vide :

Le vide est le terme couramment utilisé pour désigner l'état d'un gaz raréfié ou l'ambiance correspondant à un état dont la pression est inférieure à celle de l'atmosphère.

On peut définir un vide comme étant un volume creux dont on a évacué les gaz. Ce terme de gaz doit tout d'abord être précis ; en fait, il existe en technique de vide :

- Des gaz non condensables (l'air sec).
- Des vapeurs condensables (la vapeur d'eau).

Le vide est mesuré en pascal ou plus couramment dans l'industrie en millibar ou en Torr.

$$1\text{Torr}=1.33\times 10^2 \text{ Pa.}$$

$$1\text{Pa}=7.5\times 10^{-3} \text{ Torr.}$$

II.3.2- Domaines du vide et types de pompes :

Le but d'une pompe à vide est d'extraire l'air ou un autre gaz contenu dans une enceinte afin d'en diminuer la pression. Les gaz à évacuer sont d'une part ceux présents au début de la mise sous vide (généralement à la pression atmosphérique) et d'autre part ceux émanant de phénomènes tels que le dégazage naturel des parois sous vide (voir de zones qui sont chauffées), des fuites éventuelles (réelles ou virtuelles), de la perméation des joints ou des parois ou d'introduction volontaire de gaz (procédés de fabrication ou de traitement, dans le domaine des semi-conducteurs par exemple), de l'évaporation de graisse. Le vide « parfait » n'existe pas, il s'agit en fait d'une très faible pression ; un vide considéré comme excellent (10^{-8} Pa) contient 2 millions de molécules par centimètre cube. On divise conventionnellement le domaine du vide en plusieurs intervalles de pression appelés : vide grossier (entre 10^5 et 10^2 Pa), vide moyen (de 10^2 à 10^{-1} Pa), vide poussé (de 10^{-1} à 10^{-5} Pa) et ultravide ($<10^{-5}$ Pa). A chacun correspondent des moyens de réalisation et des utilisations différentes. Le vide grossier est le domaine des pompes mécaniques (pompes à palettes, à piston tournant, dépresseur Roots) ; dans le vide moyen commence à intervenir l'effet des parois du récipient et le libre parcours moyen des

molécules. En effet, quand la pression est suffisamment basse, les molécules sont raréfiées au point de ne plus entrer en collision entre elles mais seulement avec les parois. Le vide poussé correspond au domaine des pompes à diffusion, dans lesquelles un fluide entraîne le gaz à pomper en lui communiquant une certaine quantité de mouvement. A l'ultravide, il y a moins de 10^6 particules par centimètre cube et il faut faire appel à des procédés ioniques (les molécules résiduelles sont mises en contact avec des substances très réactives) ou cryostatiques (les molécules sont condensées sur des surfaces portées à très basse température).

A\ Pompe primaire

Les pompes à vide mécaniques, également et souvent appelées pompes primaires sont des pompes fonctionnent par déplacement ou adsorption physique de gaz et de vapeur. Ce type de pompe permet d'atteindre une pression de 10^{-1} à 10^{-2} Torr.

Il existe de nombreux types de pompes primaires :

A.1- Pompe mécanique à palette

Une pompe à palettes est une pompe rotative dont le rotor est muni de plusieurs lames (les palettes) qui coulisent radialement et assurent le transfert du fluide à la pompe. Les palettes sont maintenues en contact avec le stator soit par des ressorts soit simplement avec la force centrifuge.

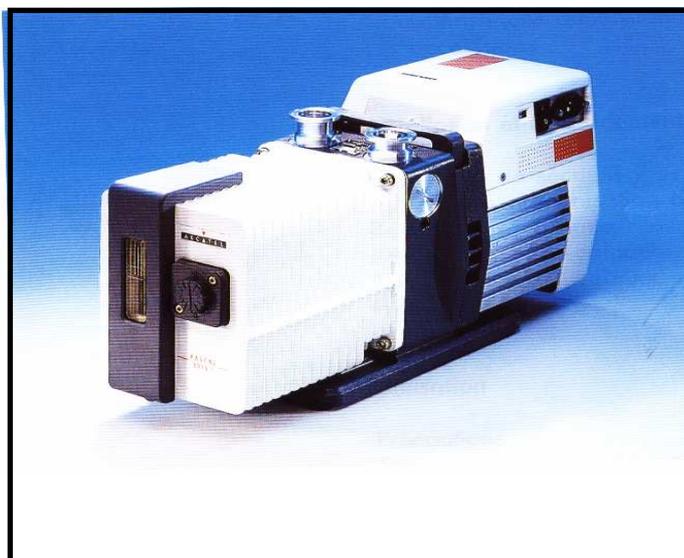


Figure II.7: Pompe à palette pascal 2015 SD

Principe de fonctionnement

Une pompe à palette est une pompe de transfert volumique. Un rotor d'acier excentré tourne tangentiellement à l'intérieur d'un stator. Les extrémités des deux palettes positionnées dans des fentes opposées du rotor sont pressées contre la surface interne du stator par des ressorts. La friction et l'usure sont minimisées par un film d'huile qui

lubrifie toutes les parties de la pompe et assure également l'étanchéité à l'échappement ou la sorti d'une vanne dont l'ouverture est commande par la pression débouche dans un réservoir d'huile. Lorsque le rotor tourne il aspire de l'air à partir de l'orifice d'entrée de la pompe. Le volume d'air aspiré, en provenance de sortie qui évacue vers l'atmosphère au travers de l'huile du réservoir.

B\ Pompes secondaires:

Pour améliorer le vide ainsi obtenu, il faut avoir recours à un autre principe. La pompe à diffusion d'huile est très employée comme pompe secondaire.

B.1- Les pompes à diffusion d'huile

Est une pompe de transfert cinétique à fluide motor. En 1915, GAEDE a remarqué qu'un jet de vapeur pouvait transporter des molécules gazeuses d'une zone ou règne un certain vide vers une zone ou règne un vide moins élevée : c'est l'origine de la construction de toute les pompes à fluides motor.

Le principe de toutes ces pompes est le même : un jet de fluide sous forme de vapeur condensable est éjecté d'une région ou règne une faible pression vers une région ou règne une pression plus élevée. Une pompe à diffusion d'huile permet d'obtenir un vide de l'ordre 10^{-9} Torr.

Principe de fonctionnement

Les pompes à diffusion sont principalement utilisées pour un vide secondaire poussé. Elles fonctionnent en portant à ébullition une huile minérale:

- L'huile se vaporise. Les vapeurs d'huile fixent les molécules
- Les vapeurs se condensent grâce à un refroidissement à l'eau. L'huile redescend vers la partie chaude
- L'huile se revaporise et relargue les molécules fixées, qui sont évacuées vers la pompe primaire. Aujourd'hui les pompes à diffusion sont souvent remplacées par des pompes turbo moléculaires.

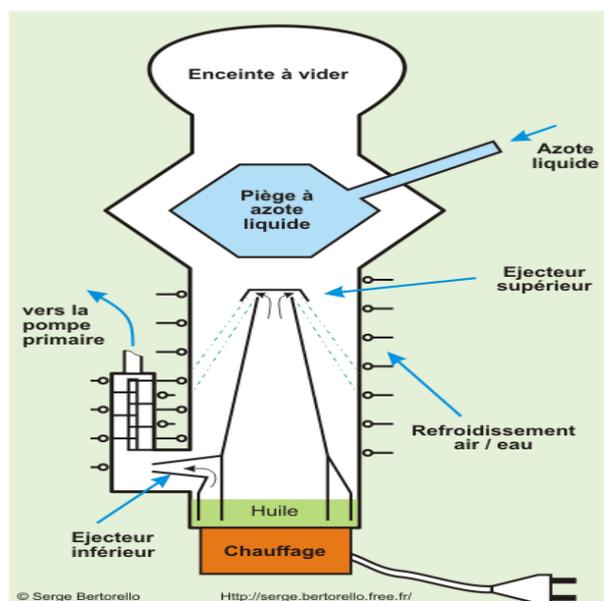


Figure II.8: principe de pompe de diffusion

B.2- La pompe turbo moléculaire :

Les pompes turbo moléculaire appelées aussi pompes a entainment moléculaire sont d'un principe très simple : Lorsqu'un gaz suffisamment raréfié se trouve entre deux surfaces assez rapprochées, l'une fixe et l'autre mobile, la surface mobile entraîne les molécules de gaz. L'efficacité de la pompe diminue lorsque la température s'élève.



Figure II.9: pompe turbo moléculaire

Principe de fonctionnement

La pompe turbo moléculaire est une "turbine moléculaire " qui comprimé les gaz par transfert de moment de pales tournant à grande vitesse à des molécules de gaz.

La vitesse de rotation de ces pompes varie de 25000 a 60000 t /nm selon les modèles.

La différence de vitesse entre les pales du rotor qui tournent très vite, et celles du stator qui sont fixes, assurent que les molécules de gaz seront transportes de l'orifice de pompage a l'orifice de refoulement (vers la pompe primaire).

Entre deux disques à ailettes tournant, se trouve un disque fixe à ailettes dont la fonction est de faire rebondir les molécules vers l'orifice de refoulement où elles seront pompées par une pompe primaire et évacuées vers l'atmosphère.

En 1958 BECKER a réalisé des pompes turbo moléculaires permettant d'obtenir (pour l'air) un vide secondaire de quelque 10^{-7} Torr. L'écartement entre les disques du stator et ceux du rotor sont l'ordre du mm.

II.3.3- Dispositif expérimental utilisé :(l'évaporateur MECA 2000)

Description de l'évaporateur MECA 2000

Le dispositif de l'évaporateur MEGA 2000 utilisé dans ce travail de recherche comprend:

- Une enceinte équipée pour l'évaporation.
- Un groupe de pompage.
- Un système d'excitation.
- Des instruments de mesure et de contrôle.

L'évaporateur avec ses différents accessoires, disponible au niveau du laboratoire ENMC (Physique) de L'Université Ferhat Abbas de Sétif, est montré sur la **figure II.11**.

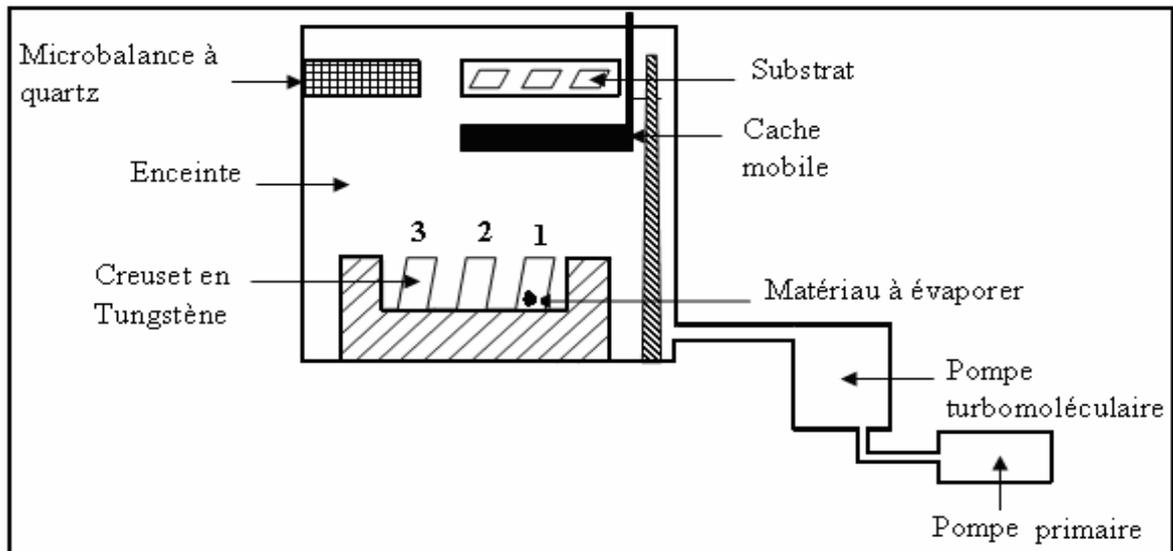


Figure II.10 : Schéma typique du système d'évaporation.

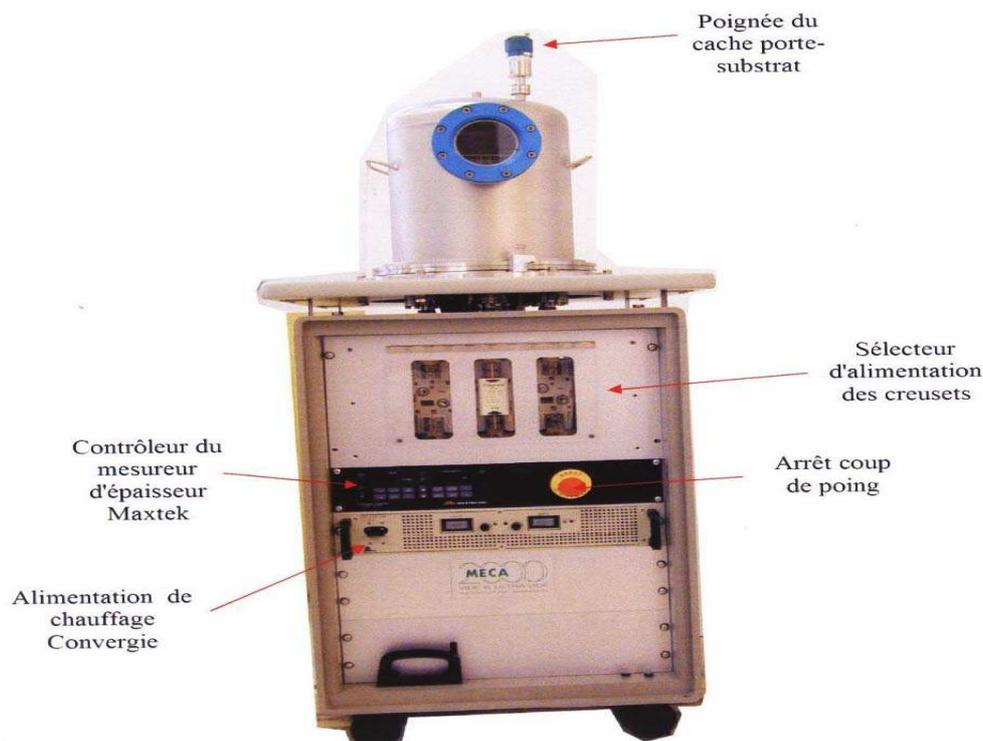


Figure II.11 : Le bâti de dépôt sous vide de marque ALCATEL, MECA-2000.

A) Enceinte de l'évaporateur

L'enceinte de l'évaporateur MECA 2000 est constituée d'une chambre cylindrique en acier, de 29 cm de diamètre interne, de 31 cm de diamètre externe et de 36 cm de hauteur. A l'intérieur de l'enceinte, on peut créer un vide inférieur à 3.10^{-7} mbar. On trouve à l'intérieur de l'enceinte:

- Un porte substrat en acier, démontable, monté sur une tige en acier.
- Trois électrodes en cuivre sont fixées au bas de l'enceinte. Les creusets sont fixés sur ces électrodes.

- Un cache mobile, qui est une tôle métallique, est placé entre le porte substrat et le creuset. Il est fixé à un bras mobile de l'extérieur. Ce cache est utilisé pour masquer le substrat lors du décapage ionique et lors de la préévaporation.
- Un autre cache monté sur le trou d'évacuation reliant l'enceinte au groupe de pompage pour éviter l'intrusion de corps étrangers dans ce dernier.
- Une microbalance à quartz de marque MAXTECH-TM 350-ASF140 qui permet de mesurer l'épaisseur des couches déposées et leurs vitesses d'évaporation, ceci après avoir injecté l'impédance acoustique et la densité du matériau que l'on désire à évaporer, sa densité et sa fréquence de résonance donnée par la relation

$$f_0 = N/d_q$$

N : constante donnée par la relation $N=1.6710 \text{ Hz mm}$.

d_q : épaisseur de quartz (mm) $e=0.33\text{mm}$.

La lecture de la vitesse d'évaporation et l'épaisseur de la couche déposée et la fréquence du pastis de quartz se fait directement sur le moniteur.

B\ Groupe de pompage

Le groupe de pompage est raccordé à la partie inférieure de l'enceinte. Il est constitué de :

- Une pompe primaire ALCATEL série PASCAL 2015 SD.
- Une pompe turbo moléculaire ALCATEL ATP 150 qui peut assurer un vide meilleur que 3.10^{-7} mbar.

C\ Mesure de la pression

La mesure de la pression se fait à l'aide d'un Manomètre constitué par:

- Une Jauge Pirani ACT 600 T pour la mesure de la pression primaire et secondaire.
- Un contrôleur ACS 1000 pour la mesure de la vitesse de rotation de la pompe turbo moléculaire. La vitesse de rotation de la pompe est fixée dans la gamme : 25076 – 25083 trs/mn.

II.4 - Elaboration des échantillons

Comme il a été souligné, nos échantillons ont été élaborés au niveau du laboratoire ENMC (Elaboration des nouveaux matériaux et caractérisation) à l'université F.Abbas de Sétif élaborés par évaporation sous vide, par effet Joule à l'aide d'un évaporateur de marque ALCATEL MECA 2000. Les substrats sont placés sur le port substrat à une distance de 22 cm au dessus des creusets en tungstène, qui porte le matériau que l'on désire à évaporer.

• Les matériaux utilisés

Les matériaux utilisés dans cette étude sont le Nickel pur 99,99% et l'or pur 99.99%. La structure du nickel et de l'or massifs sont comme suit :

- **Le Nickel :** Le Nickel est un élément chimique de symbole Ni et de numéro atomique 28, c'est un métal de transition de couleur blanche-argentée, très ductile et malléable. Sa structure cristalline est cubique à face centrée ($a = 3.62 \text{ \AA}$), sa température de fusion est de 1452°C et sa température d'ébullition est de 2732°C , à 20°C sa Résistivité électrique est de 6,9 ($\mu \text{ ohm.cm}$) et sa densité est de 8.9.
- **L'or :** L'Or est un élément chimique de symbole Au et de numéro atomique 79 c'est un métal de transition de couleur jaune brillante. L'or est métal noble, très

ductile et malléable avec une excellente résistance aux produits chimiques, il ne réagit ni avec l'air ni avec l'eau, ni avec la plupart des acides. Sa structure cristalline est cubique à face centrée ($a = 4.072 \text{ \AA}$), sa température de fusion est de $1064.4 \text{ }^\circ\text{C}$ et sa température d'ébullition est de $2808 \text{ }^\circ\text{C}$, à 20°C sa densité est de 19.3

- **Les substrats utilisés**

Les substrats sont sous forme des plaquettes de silicium commercialisés, de rayon 5cm polie sur une seule face, orientés de différentes orientations (100), (110) et (111) avec une épaisseur de $525\mu\text{m}$, qui portent les caractéristiques suivantes.

- ✓ Si (100) : de type n dopé (P) sa résistivité est de 1-10 Ωm .
- ✓ Si (110) : de type p dopé (B) sa résistivité est de 24-30 Ωm .
- ✓ Si (111) : de type n dopé (P) sa résistivité est de 1-3 Ωm .

II.4.I - Nettoyage de la chambre de travail et des substrats

Les processus de nettoyage jouent un rôle préalable sur la morphologie de surface et la précision des résultats obtenus. Ils sont conçus pour enlever les contaminations (les composants organiques, poussière et les débris de décapage du substrat de verre et de Si). Ces processus doivent être faits sans modifier la nature de la surface de sorte que le nettoyage d'une surface se fait par un solvant qui va dissoudre les contaminants sans attaquer la surface. Nos substrats sont des lames de verre ordinaire et aussi des plaquettes de silicium commercialisés, de rayons 5cm polies sur une seule face, d'orientation (111) avec une épaisseur de $525\mu\text{m}$. Le nettoyage des substrats de silicium se fait par une procédure purement chimique. On utilise les produits suivants : le méthanol, l'acide fluorhydrique, l'acétone et l'eau distillé. On passe par les étapes suivantes :

- On plonge les substrats de Si dans un bêcher plein de méthanol pendant 10 mn.
- On rince à l'eau distillée et on refait ce travail pour assurer un bon nettoyage.
- On les plonge une autre fois mais maintenant dans un bêcher d'acétone pour les dégraisser et les sécher.
- Finalement on les plonge dans un bêcher d'acide fluorhydrique durant 10 s pour le décapage de la couche d'oxyde natif SiO_2 .

Après le nettoyage on aborde l'étape d'élaboration des échantillons. Une bonne qualité des films nécessite un bon nettoyage de tout l'environnement du dépôt. Pour cela, l'enceinte et tout ce qu'elle contient (le porte –substrat, le cache, le creuset...) ont été nettoyés par le papier de laboratoire, puis nettoyage chimique à l'éthanol.

II.4.2- Recuit thermique de nos couches minces :

En métallurgie les traitements thermiques sont en général, des opérations de chauffage jusqu'à une certaine température, de maintien à cette température et suivies d'un refroidissement à une vitesse plus ou moins accélérée en vue de donner au métal des propriétés appropriées [61]. Le traitement thermique ne modifie pas la composition chimique, mais apporte des modifications du point de vue :

- 1-constitution.
- 2-structure (taille du grain).

3-Etat de contraintes.

La problématique posée dans le cas de notre étude est la stabilité des couches minces en fonction de la température. Dans le but d'étudier la stabilité de l'interface des systèmes Ni/Si et Ni/Au/Si en fonction de la température, nous avons fait subir des recuits à nos échantillons, aux températures de 200, 350, 400, 600, 750 et 800°C. pendant 45 minutes.

Le recuit thermique de nos échantillons a été effectué au niveau du laboratoire des surfaces et interfaces des matériaux solides (LSIMS) à l'université F. Abbas de Sétif, à l'aide d'un évaporateur de marque Edward dont le système de pompage (pompe à palette et pompe à diffusion de huile) assure un vide secondaire de 2.10^{-6} torr dans un tube de quartz, qui contient les échantillons que l'on veut traiter thermiquement sous vide. Ce tube est placé ensuite dans un four tubulaire (figure II.12).

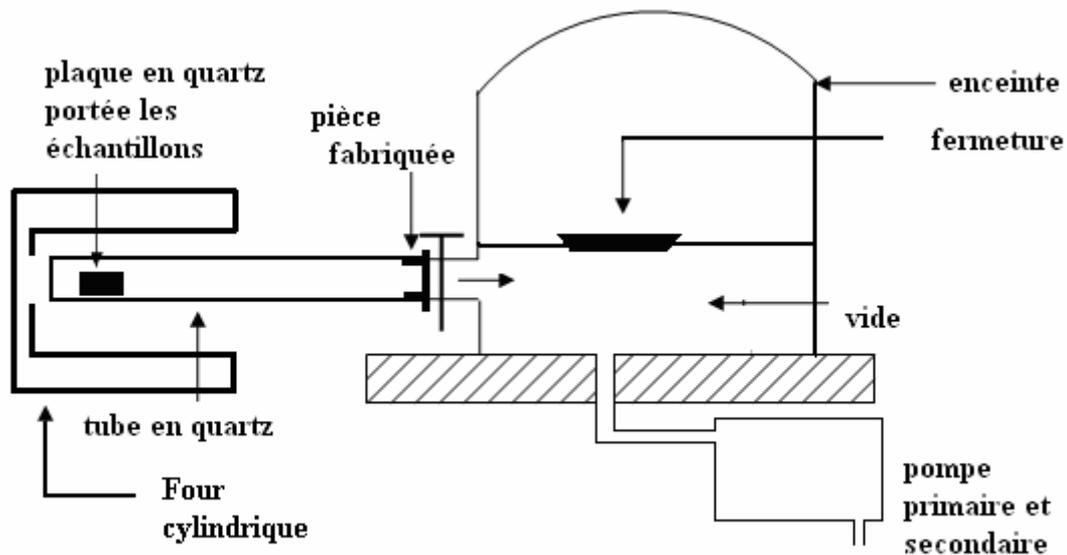


Figure II-12 : Système de recuit sous vide

II.5- Techniques de caractérisation utilisées

La caractérisation des couches minces a été entreprise par différents moyens complémentaires.

La structure des films a été étudiée par diffraction des rayons X (DRX). La technique permet d'identifier les phases cristallines en présence ainsi que la texture. Les épaisseurs des couches minces et leur concentration ont été déterminées par la technique d'analyse Spectroscopie par Rétrodiffusion de Rutherford (RBS : Rutherford Backscattering Spectrometry). La variation de la résistivité en fonction de la température de recuit a été mesurée par la méthode des quatre pointes.

II.5.1- Diffraction des rayons X :

II.5.1.1- Introduction

La diffraction des rayons X est la plus ancienne et la puissante méthode d'analyse de la structure des matériaux, avec une profondeur de pénétration supérieure de 10 μm et une résolution en profondeur de 200 \AA [62]. Les rayons X sont des radiations électromagnétiques avec des énergies de photons dans l'intervalle 100 eV- 100 KeV [63]. Dans les applications de la diffraction X, seules les courtes longueurs d'onde (rayons X durs) de quelques angströms à 0.1 angströms (1 KeV – 100 KeV) sont utilisées. Du fait que la longueur d'onde des rayons X est comparable à la dimension atomique, et qu'ils peuvent pénétrer profondément dans la matière, alors on les utilise pour fournir des informations sur la structure cristalline, particulièrement la taille et l'orientation des cristallites [64]. Dans une expérience de diffraction de rayons X, l'échantillon peut être un solide monocristallin, polycristallin ou bien encore une poudre.

II.5.1.2- Principe de la technique

La méthode la plus simple d'obtention d'un faisceau intense de rayons X est de bombarder dans le vide une anticathode métallique par un faisceau d'électrons accélérés par une tension continue de quelques dizaines de kilovolt. Le rendement énergétique en rayonnement X est de l'ordre de 0.5 à 2% (lié à la probabilité de l'interaction favorable électron – matière) ; la plus grande partie de l'énergie du faisceau d'électrons incidents est transformée aux ions métalliques sous forme de vibrations thermiques, ce qui exige un refroidissement important de l'anticathode [65]. Si l'énergie des électrons est suffisante pour exciter les niveaux de cœur (K, L, M...) des atomes de l'anticathode, leur désexcitation produit l'émission de photons X. Les cibles les plus communes utilisées dans les tubes à rayons X sont en cuivre et en molybdène, émettant des énergies d'onde d'environ 8.04 \AA et 17.44 \AA [66], ce qui correspond à des longueurs d'onde d'environ 1.54 \AA et 0.71 \AA respectivement. Les raies caractéristiques les plus intenses sont les raies K_α qui correspondent aux transitions des couches L vers les couches K.

Les photons X diffractés par les plans du matériau sont détectés par le détecteur, lorsque l'échantillon tourne d'un angle θ , le détecteur tourne à son tour d'un angle 2θ et ne collecte que les rayons diffractés par les plans cristallins (hkl) sous un angle θ vérifiant la loi de Bragg [67] :

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

Afin de ne laisser que les raies K_α moyenne, le diffractomètre est muni d'un filtre monochromateur en nickel. Un équipement électronique permet la conversion signal spectre. Après amplification et intégration, on obtient un diagramme $I(2\theta)$ formé des pics correspondants aux raies de réflexion (hkl). La position des pics est donnée par l'angle 2θ alors que leur aire mesurée au dessus du fond continu est proportionnelle à l'intensité I_{hkl} . La diffraction des rayons X présente l'avantage d'être non destructive et de ne pas nécessiter une préparation spéciale des échantillons.

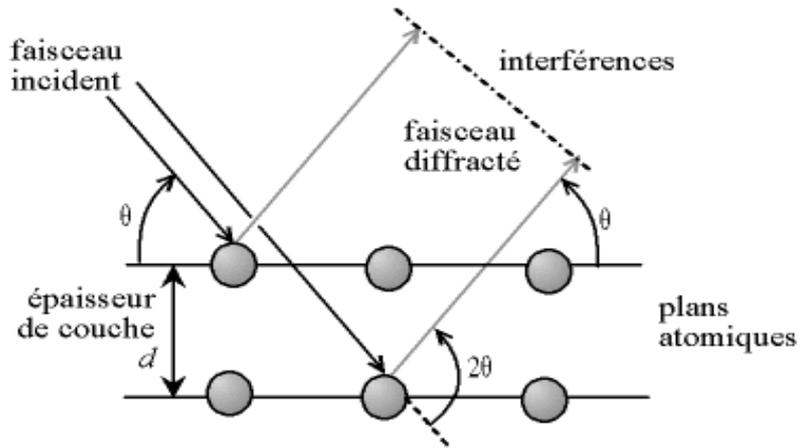


Figure II.13 : Illustration de la diffraction des rayons X (relation de Bragg).

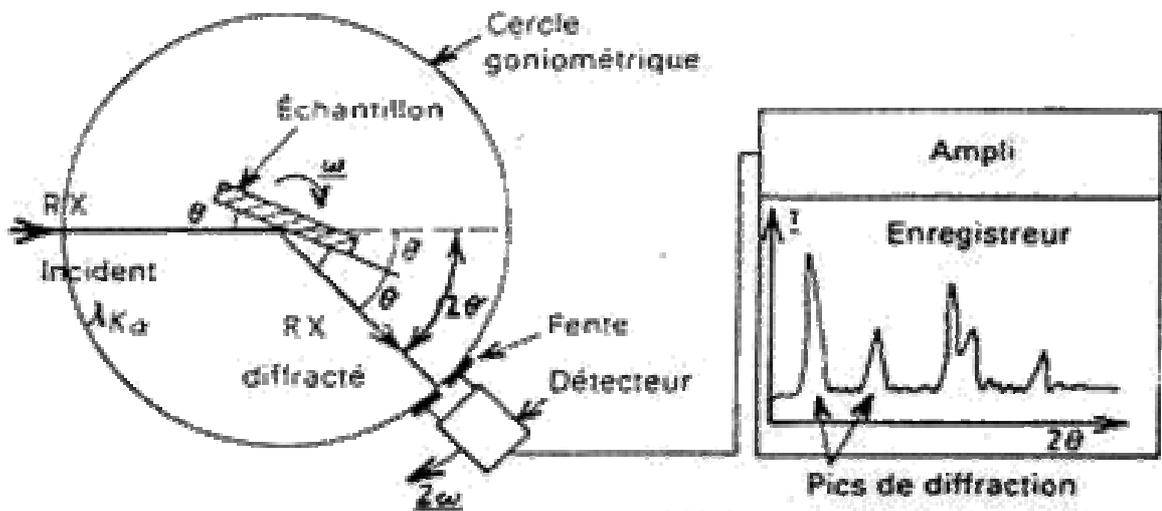


Figure II.14: Schéma typique du dispositif de la diffraction des rayons X (Bragg Brentano)

II.5.1.3- Les principales activités du service de diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X en mode θ - 2θ est une méthode qui permet de donner de précieuses informations :

- L'indexation des plans (hkl) qui donne la direction selon laquelle les atomes sont empilés.
- L'identification de la composition des couches simples et la stœchiométrie des couches composées.
- La microstructure des couches formées (polycristalline, monocristalline, amorphe).
- Déduction des paramètres de la maille dans laquelle cristallise la couche analysée.
- La structure cristallographique.
- La détermination de contraintes résiduelles.
- La détermination de la taille des grains « d » des couches formées à partir de la largeur à mi-hauteur de la raie principale selon la formule [68] :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta} \quad (II.2).$$

Où λ est la longueur d'onde des rayons X,

D: diamètre du cristallite, le long du vecteur de diffusion (perpendiculaire à la couche pour la géométrie Thêta/2Theta utilisée),

θ : position du pic,

0.9 : constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites (généralement proche de 1). Cette formule montre que l'élargissement dû à l'effet de taille dépend de l'angle de diffraction.

$\Delta(2\theta)$: la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale en radian.

Cette relation est applicable pour dimensions cristallines comprise entre 5 et 120 nm.

II.5.1.4 - Méthodes de dépouillement des spectres DRX (Indexation des pics de diffraction)

Les spectres enregistrés sont dépouillés à l'aide des fiches ASTM. A partir des spectres $I(2\theta)$ expérimentaux obtenus sur le matériau étudié :

- Réparer les angles $2\theta_{\text{exp}}$ des pics diffractés.
- Comparaison des $2\theta_{\text{exp}}$ avec les $2\theta_{\text{ASTM}}$.
- En supposant que l'élément identifié cristallise dans la structure de prédilection, on identifie les orientations dominantes (hkl) des plans atomiques en comparant la position des raies expérimentales avec celles des fiches (ASTM).

II.5.1.5- Les montages du diffractomètre

Dans le cas générale, l'appareil possède un goniomètre « à deux cercles », c'est - à - dire ne permettant de faire varier que deux angles : l'angle d'incidence γ des rayons X sur l'échantillon et l'angle de déviation 2θ . Ceci peut être réalisé par deux montages, dits « θ - 2θ » (thêta -deux thêtas) et « θ - θ » (thêta- thêta). Dans les deux cas, le détecteur est mobile, c'est sa position qui détermine la déviation 2θ ; la différence est dans la détermination de l'incidence γ :

- Montage θ - 2θ : le tube à rayons X est fixe, le porte-échantillon est motorisé ; le tube étant la partie la plus lourde, ce montage est le plus simple d'un point de vue mécanique; son nom vient du fait qu'en géométrie Bragg-Brentano, l'angle que parcourt la porte-échantillon par rapport à la déviation 0 vaut $\frac{1}{2}2\theta = \theta$ tandis que le détecteur parcourt un angle 2θ .
- Montage θ - θ (thêta-thêta) : le porte-échantillon est fixe, le tube est mobile ; l'avantage de ce montage est que le porte-échantillon reste horizontal, ce qui empêche la poudre de s'écouler et facilite le montage d'un dispositif autour du porte-échantillon ; son nom vient du fait qu'en géométrie Bragg-Brentano, l'angle que parcourt le tube et le détecteur par rapport à la déviation 0 vaut θ .

Les diffractomètres de ce type sont les plus versatiles, on peut en effet faire varier la géométrie et faire :

- Des mesures en bercement (rocking curves) : l'angle de déviation reste fixe, seul change l'angle d'incidence ;
 - sur un appareil θ - 2θ , le détecteur est fixe et le porte-échantillon bouge ;
 - sur un appareil θ - θ , le tube et le détecteur bougent ensemble ;
- de type Debye-Scherrer : le porte-échantillon est un fin tube de verre (un capillaire), et l'angle d'incidence est fixe, seul varie la position du détecteur (balayage en 2θ , ou 2θ scan).

Géométrie Bragg-Brentano

La géométrie de Bragg- Brentano consiste à avoir une focalisation approchée des rayons X (parfois appelée « parafofocalisation », en anglais parafofocussing).

L'idée est d'éclairer l'échantillon avec un faisceau divergent, ce qui permet d'avoir plus d'intensité qu'avec un faisceau fin. Ce faisant, on introduit une erreur angulaire, les rayons X ne frappant pas l'échantillon avec le même angle. Ce défaut est corrigé de deux manières :

- d'une part en travaillant avec des échantillons polycristallins (pulvérulents ou massifs) isotropes, c'est-à-dire sans orientation cristalline préférentielle ;
- d'autre part en s'assurant que le détecteur est toujours symétrique au tube par rapport à l'échantillon, c'est-à-dire en fixant $\gamma = \frac{1}{2}2\theta$; ainsi, la géométrie du cercle fait que les rayons qui convergent vers le détecteur ont presque tous subit la même déviation.

Les diffractomètres de poudre peuvent s'utiliser avec une autre géométrie que la géométrie de Bragg- Brentano.

Incidence rasante

Les mesures en incidence rasante se font à l'incidence γ fixe, et en faisant varier 2θ . On fait en général des mesures pour plusieurs valeurs de γ . Pour éviter que des rayons X passant par-dessus l'échantillon et frappent directement le détecteur aux faibles angles, on utilise un faisceau fin et on peut placer un « couteau » (écran métallique) au dessus de l'échantillon.

II.5.2- Rétrodiffusion des particules alpha (Rutherford backscattering RBS)

II.5.2.1- Introduction

L'analyse par faisceau d'ions est un terme générique qui reprend toutes les méthodes d'analyse qui sont basées sur les interactions aux niveaux nucléaires et atomiques d'un faisceau de particules chargées avec un échantillon cible. Une émission secondaire de rayonnements caractéristiques des éléments constitutifs de l'échantillon peut se produire.

Une analyse spectroscopique de ce rayonnement secondaire peut permettre d'obtenir divers informations sur le matériau cible telles que :

-La composition élémentaire et la détermination des concentrations en surface ou en profondeur.

-La détermination de la nature, la position, l'épaisseur ou le gradient de concentration de plusieurs couches d'éléments ou de composés.

Une de ces méthodes est la RBS (de l'acronyme anglais Rutherford Backscattering Spectrometry), elle est une méthode d'analyse de surface de matériau car la profondeur de pénétration des particules incidentes est égale à $2\mu\text{m}$ environ, [69].

Elle permet dans notre étude de mesurer les épaisseurs et d'étudier l'interdiffusion du métal (Ni, Fe) et du substrat (Si) en fonction de la température et le temps de recuit thermique, ainsi la cinétique de formation des siliciures. Soulignons que l'épaisseur d'une couche mince est un facteur important dans l'étude des propriétés physiques des couches minces.

II.5.2.2- Principe de la technique

La RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) est l'une des techniques les plus utilisées pour les analyses quantitatives de la composition des régions proches de la surface de la couche mince ou des solides [70]. Elle consiste à placer l'échantillon (la

cible) dans un faisceau monoénergétique de particules chargées (ions de H, He, Li...). Ces particules pénètrent dans le champ coulombien des noyaux contenus dans la cible de telle sorte qu'une partie des ions sont élastiquement diffusés par les atomes de la surface. Le reste des ions qui ont échappé à ce processus pénètrent dans la cible tout en perdant de leur énergie primaire, dans des processus d'excitation et d'ionisation [71], pour être enfin rétrodiffusés à différentes profondeurs [72].

Les particules ainsi diffusées sont collectées par un détecteur approprié et traitées par un système d'acquisition de données qui traduit les informations sous forme spectrale ou numérique. Ce qui permet d'obtenir le spectre d'énergies rétrodiffusées, dans lequel on trouve les informations sur la nature des divers éléments présents dans l'échantillon, ainsi que leurs distributions en profondeurs. Ce spectre est un profil gaussien, résultant de certaines influences telles que le straggling et la résolution du détecteur (FWHM).

L'énergie des particules rétrodiffusées à un angle donné dépend principalement de deux phénomènes :

- La perte d'énergie des particules lors de leur passage dans l'échantillon (aussi bien à l'aller qu'au retour) qui dépend du pouvoir d'arrêt.
- La perte d'énergie des particules lors de la collision elle-même qui dépend principalement de la masse de l'atome cible et de celle du projectile. Notons ci-dessous les différentes grandeurs fondamentales de la RBS ainsi que les équations que les régissent.

II.5.2.2.1- Facteurs cinématiques

L'une des plus importantes caractéristiques de la RBS est le pouvoir de séparer les masses atomiques des éléments présents dans la cible en fonction de leur masse atomique. En effet la diffusion élastique des particules cause des changements des énergies. Ce changement d'énergie est lié au transfert d'une quantité d'énergie des particules chargées aux noyaux des atomes de la cible [73].

Soit une particule de masse M_1 , de vitesse v_0 et d'énergie E_0 , et une autre particule de masse M_2 considérée au repos. L'interaction peut être décrite comme une collision élastique entre les deux corps. L'énergie de la particule incidente doit être supérieure à l'énergie de liaison de l'atome cible. A l'aide des principes de conservation de l'impulsion et de l'énergie cinétique, on peut écrire la relation suivante [74] :

$$\frac{1}{2} M_1 v_0^2 = \frac{1}{2} M_1 v_1^2 + \frac{1}{2} M_2 v_2^2 \quad (\text{II.3}).$$

La figure (I.18.a et b) montre un schéma représentatif d'un choc élastique entre les deux particules de masse M_1 et d'énergie E_0 et l'atome de la cible de masse M_2 avant et après le choc ; v_1 est la vitesse de particule de masse M_1 après la collision, θ et φ les angles formés par les directions des particules M_1 et M_2 respectivement après la collision avec la direction de particule M_1 avant la collision.

Si $M_1 \leq M_2$ on peut définir le *facteur cinématique* K qui est égal au rapport de l'énergie des particules chargées avant et après la collision. Le facteur K est relié aux masses du projectile et des atomes de matériau à analyser, et à l'angle de diffusion θ par la relation suivante [75] :

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{M_2 \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (\text{II.4}).$$

et
$$E_1 = KE_0 \quad (\text{II.5}).$$

Ces équations expliquent comment, par la mesure de l'angle θ et l'énergie E_1 des particules rétrodiffusées, et avec la connaissance des caractérisations M_1 et l'énergie E_0 des particules chargées du faisceau incident, on peut identifier la masse M_2 des atomes composant la cible.

L'énergie E_1 dépend également de la profondeur à laquelle s'est produite la rétrodiffusion, car l'énergie incidente E_0 des ions diminue à mesure qu'ils pénètrent dans le matériau. Si la surface du matériau à analyser est composée de deux éléments A et B de masse M_1 et M_2 respectivement, l'analyse de l'énergie des particules rétrodiffusées montre sur les spectres RBS deux pics correspondant aux énergies E_{rA} et E_{rB} (Figure.1.18). Notons que plus la différence de masse augmente entre les deux atomes de cible A et B, plus les deux pics de spectre RBS sont bien séparés.

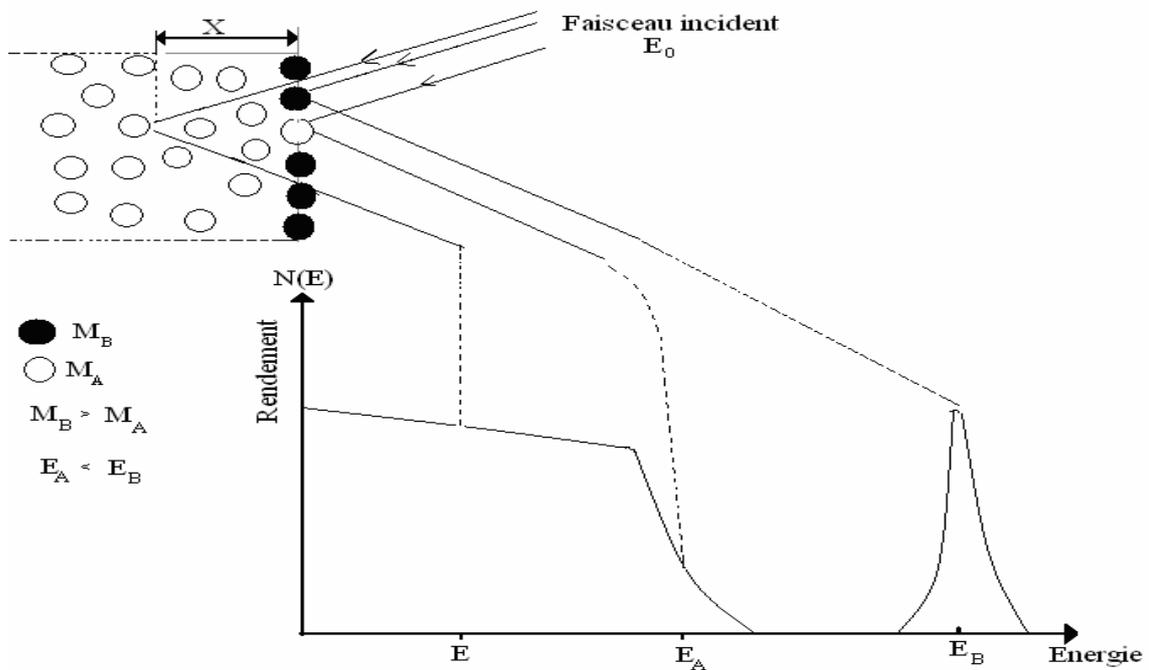


Figure II.15 : Principe des bases de l'analyse RBS. (M_A et M_B les masses des atomes de la cible, E_A et E_B les énergies rétrodiffusées par les atomes A et B en surface, E l'énergie rétrodiffusée par un atome A à une profondeur X , $N(E)$ le nombre de coups).

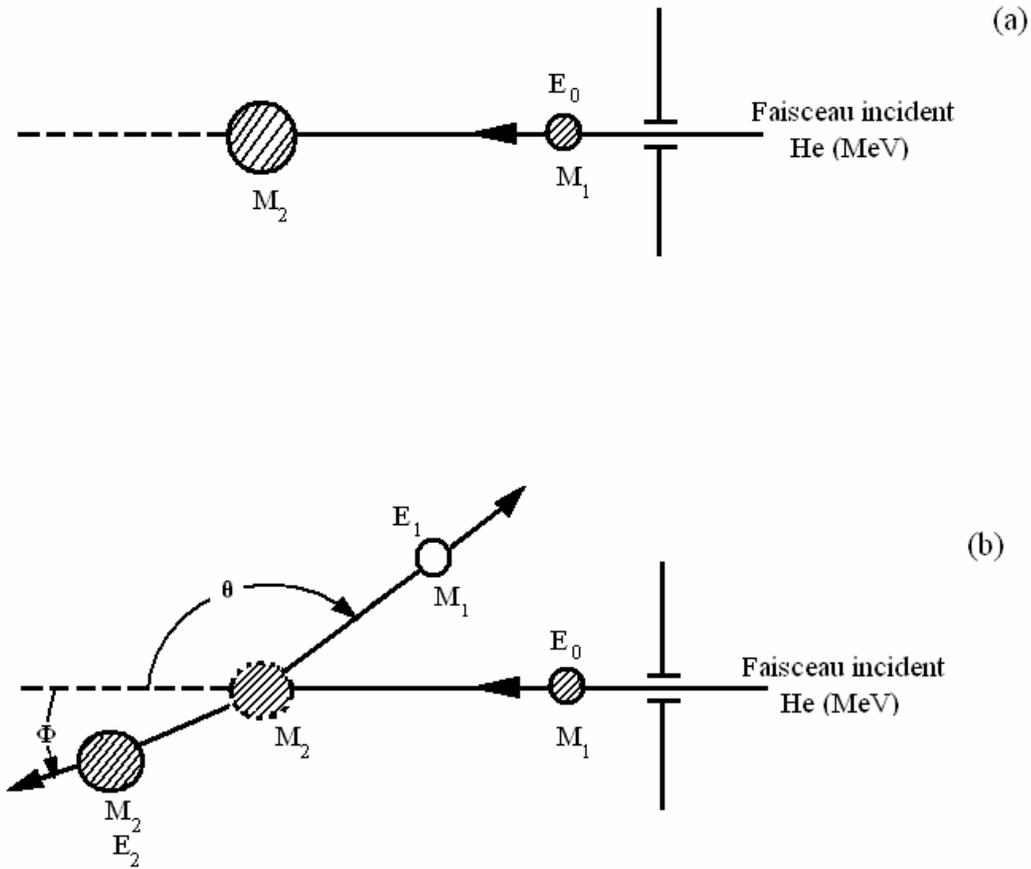


Figure II.16 : Schéma représentatif d'un choc élastique entre un projectile de masse M_1 et un atome de la cible de masse M_2 , (a) Avant le choc, (b) Après le choc.

II.5.2.2.2- Pouvoir d'arrêt

Quand un faisceau de particules chargées de quelques Mev pénètre dans la cible, il prend 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 [73]. Le pouvoir d'arrêt ou la section efficace d'arrêt exprime une perte d'énergie par unité de surface, il est donné par la relation suivante [75] :

$$\varepsilon(E) = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \tag{II.6.}$$

N : la densité atomique de la cible constituée d'atomes de masse M

$$(N_{Ni} = 9.13.10^{22} \text{at.cm}^{-3})$$

II.5.2.2.3- Perte d'énergies

Les ions légers tels que l'hélium perdent leurs énergies par la collision non élastique avec les électrons liés des atomes de cible. On considère que les particules perdent leurs énergies durant le chemin d'aller et de retour. La perte d'énergie est donnée par la relation suivante [75] :

$$\Delta E = KE_0 - E = X \left[K\varepsilon(E_0) + \frac{1}{\cos^2\theta} \varepsilon(E_1) \right] \tag{II.7.}$$

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.

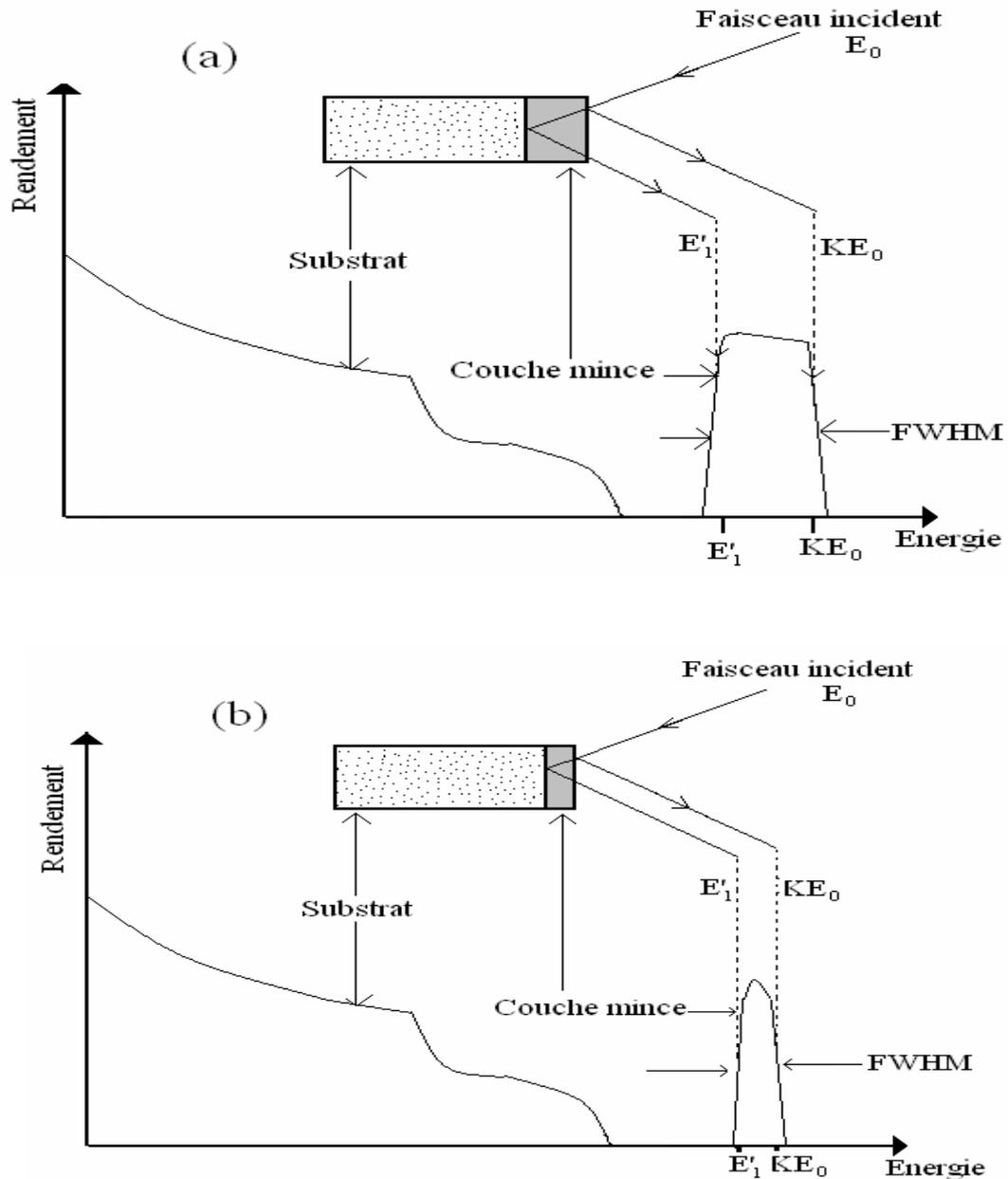


Figure II.17 : Schémas représentatif d'un spectre RBS avec la variation de FWHM en fonction de l'épaisseur de la couche.

La relation (I.7) démontre que la perte d'énergie augmente si la profondeur de pénétration des particules chargées augmente. Notons la profondeur maximale déterminée avec la technique RBS est définie comme la profondeur pour laquelle les particules rétro-diffusées possèdent une énergie nulle.

II.5.2.2.4- La section efficace différentielle

La théorie de la technique RBS est basée sur plusieurs paramètres : les angles θ et φ , les masses M_1 et M_2 ainsi que les nombres atomiques Z_1 et Z_2 . A partir de ces paramètres on peut déterminer la section efficace différentielle. Elle représente la probabilité de diffusion sous les angles θ et φ dans l'angle solide $d\Omega$ d'une particule de flux unité par un seul centre de diffusion [74]. Elle est donnée par la relation suivante [76] :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left\{ \left[1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \sin \theta \right)^2 \right]^{1/2} + \cos \theta \right\}^2}{\left[1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \sin \theta \right)^2 \right]^{1/2}} \quad (\text{II.8}).$$

- Z_1 et Z_2 sont les charges du projectile et de l'atome de la cible respectivement.
- E est l'énergie du projectile lors de l'événement de la diffusion.

Cette relation tient en compte des interactions purement coulombienne et montre clairement les facteurs importants de σ :

- La dépendance en Z_1^2 : σ sera d'autant plus grand que le projectile est de Z élevé.
- La dépendance en Z_2^2 : implique que le rendement est d'autant plus important que la cible est lourde. Donc les atomes de Z important ont logiquement une meilleure probabilité de diffuser les particules incidentes.
- La dépendance en E_0^{-2} : implique que le rendement augmente quand on utilise des faisceaux de plus faible énergie.

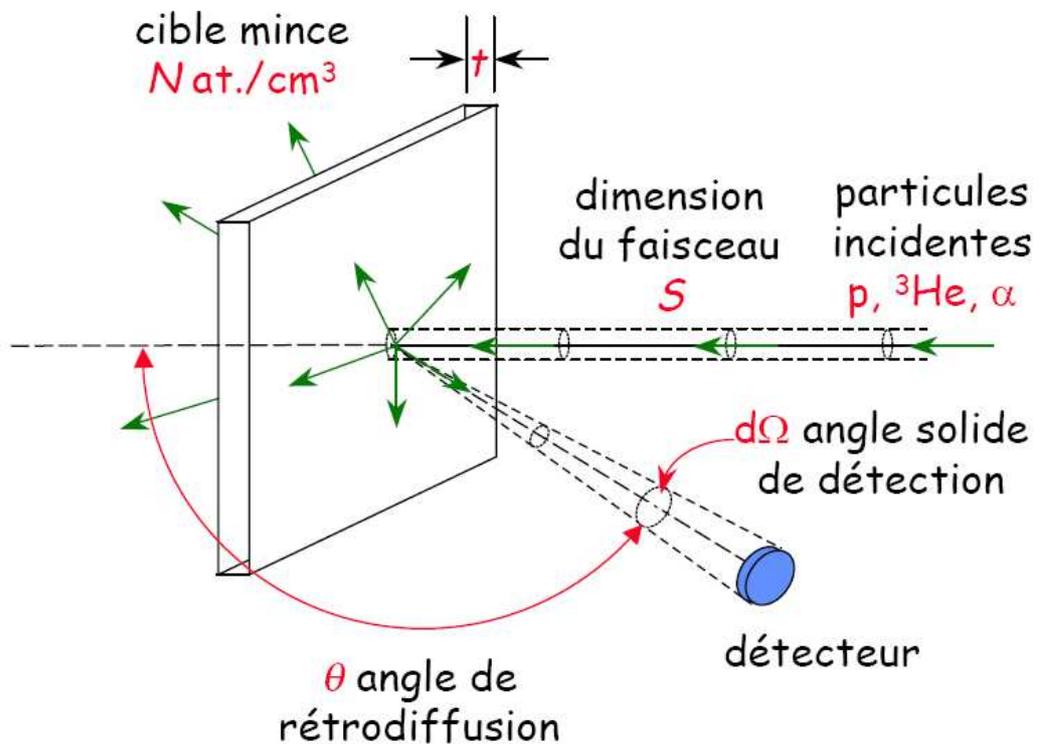


Figure II.18 : schéma typique illustre la position du faisceau incident et le détecteur [77].

II.5.2.2.5- Dispositif expérimental

Le dispositif de la technique RBS est constitué d'une source d'ions, d'un accélérateur de particules, de deux chambres d'analyses et du système d'acquisition et de traitement des données, (figure. II.19).

Une source d'ions donne un faisceau de particules chargées ${}^4\text{He}^{++}$, qui passe par un accélérateur de particules de type Van de Graaff (figure. II.20). Une chambre d'analyse de forme cylindrique, dans laquelle on peut réaliser un vide secondaire de 10^{-6} mbar. Elle est constituée d'un porte échantillon fixé sur un goniomètre qui est placé perpendiculairement à la face inférieure de la chambre d'analyse. Ce goniomètre peut effectuer des rotations et des translations des échantillons. Le porte échantillon comporte sept (7) positions pour fixer les échantillons différents dans les mêmes conditions opératoires. Le système d'acquisition et de traitement des données est constitué d'un détecteur en silicium qui permet de détecter les particules rétro-diffusées avec une résolution de 15 Kev, d'un préamplificateur et d'un analyseur multi-canal.

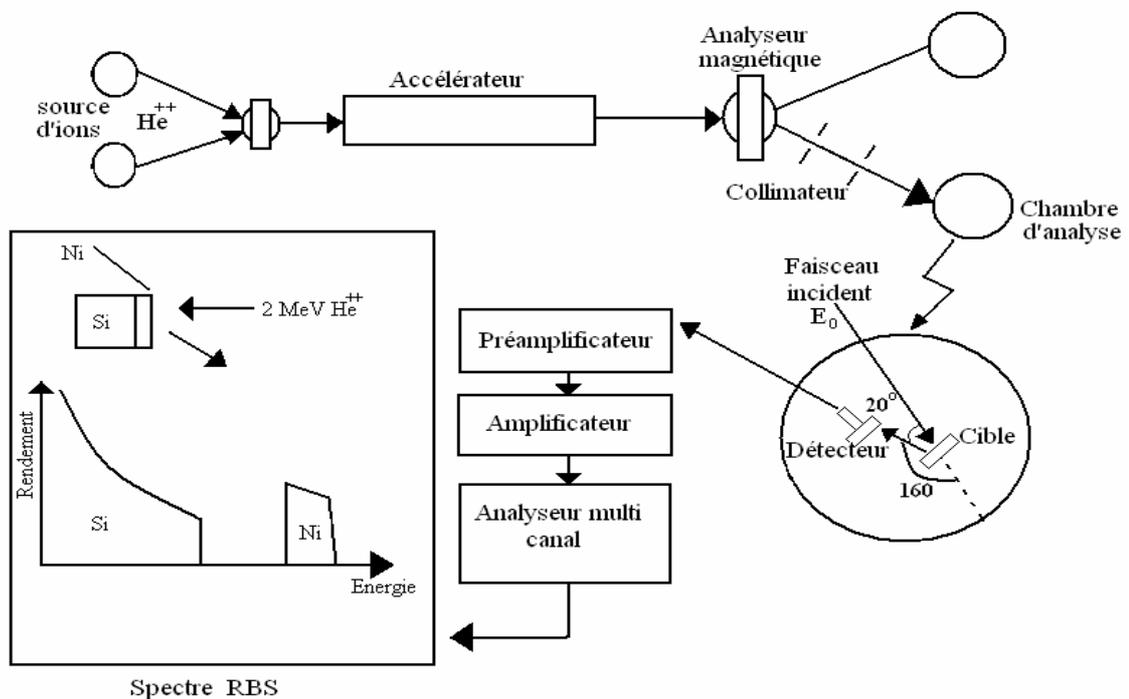


Figure II.19 : Dispositif expérimental de l'appareillage de la technique RBS.

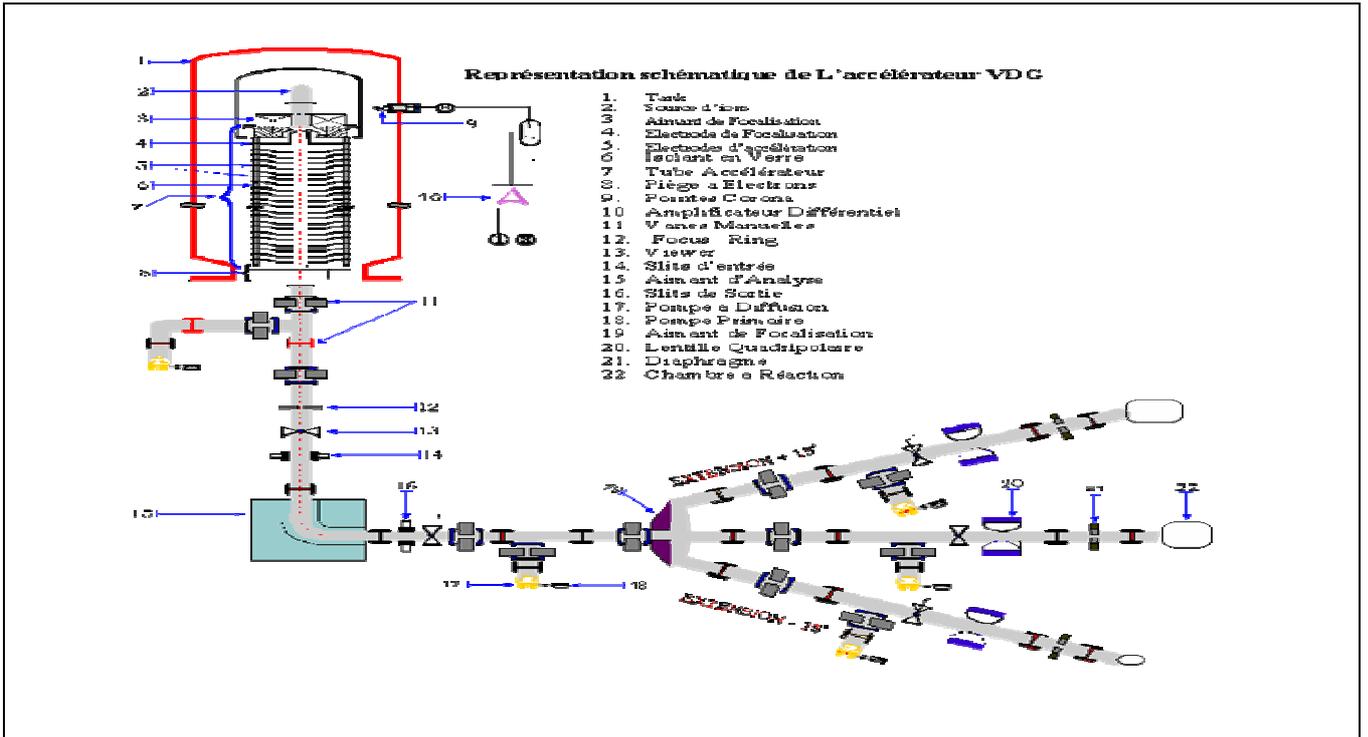


Figure II.20 : Représentation schématique de l'accélérateur VDC

II.5.2.3- Application de la RBS aux couches minces

II.5.2.3.1- Identification des éléments constituant une couche

La correspondance directe entre le facteur cinématique K et la masse de la cible offre à la RBS la capacité d'identification des éléments. En mesurant les énergies des projectiles rétrodiffusés sur les atomes de la surface de l'élément étudié, le facteur cinématique expérimental K_M peut être déterminé pour identifier la nature de la cible M : [78]

$$K_M = \frac{E_r}{E_0} = \left[\frac{m \cos \theta + (M^2 - m^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}{m + M} \right]^2 \quad (\text{II.9}).$$

Ce facteur cinématique est déterminé à partir de loi de la conservation de l'énergie totale et de la quantité de mouvement.

La séparation en masse de deux éléments cibles A et B n'est possible que si :

$$|M_B - M_A| > \frac{\Delta E_d}{E_0} \frac{(M_A + M_B)^3}{4m(M_A - M_B)} \quad (\text{II.10}).$$

Il y a une plus grande séparation entre les énergies des particules rétrodiffusées sur les éléments légers que sur les éléments lourds, parce qu'une plus grande quantité d'énergie est transférée de la particule incidente à un atome cible léger. Alors que pour un atome cible lourd, moins d'énergie est transférée à l'atome cible et l'énergie de la particule rétrodiffusée est très proche de l'énergie de la particule incidente. Ceci veut dire que la RBS est plus utile pour distinguer entre deux éléments légers qu'elle ne l'est pour des éléments lourds. La RBS a une bonne résolution en masse pour les éléments légers, alors qu'elle est pauvre pour les éléments lourds.

II.5.2.3.2- Mesure de l'épaisseur d'une couche

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

Rappelons que le but d'utiliser cette technique est de mesurer les épaisseurs de nos couches. A partir des spectres RBS, on fait déduire l'épaisseur de la couche, en évaluant la largeur à mi-hauteur FWHM du pic de matériau dont on veut mesurer l'épaisseur. FWHM est donnée par [76] :

FWHM : *Full Width at Half Maximum* est la largeur à mi-hauteur du pic ; elle est donnée en fonction de l'énergie des projectiles rétrodiffusées (la figure. II.21)

ε : pouvoir d'arrêt du matériau considéré.

N : la concentration atomique du matériau considéré.

KE_0 : l'énergie rétrodiffusée à la surface.

E_1 : l'énergie des projectiles chargés rétrodiffusés en profondeur d'épaisseur « t » avec E_1 inférieure à E_0 , $E_1 = KE_0$.

La largeur à mi-hauteur varie avec l'épaisseur de la couche. La figure (I.17.a et b) montre une relation de proportionnalité entre l'épaisseur de la couche et la largeur à mi-hauteur.

Notons que pour une énergie de 2 MeV des ions de He (hélium), la résolution en profondeur de la RBS est de 10 à 30 nm pour un détecteur de Si de surface avec une énergie 15 à 18 KeV [32]. En général la résolution en profondeur de RBS est de l'ordre de 20 à 30 nm, mais peut être aussi inférieure de 2 ou 3 nm, mais l'utilisation des protons, plutôt que l'hélium, comme particules incidentes peut augmenter l'ordre de grandeur de la profondeur [35].

II.5.2.3.3- Détermination de la composition de la couche

La composition d'une couche uniforme ou d'un alliage peut être déterminé à partir de la hauteur des signaux rétrodiffusés, c'est-à-dire pour une couche mince constituée d'un seul élément A, la hauteur du spectre est : H_A , par contre si les signaux correspondant à l'élément A et un autre B dans un composé A_xB_y chevauchant, alors le signal résultant aura une hauteur spectral donne par :

$$H_{A_xB_y} = H_A + H_B \quad (\text{II.11}).$$

Il est aussi possible de calculer la concentration d'un élément A dans une couche A_xB_y en comparant la hauteur du signal de A pour A_xB_y à celui de B dans la même couche, mais seulement après avoir approximé le rapport des différent pouvoir d'arrêt à l'unité, ainsi, avec une erreur de 10%.

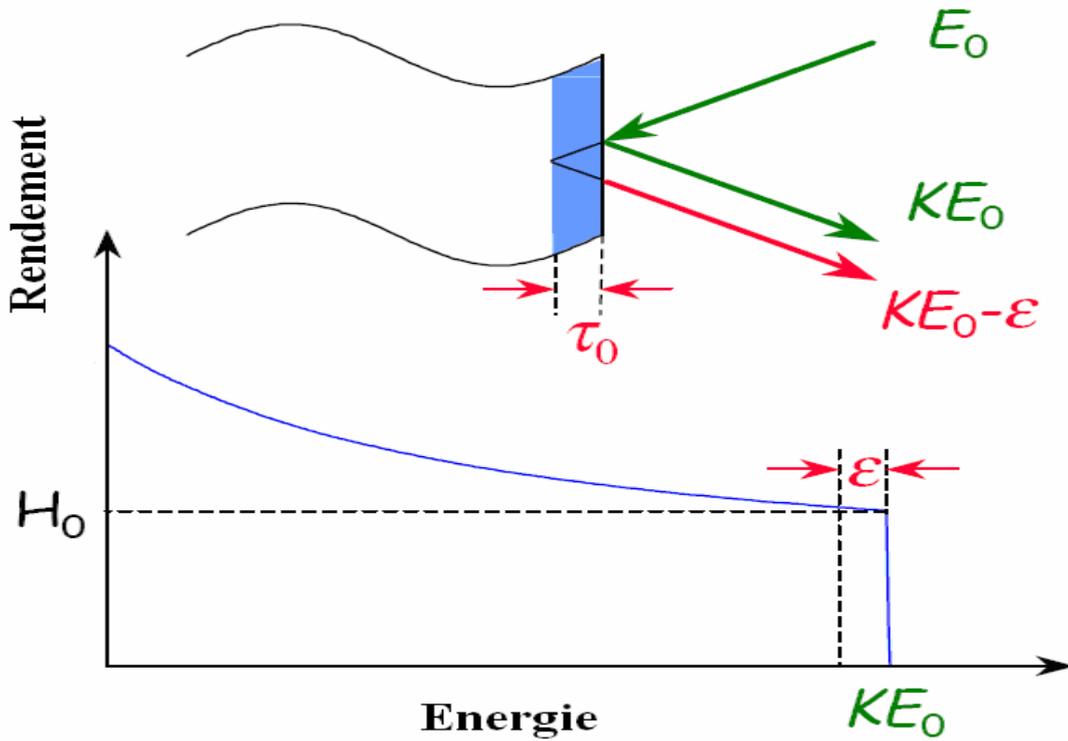


Figure II.21 : Echantillon contenant un seul élément. [78]

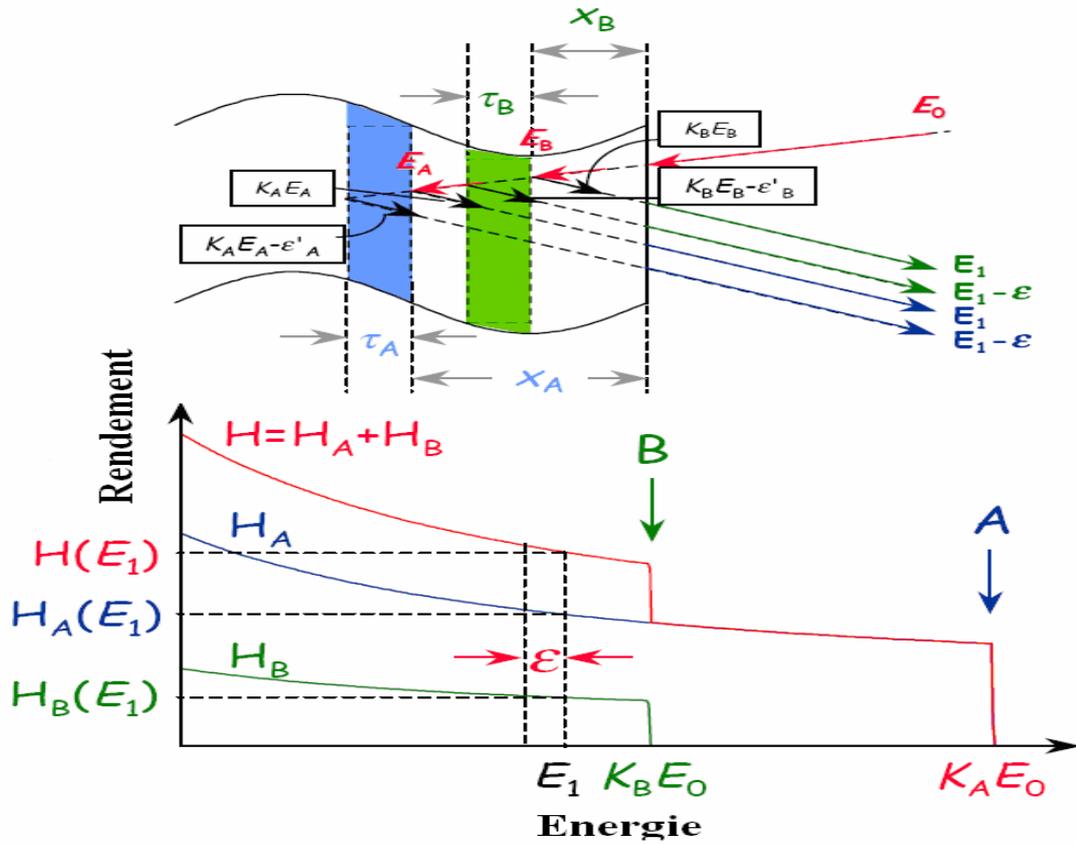


Figure II.22: Echantillon contenant deux éléments soit un échantillon contenant deux éléments A et B dans la stœchiométrie $A_m B_n$ [77]

II.5.2.3.4- Avantages et informations déduites de la RBS

La spectroscopie de Rutherford est une technique analytique de choix qui présente les avantages [79] suivants :

- Elle donne les profils de concentration des éléments constituant l'échantillon.
- Elle est aussi bien qualitative que quantitative.
- Elle ne nécessite pas l'usage d'éléments standards tels que pour la SIMS, AUGER, etc....
- Elle est non destructive, sans aucune considération pour les dommages de radiation, la pulvérisation préférentielle ou le transfert de charge.
- Elle repose sur des principes physiques simples et les spectres RBS sont faciles à lire et à interpréter.
- Elle est adaptée pour les couches minces.

Parmi les informations qu'elle peut dispenser, on cite :

- Disposition séquentielle des couches lors de la déposition.
- La détermination des compositions et épaisseurs des couches minces.
- La mise en évidence des contaminants en surface.
- La détermination de la dose d'ions implantés.
- Le suivi de la diffusion atomique après recuit thermique.
- La détermination de la cinétique de la réaction (cas de la formation des siliciures, carbures,...).
- La détermination de la fonction et du coefficient de diffusion (cas d'une interdiffusion non uniforme en profondeur).

II.5.2.4- Réalisation et simulation

Un accélérateur de type Van de graff émet en faisceau d'ions hélium avec une énergie égale à 2Mev et un diamètre de 1mm. La majorité des particules $^4\text{He}^{++}$ incidentes terminent leurs trajectoires en volume. Cependant une faible proportion subit des interactions avec les noyaux de la cible, donnant lieu à des rétrodiffusions avec un angle θ égale 165° par rapport à la direction du faisceau incident. Le détecteur est à une distance de 12cm, cet équipement est alimenté par un courant de 50 Na.

L'utilisation d'un logiciel de traitement est indisponible pour l'exploitation des données. Nous avons utilisé tout au long de ce travail le logiciel RUMP, qui est en fonction de toutes les données expérimentales, des banques de données du facteur d'arrêt et des sections efficaces de rétrodiffusion et d'une cible virtuelle donnée par l'utilisateur. C'est à l'utilisateur de modifier la cible virtuelle jusqu'à ce que le spectre simulé corresponde le mieux possible avec le spectre expérimental.

En générale, la précision de la technique RBS dépend du temps mis pour recevoir et traiter le faisceau de rétrodiffusion [80].

II.5.3- Mesure de résistivité 4 pointes

La mesure de résistivité quatre pointes est une mesure de la Résistance de surface [81-82-83-84]. On utilise couramment dans l'industrie microélectronique lors des caractérisations électrique des dispositifs. Il existe plusieurs configurations spatiales des pointes sur la surface. (La figure II.23) représente un schéma simplifié de la technique des quatre pointes. Les mesures ont été réalisées en contenu lors de traitement thermique de nos échantillons à 200, 350, 400, 600, 750 et 800°C pendant 45 mn. La résistivité est une caractéristique de chaque phase. Cette mesure permet donc de déterminer les phases

basses résistances, au cours de la formation, mais également d'observer leur domaine de stabilité thermique.

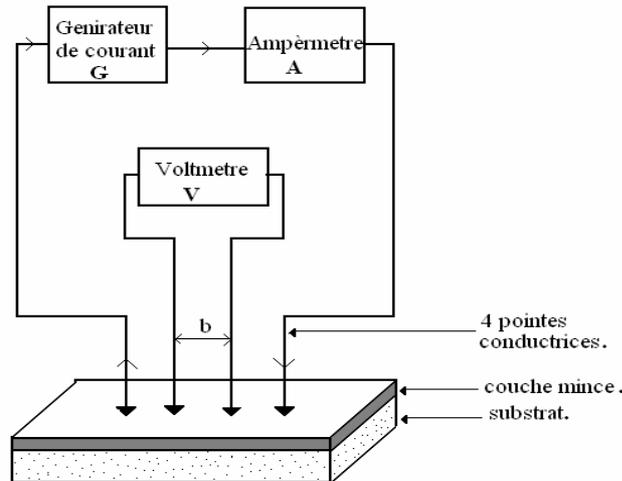


Figure II.23 : Schéma simplifié de la technique des quatre pointes.

II.5.3.1- Principe de la mesure de résistivité 4 pointes

Le principe de la mesure est simple car il suffit d'injecter un courant I par l'intermédiaire de deux pointes et de récupérer la tension par les deux autres pointes. Ainsi, de la loi d'Ohm $V = RI$, nous pouvons déterminer directement la résistance carrée qui varie comme l'inverse de l'épaisseur de la couche comme le montre la relation suivante [85, 86]:

$$R_s = k \frac{V}{I} = \frac{\rho}{e} \quad (\text{II.12})$$

où R_s (Ω/\square) est la résistance de surface, V (V) la tension, I (A) l'intensité, K un facteur de correction, ρ ($\Omega \cdot \text{m}$) la résistivité et e , l'épaisseur.

La variable K est un facteur de forme. Il traduit la dispersion des lignes de courant entre les pointes du dispositif. Il dépend de la géométrie de l'échantillon, de la résistance de contact entre la pointe et l'échantillon ainsi que l'espacement des pointes. Si l'épaisseur de la couche est négligeable devant la moitié de la distance b entre les pointes,

($e \ll b/2$), $k = 4.53$ [42]. Ce qui est notre cas.

Dans le métal massif la résistivité (ρ) trouve son origine dans l'interaction des électrons de conduction avec les oscillations du réseau (phonons), les imperfections, (lacunes, dislocation, ...) et les impuretés.

II.5.4- Conclusion

Les techniques utilisées dépendent du type d'information qu'on veut obtenir et de la disponibilité des instruments de mesure. En effet, la diffraction des rayons X permet de déterminer le degré de cristallinité des matériaux (amorphe, polycristallin, monocristallin), tout en dispensant certaines informations physiques notamment la composition des couches (les phases formées) ainsi que la taille et l'orientation des grains (mode θ - 2θ). Le suivi de l'interdiffusion du métal et du substrat en fonction de la température et le temps de recuit thermique, ainsi la cinétique de formation des siliciures, se fait à l'aide des spectres RBS. Alors que la technique des quatre pointes

permet de mesurer la résistance carrée de laquelle on déduit la résistivité électrique des phases formées pendant le recuit et observer leur domaine de stabilité thermique.

Chapitre III

Résultats Expérimentaux et Discussions

III.1- Introduction

L'objectif de notre travail ici consiste donc à étudier l'effet d'une couche tampon d'or (Au) sur la formation des siliciures de Nickel. Pour cela nous étudierons d'abord les structures Ni/Si élaborées en déposant des couches minces de Ni sur divers substrats de silicium Si (100) Si(111) et Si (110) par PVD (Physical Vapor Deposition) et par évaporation thermique par effet joule.

La qualité de la texture de la couche déposée dépend du substrat, aussi nous étudierons dans un premier temps l'influence du substrat sur la texture des films minces déposés ainsi que les paramètres de diffusion.

Pour cela, en premier lieu, nous avons étudié les différents paramètres influençant la formation des couches minces métalliques déposées sur un substrat de silicium par évaporation par effet Joule. Ces paramètres sont : La pression d'évaporation (P), vitesse de pompage (V_p), et le courant de chauffage.

Après cela, dans le but d'étudier la stabilité de l'interface Ni/Si en fonction de la température, nous avons fait subir des recuits à nos échantillons, aux températures de 200, 300, 350, 400, 600, 750 et 800°C.

Finalement, nous présenterons l'effet d'une couche tampon (d'or) Au sur la formation des siliciures de Nickel.

La caractérisation de couches ainsi obtenues a été faite par les techniques suivantes :

- ❖ la diffraction des rayons X (DRX)).
- ❖ la diffusion par la technique de rétrodiffusion des particules alpha (Rutherford Backscattering RBS).
- ❖ la mesure de la résistivité électrique par la technique des quatre pointes.

III.2- Etude des paramètres d'évaporation du chaque matériau

Le dépôt des couches minces par évaporation, à l'aide d'un évaporateur, fait appel à plusieurs processus distincts, tel le passage d'une phase condensée, qui peut être solide ou liquide, à un état gazeux. Le déplacement de la vapeur entre la source d'évaporation et le substrat se fait dans une enceinte à faible pression gazeuse, afin que la vapeur arrive sur les substrats et se condense sans contaminations. L'objectif dans cette partie sera l'étude des paramètres influençant l'évaporation de deux métaux, le nickel et l'Or, sur des substrats de silicium, tels que : Le courant de chauffage I_{vp} et La pression d'évaporation P_{vp} .

Comme exemple, nous avons étudié, lors de l'élaboration des systèmes de couches minces Ni/Si(111), Ni/Au/Si(111), les variations de la pression dans l'enceinte en fonction du courant de chauffage qui passe dans les creusets en tungstène et porte à haute température le matériau à évaporer, et cela sous une vitesse de la pompe $V_p = 27000$ tour/minute.

III.2.1- Variation de la pression en fonction du courant de chauffage

III.2.1.1- Système Ni/Si

Le nickel massif pur (99.999%) est déposé sur les substrats du silicium jusqu'à une épaisseur de 1250 Å indiquée par une microbalance à quartz, avec un courant de chauffage du creuset de 160 A et une vitesse de dépôt de 1 Å/s dans un intervalle de pression situé entre $7.01 \cdot 10^{-7}$ à $13.7 \cdot 10^{-6}$ mbar. Le tableau contient les valeurs de la pression dans l'enceinte en fonction du courant de chauffage compris entre 20 à 160 A, lors de l'évaporation de nickel.

Tableau III.1: Valeurs de la pression dans l'enceinte et courant de chauffage lors de l'évaporation de nickel

I(A)	P (mbar 10^{-6})
20	0.701
40	0.916
50	1.22
60	3.38
70	1.84
80	2.02
90	2.3
120	4
130	6.40
140	9.18
150	12.6
155	13.7

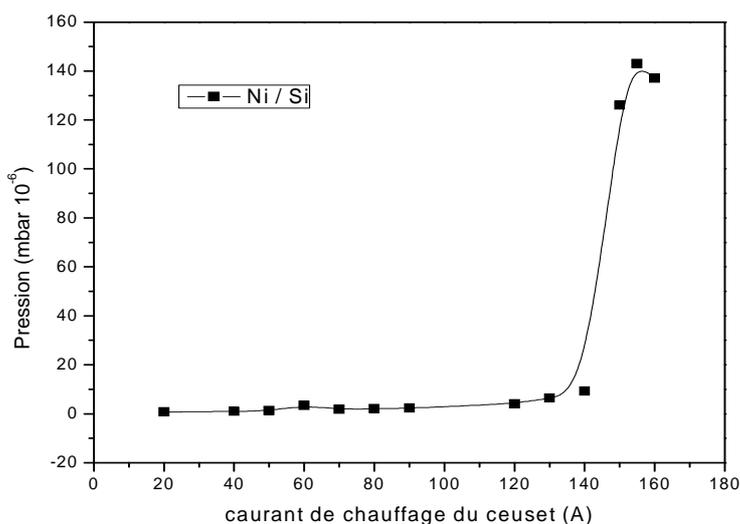


Figure III.1: Variation de la pression en fonction du courant de chauffage lors de l'évaporation de nickel sur le Silicium (Ni/Si) avec une vitesse de dépôt de 1 Å/s.

A partir du tableau III-1, nous avons tracé la figure III.1, qui représente la variation de la pression dans l'enceinte d'évaporation en fonction du courant de chauffage du creuset contenant le nickel ; nous remarquons que la pression dans l'enceinte varie faiblement dans la plage de courant 20 à 120 A. Durant le pallier de chauffage de 120 à 155 A, la pente de la courbe P(I) augmente rapidement, due à un fort dégazage. La vitesse de dépôt atteint 0,1 à partir de 155 A, considérée comme étant le début d'évaporation du nickel.

III.2.1.2- Système Ni/Au/Si

L'or massif pur (99.999%) est déposé sur les substrats du silicium jusqu'à une épaisseur de 750Å indiquée par une microbalance à quartz, avec un courant de chauffage du creuset de 200 A et une vitesse de dépôt de 1 Å/s dans un intervalle de pression situé entre $4.36 \cdot 10^{-7}$ à $3.76 \cdot 10^{-6}$ mbar. Le tableau contient les valeurs de la pression dans l'enceinte en fonction du courant de chauffage compris entre 50 à 200 A, lors de l'évaporation de l'or.

Tableau III.2: Valeurs de la pression dans l'enceinte et courant de chauffage lors de l'évaporation de l'or

I(A)	P (mbar 10^{-6})
0	0.43
50	0.44
100	0.63
120	1.60
150	2.70
180	2.96
200	3.76

A partir du tableau III-2, nous avons tracé la figure III.2, qui représente la variation de la pression dans l'enceinte d'évaporation en fonction du courant de chauffage du creuset contenant l'or ; nous remarquons que la pression dans l'enceinte varie faiblement dans la plage de courant 50 à 100 A. Durant le pallier de chauffage de 100 à 150 A, la pente de la courbe P(I) augmente rapidement, due à un fort dégazage. Dans le pallier de chauffage de 150 à 180 A la pression dans l'enceinte varie faiblement à nouveau, il n'y a plus de dégazage La vitesse de dépôt atteint 0,1 à partir de 200 A, considérée comme étant le début d'évaporation du métal.

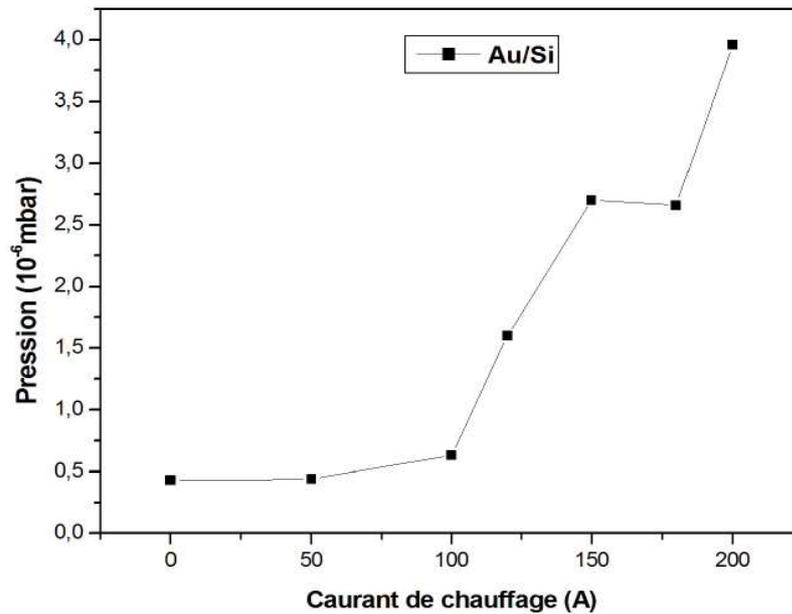


Figure III.2: Variation de la pression en fonction du courant de chauffage lors de l'évaporation de l'or sur le Silicium (Ni/Au/Si) avec une vitesse de dépôt de 1 Å^o/s.

III.3- Diffraction des rayons X

III.3.1- Introduction

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse structurale non destructive. Elle présente une grande sensibilité aux paramètres cristallins des échantillons, sa longueur d'onde étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques. Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées à température ambiante sur un diffractomètre de marque Philips Bruker D8 Advance (au DTI à l'université de jijel). La longueur d'onde utilisée est celle du cuivre (l'émission $K\alpha$ du Cuivre de longueur d'onde $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$) et la géométrie de mesure θ - 2θ . La tension d'accélération et le courant dans le filament du tube à rayon X ont été choisis égaux à 40 KV et 40 mA respectivement. L'enregistrement du détecteur θ - 2θ s'effectue entre 30° à 90° .

Lorsque l'angle θ varie, des pics de diffraction apparaissent aux positions angulaires qui vérifient la loi de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = n\lambda$$

avec

d_{hkl} : la distance entre les plans (hkl) d'un réseau cristallin si de tels plans sont perpendiculaires au vecteur de diffusion.

θ : l'angle entre le faisceau de rayon X incident et la normale des plans (hkl),

n : l'ordre de la réflexion,

λ : la longueur d'onde.

III.3.2- Analyse structurale du système Ni/Si

Dans ce qui suit, nous présentons une étude sur les propriétés (texture, paramètre de maille, taille des grains, structure) des couches minces de Ni déposées par évaporation sous vide sur substrat du silicium monocristallin d'orientation (111), (110) et (100).

III.3.2.1- Texture des couches de nickel

Dans un matériau polycristallin, dans le cas général, les grains ne sont pas orientés au hasard. Ils ont des orientations préférentielles qui forment ce qu'on appelle une texture cristallographique. Cette orientation préférentielle ou texturation a une influence prépondérante sur les propriétés et la performance des couches minces réalisées. Les couches minces de Ni élaborés par des techniques en phase vapeur (CVD et PVD) présente en général une orientation est différente selon le type de substrat et la méthode d'élaboration. Néanmoins, celles-ci peuvent être changées avec les paramètres opératoires, tels que la composition de l'atmosphère gazeuse, la vitesse du dépôt, la nature du substrat...etc.

Pour les couches de Ni élaborées par différents techniques (CVD et PVD) déposées sur des substrats amorphes, semi-conducteurs et conducteurs, l'orientation la plus fréquemment observées est celle selon la direction [111] [87-88]. Les couches de Ni déposées sur différents types de substrats, présentent une autre orientation préférentielle [200] ou une absence de texture [89].

Les figures (III. 3, III. 4 et III. 5) montrent quelques spectres de diffraction des rayons X des couches minces de Ni déposées sur des substrats de Si d'orientation (111), (100) et (110) respectivement.

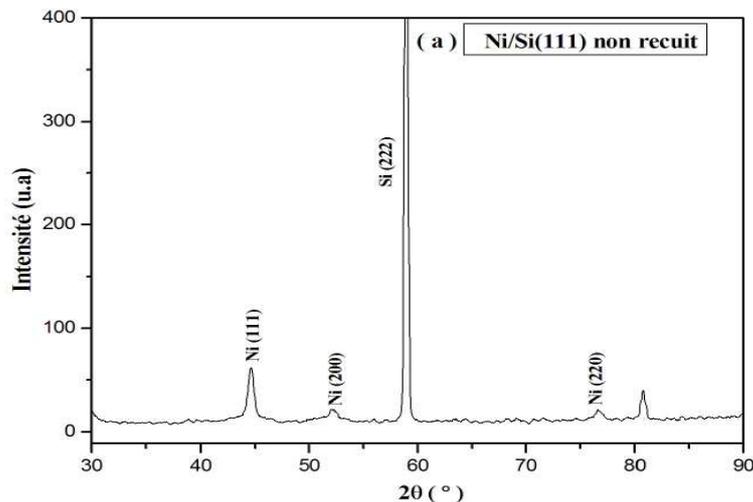


Figure III.3: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon

Ni (1250 Å) / Si (111) non recuit

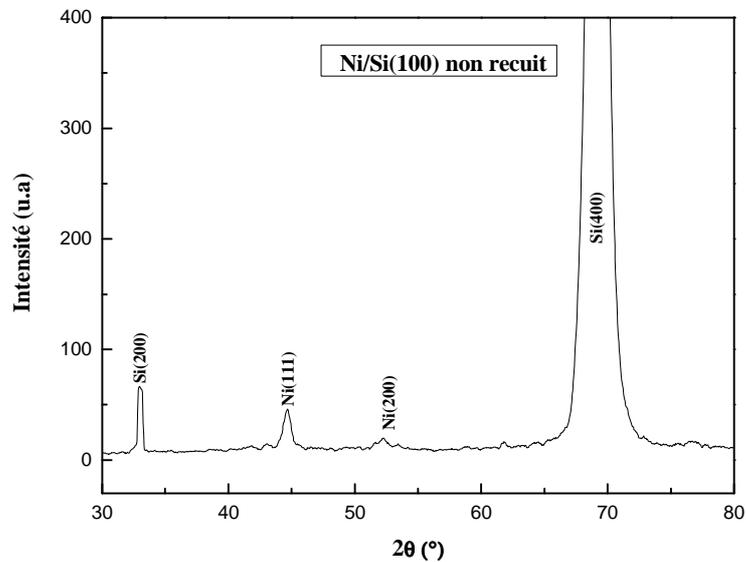


Figure III.4: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Ni (1250 Å) / Si (100) non recuit

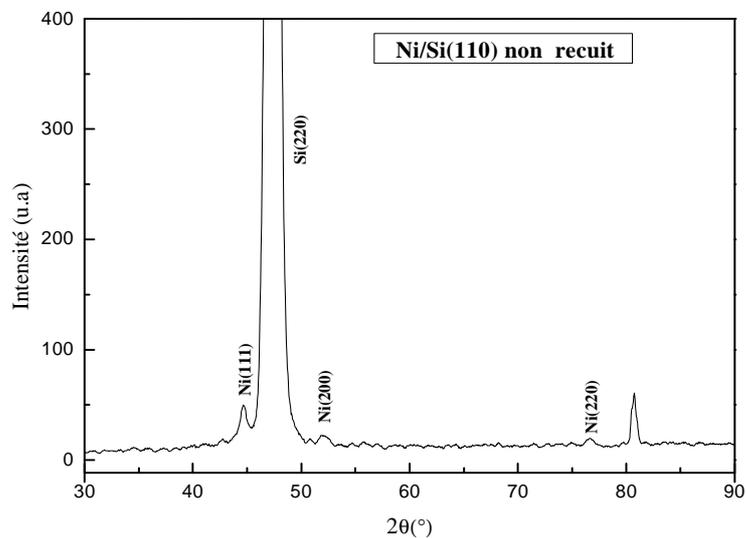


Figure III.5: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Ni (1250 Å) / Si (110) non recuit

Sur le spectre de diffraction de rayons du système Ni/Si(111) représenté sur la figure III. 3, on observe trois pics, le premier à $2\theta = 44.62^\circ$, correspond au plan Ni(111) cfc et les

deux autres pics de faibles d'intensité à $2\theta = 52.31^\circ$ et $2\theta = 76.85^\circ$ correspondent au plan Ni(200) et Ni(220) respectivement. Dans ce système la texture est suivant la direction [111], à cause de la grande intensité du pic correspondant au plan (111).

Sur le diagramme de diffraction de rayons X du système Ni/Si(100) représenté sur la figure III. 4, on observe deux pics, l'un à $2\theta = 44.62^\circ$, correspondant au plan Ni(111) cfc et l'autre pic de faible intensité à $2\theta = 52.10^\circ$ correspondant au plan Ni(200). Dans ce système la texture est suivant la direction [111], à cause de la grande intensité du pic correspondant au plan (111).

Sur le diagramme de diffraction de rayons X du système Ni/Si(110) représenté sur la figure III. 5, on observe trois pics, le premier à $2\theta = 44.62^\circ$, correspondant au plan Ni(111) cfc et les deux autres pics de faibles d'intensité à $2\theta = 52.31^\circ$ et $2\theta = 76.85^\circ$ correspondant au plan Ni(200) et Ni(220) respectivement. Dans ce système la texture est suivant la direction [111], à cause de la grande intensité du pic correspondant au plan (111).

On conclut donc que pour les couches de Ni déposées sur des substrats de Si d'orientation (111),(110) et (100), l'orientation préférentielle ou la texture dans tous ces échantillons est suivant la direction [111] de la structure cubique à face centrée. En comparaison avec d'autres résultats réalisés par différents auteurs, la texture est en général suivant la direction [111]. Les couches minces de Ni déposées par épitaxie par jets moléculaire (MBE) avec une vitesse de dépôt de 0.12 nm/min, sur des substrats H/Si (111), présentent une texture suivant la direction [111] (Ni (111) de structure cubique à face centrée) [90]. Notons aussi que les multicouches de Ni/Si/Cu préparées par pulvérisation magnétron (RF) avec une vitesse de dépôt de 10nm/min et pour une gamme d'épaisseurs 0.5 à 3.5 μ m montrent une texture suivant la direction [111] de la structure cubique à face centrée [91]. Enfin, les couches minces de Ni préparées par la méthode CVD sur des substrats Si avec une couche protectrice SiO₂, présentent un seul pic suivant la direction [111] [92]. On peut citer par contre que des multicouches de Ni/Si, préparées par un système de pulvérisation en triode DC et avec une épaisseur de la bicouche entre 6 et 20nm, ne présentent aucune texture [93]. On voit qu'on trouve généralement la texture des couches minces de Ni déposées sur différents substrats suivant la direction [111] de la structure cfc; comme on peut aussi trouver une autre texture suivant [001] [94] ou une absence de texture.

III.3.2.2- Paramètre de maille

Le paramètre de maille est un facteur important, il permet de renseigner sur l'état des contraintes exercées sur la couche mince.

Le paramètre de maille est calculé à partir d'une relation entre la distance interréticulaire et les indices de Miller (h, k, l). Dans notre étude, le Nickel a une structure cubique à faces centrées, donc le paramètre de maille est donné par [95,96] :

$$a^2 = \frac{\lambda^2(h^2 + k^2 + l^2)}{4 \sin^2 \theta}$$

Le paramètre de maille pour les systèmes Ni/Si(111), Ni/Si(110) et Ni/Si(100) est représenté dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : paramètre de maille et la taille du grain dans les systèmes Ni/Si (111), (110) et (100) sans traitement thermique.

Propriétés \ Système	Ni/Si(111)	Ni/Si(110)	Ni/Si(100)
Paramètre de maille a(Å)	3.513	3.508	3.514
Taille des grains D(Å)	190.67	121.13	139.37
Texture	<111>	<111>	<111>

Le changement dans le paramètre de maille est lié aux contraintes résiduelles, ou à la présence des atomes d'oxygène dans les grains. L'effet du substrat joue aussi un rôle important dans l'origine des contraintes. A titre de comparaison, les couches minces de Ni préparées par pulvérisation D.C sur Si (100) et sur verre montre qu'il y a plus de contraintes dans les couches Ni/verre que dans le Ni/Si, (pour Ni/Verre "a" varie entre 3.411Å et 3.397Å et pour Ni/Si (100) a= 3.512Å) [97,98]. Notons que les couches minces de Ni préparées par épitaxie sur des substrats de MgO ont un paramètre de maille a=3.516Å, à température ambiante [88]. Les couches minces de Ni préparées par épitaxie déposées sur des substrats de W (100) ont un paramètre de maille a= 3.524Å [87].

III.3.2.3- Détermination de la taille de grains : Equation de Scherrer

L'analyse de diffraction est un outil très important pour étudier la croissance cristalline d'une couche mince. Il nous permet de calculer la taille moyenne des grains qui peut jouer un rôle important dans les propriétés physiques (électriques, magnétiques ...des matériaux). En général, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg et en utilisant la formule de Scherrer [99,100]. En première approximation donnée ci-dessous, cette formule montre que l'élargissement (caractérisé par la largeur intégrale) est inversement proportionnel à la dimension apparente des domaines de diffraction cohérente (D):

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta}$$

Où λ est la longueur d'onde des rayons X,

D: diamètre du cristallite, le long du vecteur de diffusion (perpendiculaire à la couche pour la géométrie $\theta/2\theta$ utilisée),

θ : position du pic,

0.9 : constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites (généralement proche de 1). Cette formule montre que l'élargissement dû à l'effet de taille dépend de l'angle de diffraction.

$\Delta(2\theta)$: la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale en radian.

La taille du grain pour les systèmes Ni/Si(111), Ni/Si(110) et Ni/Si(100) est représenté dans le tableau III.4.

A titre de comparaison, les couches minces de Ni préparées par pulvérisation D.C sur des substrats de Si (100), sont caractérisées par une taille moyenne des grains $D=470\text{\AA}$ pour une épaisseur $e=140\text{nm}$ [101], donc des valeurs plus grandes que celles trouvées dans les couches évaporées (le présent travail). Alors que les couches minces de Ni préparées par (MBE) épitaxie par jets moléculaire sur des substrats Si (111) ont une taille moyenne des grains proche de nos valeurs, $D=100\text{\AA}$ pour une épaisseur $e=27.5\text{nm}$ [90].

III.3.2.4- Etude structurale du système Ni/Si(111) :

Les spectres de la diffraction des rayons X suivants correspondent aux échantillons Ni/Si(111) non recuit, recuit à 200° , 350° , 400° , 600° , 750° et à 800° . Dans ce qui suit, nous étudierons donc l'effet de la température sur la structure cristallographique de la couche mince Ni/Si(111).

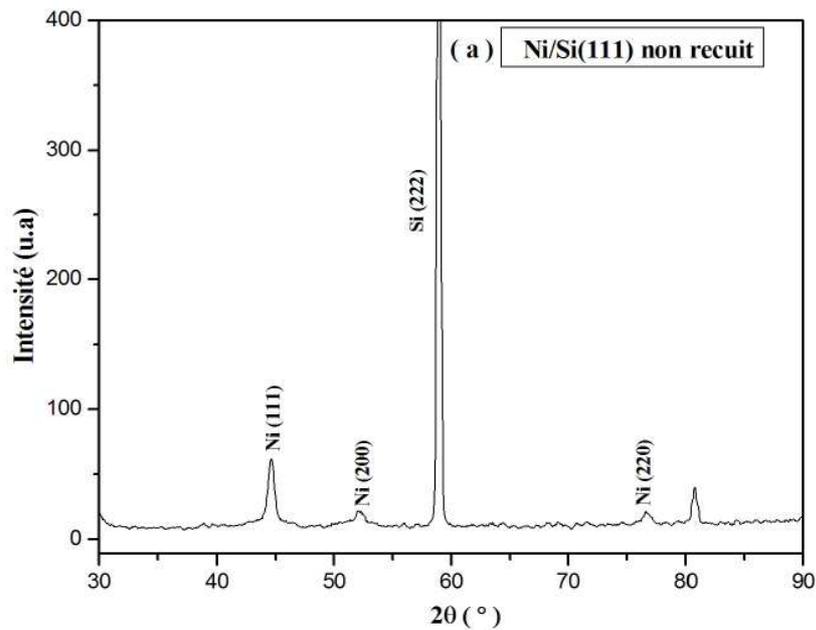


Figure III.6: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon

Ni (1250 Å) / Si (111) non recuit

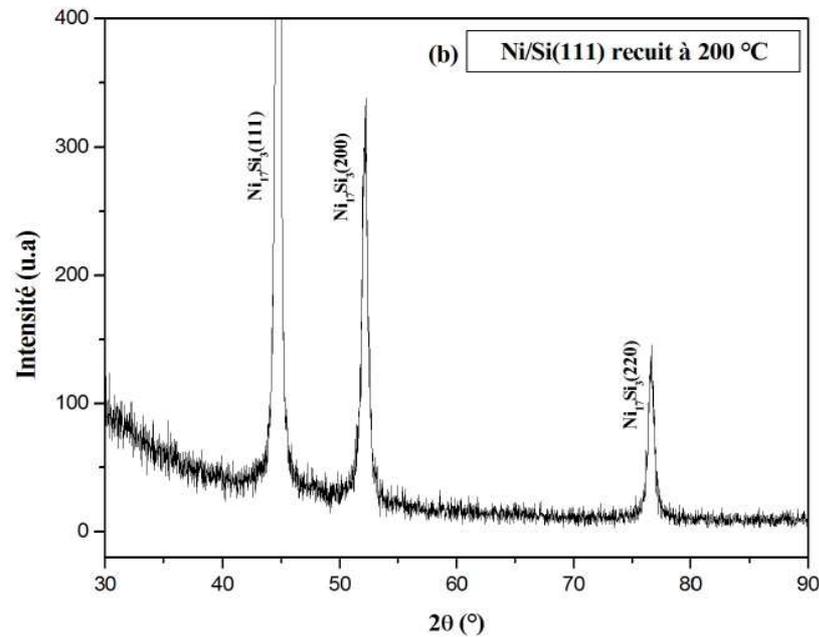


Figure III.7: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Ni (1250 Å) / Si (111) recuit à 200 °C

La figure III.6 représente le spectre de diffraction de rayon X de l'échantillon Ni/Si(111) non recuit, où l'épaisseur du nickel est de 1250Å°. On remarque dans ce spectre l'apparition de trois pics de Ni(111), Ni(200) et Ni(220), le premier relativement intense et les deux autres faibles, ainsi qu'un autre pic très intense attribué au signal du substrat de Si(111), conformément aux fiches ASTM. A la température ambiante, aucune réaction à l'état solide ne s'effectue à l'interface Ni(1250 Å°)/Si(111).

La figure III.7 montre le spectre de diffraction des rayons X, pour les couches minces de Ni (1250Å°) déposées sur des substrats de Si(111), analysé après un recuit thermique à 200°C. On observe l'apparition de la phase Ni₁₇Si₃, très riche en nickel, le pic du nickel est toujours présent, ceci indique l'absence de la réaction à l'interface Ni/Si(111). Ainsi, on remarque l'absence du signal de substrat Si(111) parce que l'enregistrement a été effectué avec la technique de l'incidence rasante des rayons X.

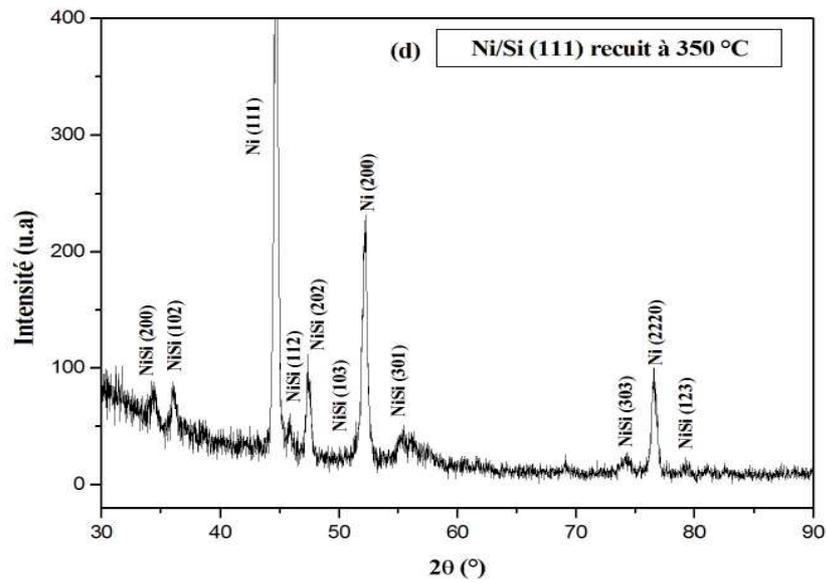


Figure III.8: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Ni (1250 Å) / Si (111) recuit à 350 °C

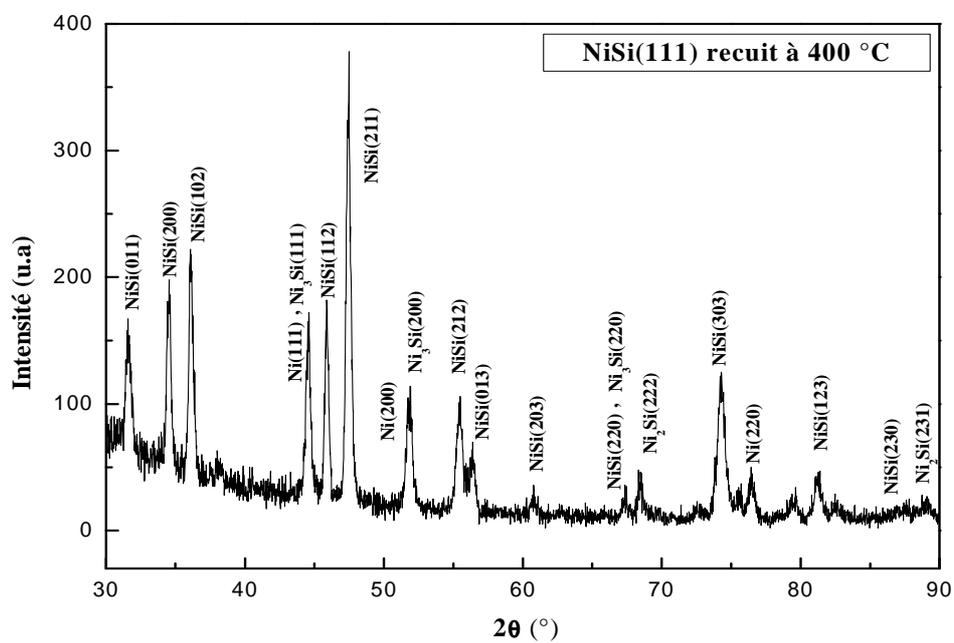


Figure III.9: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Ni (1250 Å) / Si (111) recuit à 400 °C

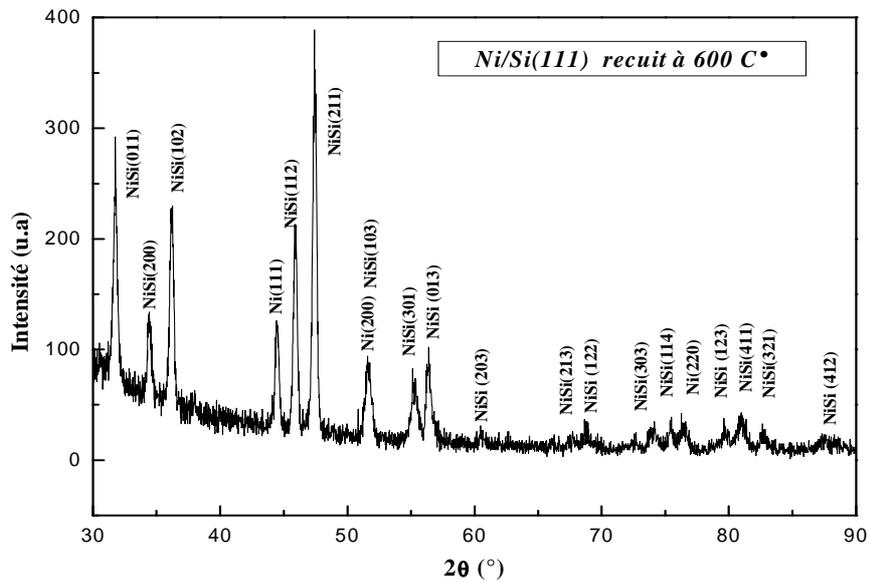


Figure III.10: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Ni (1250 Å) / Si (111) recuit à 600 °C

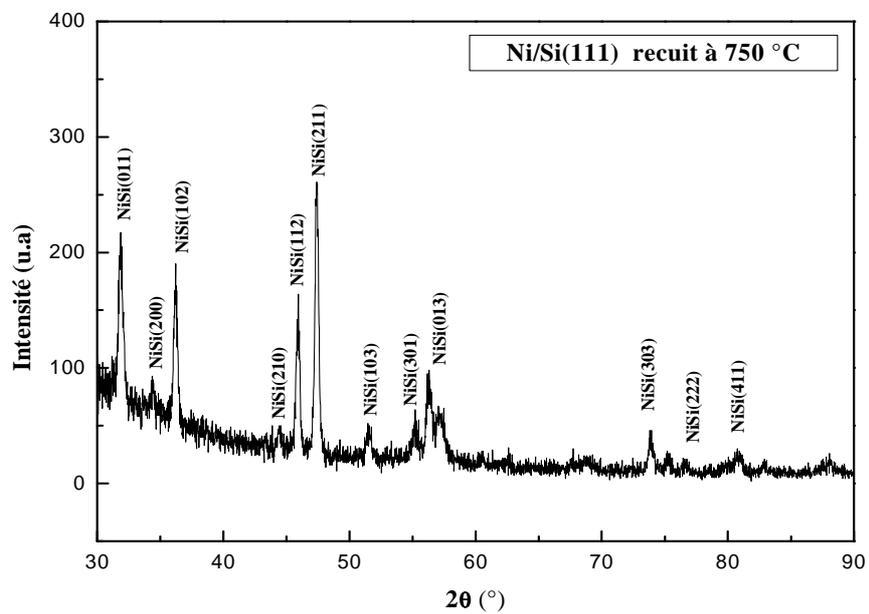


Figure III.11: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Ni (1250 Å) / Si (111) recuit à 750 °C

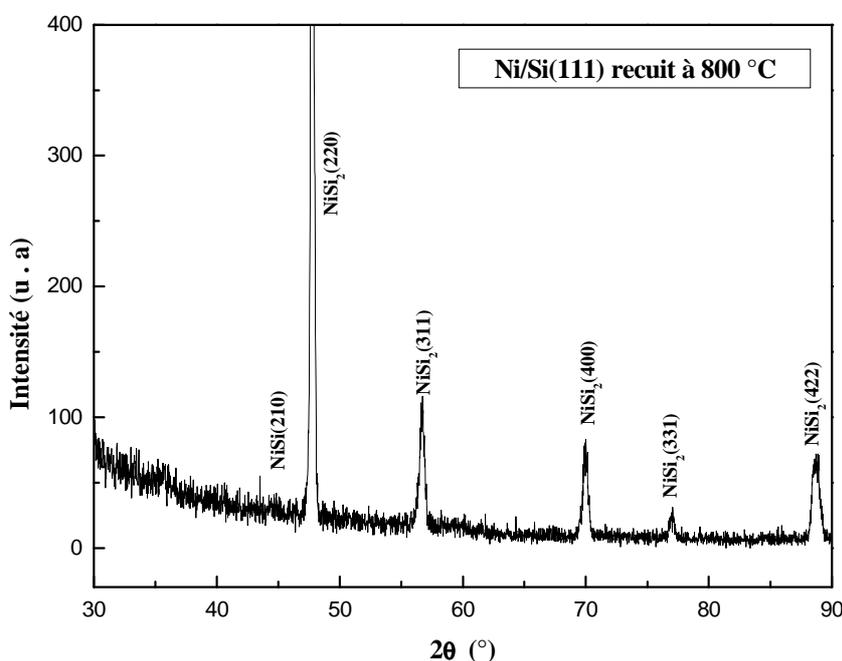


Figure III.12: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Ni (1250 Å) / Si (111) recuit à 800 °.

La figure III.8 représente le spectre de diffraction de rayon X de l'échantillon Ni/Si(111) d'une épaisseur de Ni de 1250Å, analysé après un recuit thermique à 350° avec un balayage de 2θ de 30° à 90°. On remarque la présence des mêmes pics de Ni avec le pic de Ni(111) toujours le plus intense. On observe aussi l'apparition des phases assignées aux siliciures de nickel NiSi(102), NiSi(112), NiSi(202), NiSi(103), NiSi(301), NiSi(303) et NiSi(123) avec le pic NiSi(202) le plus intense et les pics de NiSi(303) et NiSi(123) les moins intenses ; ceci indique qu'à cette température, il y a une réaction entre le Ni et le Si à l'interface Ni-Si.

La figure III.9 représente le spectre de diffraction de rayon X de l'échantillon Ni/Si(111) d'une épaisseur de Ni 1250Å, analysé après un recuit thermique à 400°C avec un balayage de 2θ de 30° à 90°. On remarque l'intensité des pics de NiSi(200), NiSi(102), NiSi(112), NiSi(303) et NiSi(123) devient plus grande à 400°C qu'à 350°C ; au contraire l'intensité des pics de Ni devient faible et on note aussi la présence d'autres pics assignés aux phases NiSi(011), Ni₃Si (111), NiSi(211), Ni₃Si(200), NiSi(212), NiSi(013), NiSi(203), NiSi(220), Ni₃Si(220), Ni₂Si (222), NiSi(123), NiSi(230), Ni₂Si (231) et les pics de Ni₃Si(111), Ni₃Si(200) et Ni₃Si(220) coïncident avec les pics de Ni(111), Ni (200) et Ni (220). On note que le pic de la phase NiSi(211) est le plus intense et les pics de NiSi(230) et NiSi(231) sont les moins intenses.

La figure III.10 montre le spectre de diffraction des rayons X, pour les couches minces de Ni (1250Å) déposées sur des substrats de Si(111), analysé après un recuit thermique à 600°C. On remarque toujours une diminution en intensité des pics de Ni et une augmentation des pics de siliciures de nickel, avec l'apparition des nouveaux pics, et le pic

assigné à la phase NiSi(211) reste toujours le pic le plus intense; ceci s'explique toujours par la continuité de la participation du nickel à la formation des siliciures.

La figure III.11 représente le spectre de diffraction de rayon X de l'échantillon Ni/Si(111) d'une épaisseur de Ni 1250Å, analysé après un recuit thermique à 750° avec un balayage de 2θ de 30° à 90°. On remarque l'apparition des nouveaux pics de siliciures de très faible intensité NiSi(210), NiSi(103), NiSi(301), NiSi(411) et NiSi(222) avec une diminution de l'intensité du pic de NiSi(211) et NiSi(011). D'autre part, on note l'absence des pics de Ni et aussi les pics assignés aux phases Ni₂Si(222), Ni₃Si(111), Ni₃Si(200), NiSi(212), NiSi(123), NiSi(203), NiSi(220), Ni₃Si(220), Ni₂Si(231).

La figure III.12 représente le spectre de diffraction de rayon X de l'échantillon Ni/Si(111) d'une épaisseur de Ni 1250Å, analysé après un recuit thermique à 800° avec un balayage de 2θ de 30° à 90°. On remarque la présence des nouveaux pics de siliciure nickel NiSi₂(311), NiSi₂(400), NiSi₂(331), NiSi₂(422), NiSi₂(220), ce dernier étant le plus intense et l'absence de tous les autres pics phases apparues aux températures plus faibles, sauf le pic assigné à la phase NiSi(210) qui est le moins intense des pics.

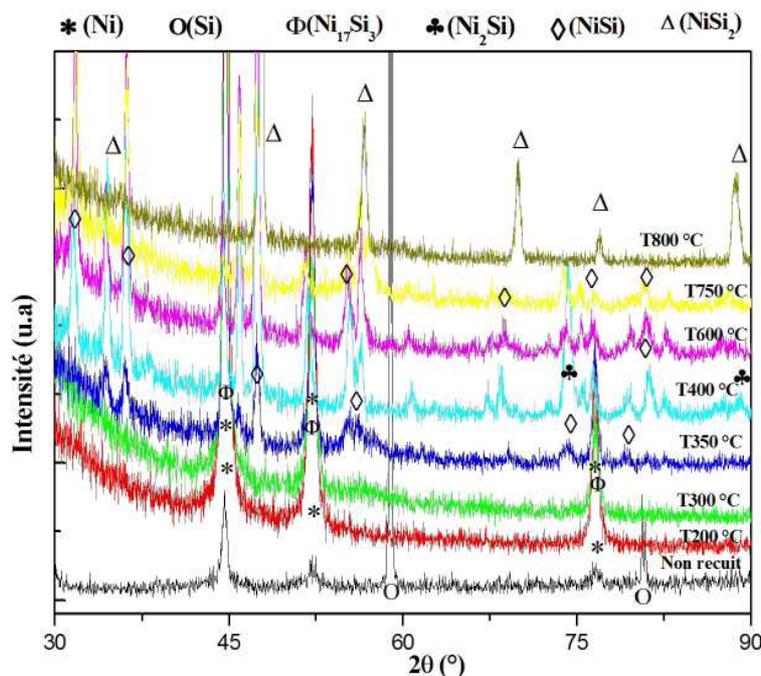


Figure III.13: Superposition des Spectres de diffraction des rayons X d'échantillon Ni(1250)/Si(111) non recuit, recuit (à 200°C, à 300°C, à 350°C, à 400°C, à 600°C, à 750°C et à 800°C).

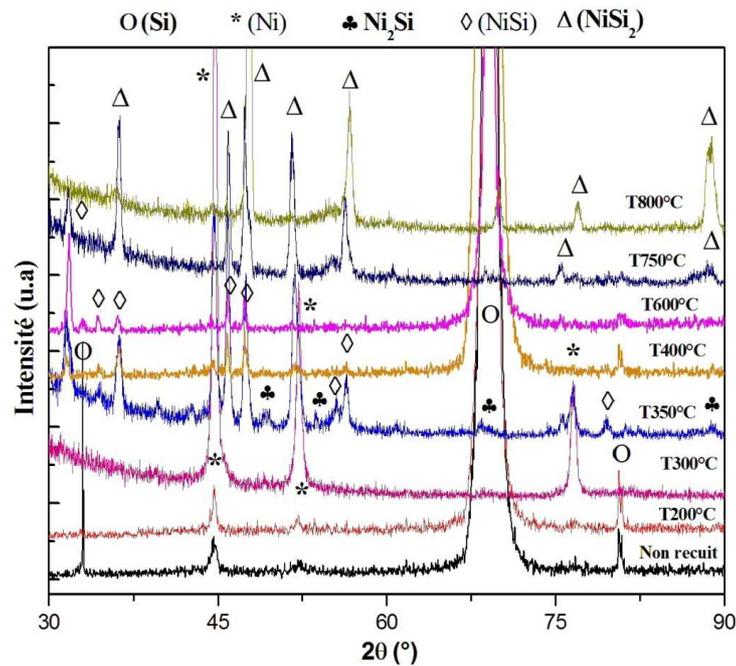


Figure III.14: Superposition des Spectres de diffraction des rayons X d'échantillon Ni/Si(100) non recuit et recuit à 200°C, 300°C, 350°C, 400°C, 600°C, 750°C et à 800°C.

III. 3.2.4.1- Résultats et discussion :

Dans le tableau III-4, nous avons reporté tous les composés résultant de la réaction nickel silicium en fonction de la température ; les remarques essentielles que l'on peut faire à cette étape se résument comme suit :

- Il y a absence de certaines phases, pourtant stable sur le diagramme de phase, telles que Ni_5Si_2 , Ni_3Si_2 , Ni_4Si et $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$.
- Pour l'échantillon non recuit, nous n'observons aucune réaction entre le silicium et le nickel
- Après le recuit à 200°C, il y a formation de la phase $\text{Ni}_{17}\text{Si}_3$, très riche en nickel, le pic du nickel est toujours présent.
- Après une augmentation de la température à 350°C, la phase $\text{Ni}_{17}\text{Si}_3$ s'est transformée en NiSi, plus riche en silicium. Mais nous remarquons que le pic du nickel diminue de manière constante. Cela suggère qu'il y a interdiffusion entre le Ni et le Si ; presque les mêmes résultats ont été obtenus pour les recuit de 400 et 600°C, i.e à 400°C, la phase NiSi est la plus importante mais il ya apparition des phases Ni_2Si et Ni_3Si et à 600°C , nous ne remarquons que la présence des pics de NiSi mais le pic du nickel diminue de manière constante : il y'a donc réaction entre le Ni et Si.

Tableau III.4: Phases cristallographiques du système Ni/Si(111) en fonction de la température de recuit.

phase température	Ni	Ni ₁₇ Si ₃	Ni ₃ Si	Ni ₂ Si	NiSi	NiSi ₂
Non recuit	(111) (200) (220)	/	/	/	/	/
200°C	(111) (200) (220)	(111) (102) (220)	/	/	/	/
350°C	(111) (200) (220)	/	/	/	(200),(102),(112), (202),(103),(301) (303),(123)	/
400°C	(111) (200) (220)	/	(111) (200) (220)	(222) (231)	(011),(200),(102), (112) (212),(013) (203),(220)(303) (123),(230)	/
600°C	(111) (200) (220)	/	/	/	(011),(200),(102) (112),(211),(103) (301),(013),(203) (213),(122),(303) (114),(123),(411) (321) (412)	/
750°C	/	/	/	/	(011),(200),(102) (210),(112),(211) (103),(301),(013) (303),(222),(411)	/
800°C	/	/	/	/	(210)	(220),(311),(400) (331),(442)

- Au recuit de 750°C, le pic du nickel a totalement disparu et il ne reste que les pics de la phase NiSi uniquement. Ceci indique que le Nickel résiduel a finalement réagi avec le Si.

- A plus haute température (~800°C), Le NiSi se transforme très rapidement en NiSi₂, riche en silicium qui est la seule phase apparente à cette température : Ceci indique que le nickel et le silicium se sont totalement mélangés dans la matrice du silicium, comme il sera confirmé plus loin par l'analyse RBS.

III.3.3- Etude structurale du système Ni/Au/Si(111) :

Les spectres de la diffraction des rayons X suivants correspondent aux échantillons Ni/Au/Si(111) non recuit, recuit à 200, 300, 400,600, 750 et 800°C. Dans ce qui suit, nous étudierons donc l'effet de la température sur la structure cristallographique de la couche mince Ni/Au/Si(111).

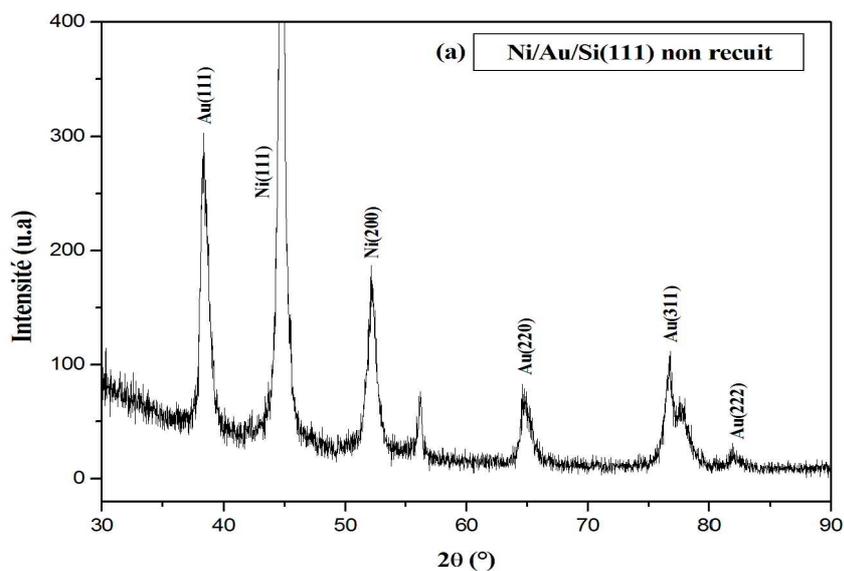


Figure III.15: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon

Ni (1250 Å) /Au (750 Å)/Si (111) non recuit

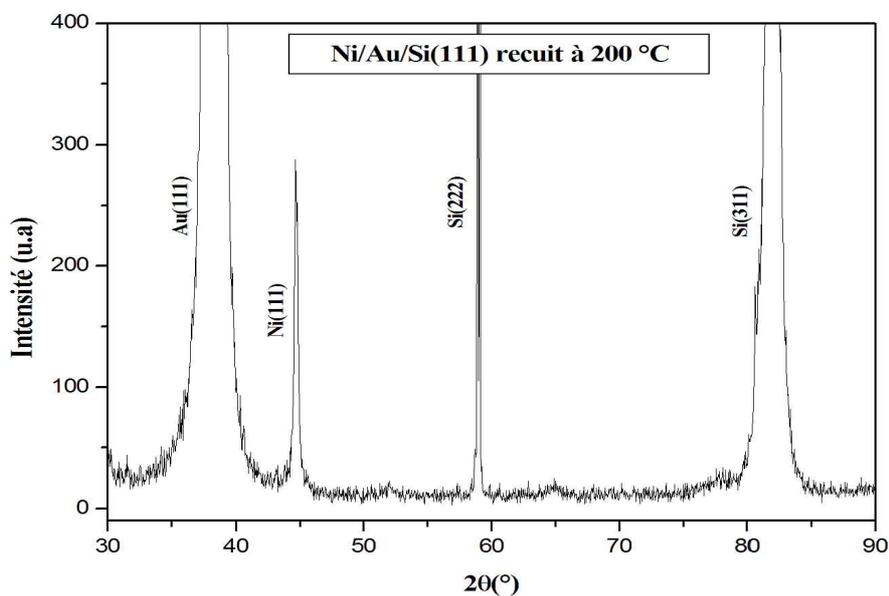


Figure III.16: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon

Ni (700 Å) /Au (350 Å)/Si (111) recuit à 200 °C

La figure **III.15** représente le spectre de diffraction de rayon X de l'échantillon Ni (1250 Å) /Au (750 Å)/Si (100) d'épaisseurs de Ni et Au de 1250Å et de 750 respectivement, non recuit analysé avec un balayage de 2θ de 30° à 90° . On remarque la présence des mêmes pics de Ni avec le pic de Ni(111) toujours le plus intense et Ni (200) ainsi que ceux de l'or, Au(111) (intense) et Au (220), (311) (222).

La figure **III.16** représente le spectre de diffraction de rayon X de l'échantillon Ni (1250 Å) /Au (750 Å)/Si (100) d'épaisseurs de Ni et Au de 1250Å et de 750 Å respectivement, recuit à 200°C , analysé avec un balayage de 2θ de 30° à 90° . On remarque la présence des mêmes pics de Ni avec le pic de Ni(111) toujours le plus intense et Ni (200) ainsi que ceux de l'or, Au(111) (intense) et Au (220), (311) (222).

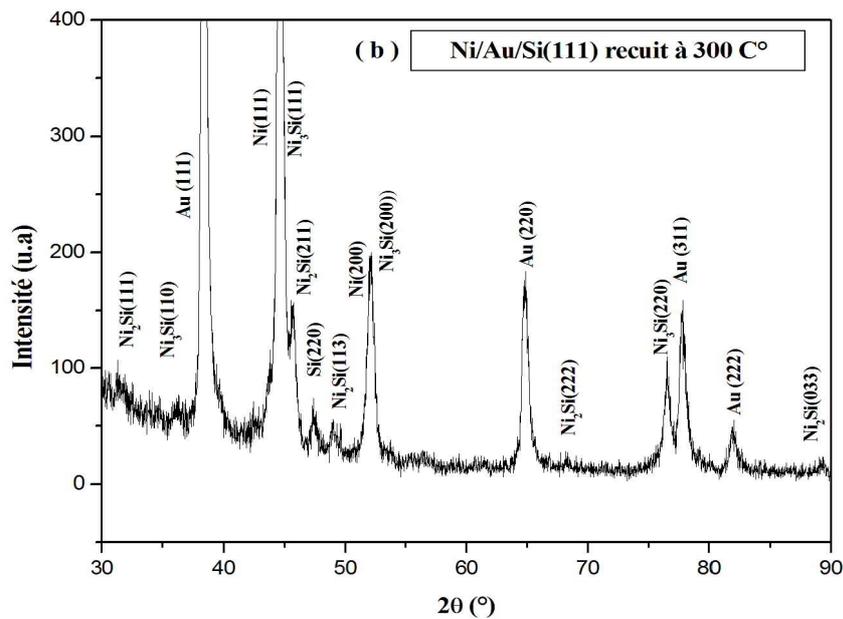


Figure III.17: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon

Ni (1250 Å) /Au (750 Å)/Si (111) recuit à 300°C

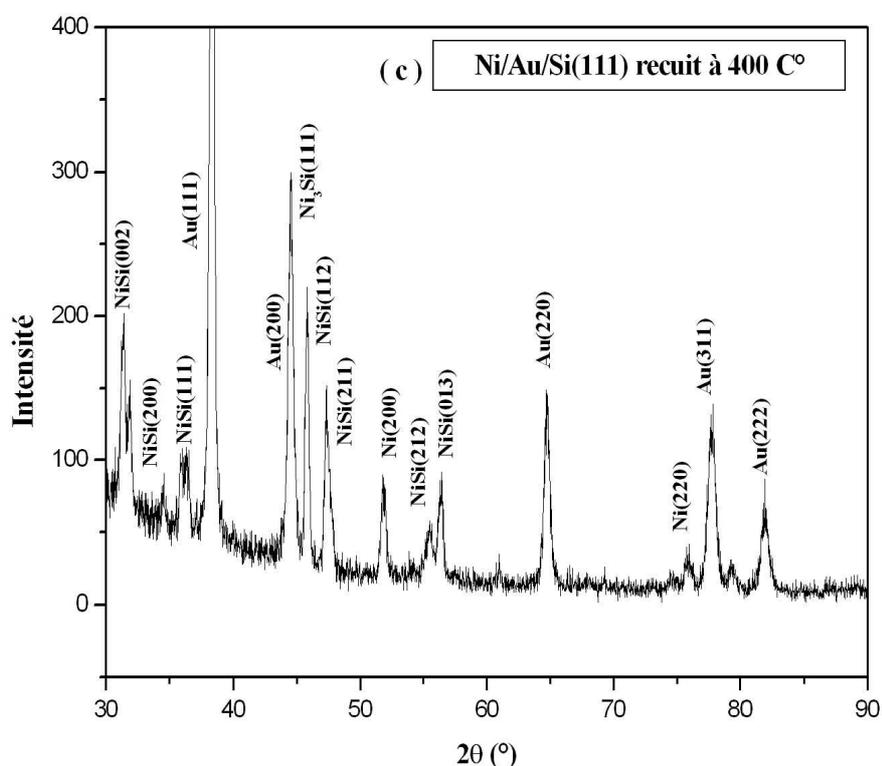


Figure III.18: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon

Ni (700 Å) /Au (350 Å)/Si (111) recuit à 400 °C

La figure III.17 représente le spectre de diffraction de rayon X de l'échantillon Ni (1250 Å) /Au (750 Å)/Si (100) d'épaisseurs de Ni et Au de 1250Å et de 750Å respectivement, recuit à 300°C, analysé avec un balayage de 2θ de 30° à 90°. On remarque la présence des mêmes pics de Ni qu'à 200°C avec le pic de Ni(111) toujours le plus intense et Ni (200) ainsi que ceux de l'or, Au(111) (intense) et Au (220), (311) (222) et il y apparition d'un pic indiquant la présence de Ni₃Si

La figure III.18 représente le spectre de diffraction de rayon X de l'échantillon Ni (1250 Å) /Au (750 Å)/Si (100) d'épaisseurs de Ni et Au de 1250Å et de 750Å respectivement, recuit à 400°C, analysé avec un balayage de 2θ de 30° à 90°. On remarque la présence des mêmes pics de Ni avec le pic de Ni(111) toujours le plus intense et Ni (200) ainsi que ceux de l'or, Au(111) (intense) et Au (220), (311) (222) en plus Ni₃Si, Ni₂Si et NiSi

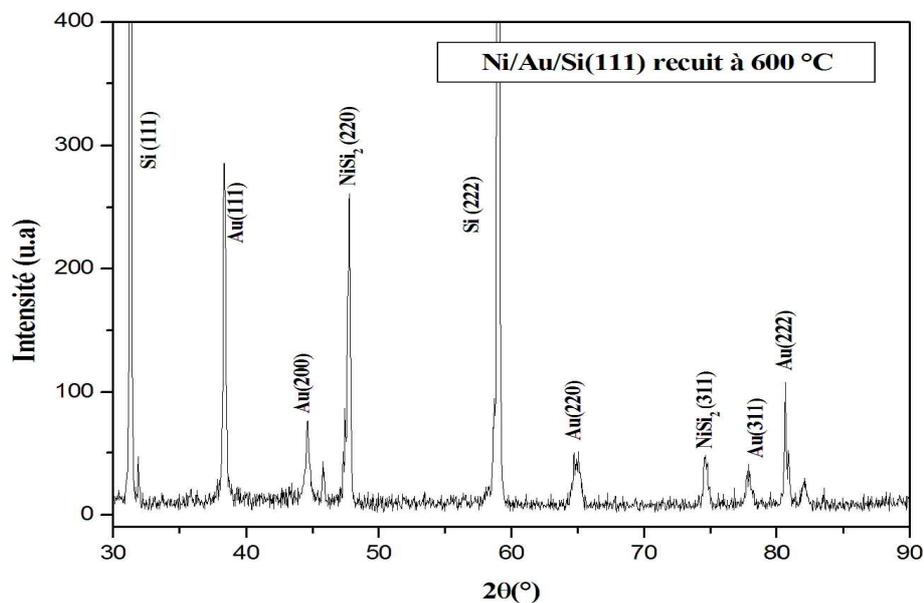


Figure III.19: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon
Ni (700 Å) /Au (350 Å)/Si (111) recuit à 600 °C

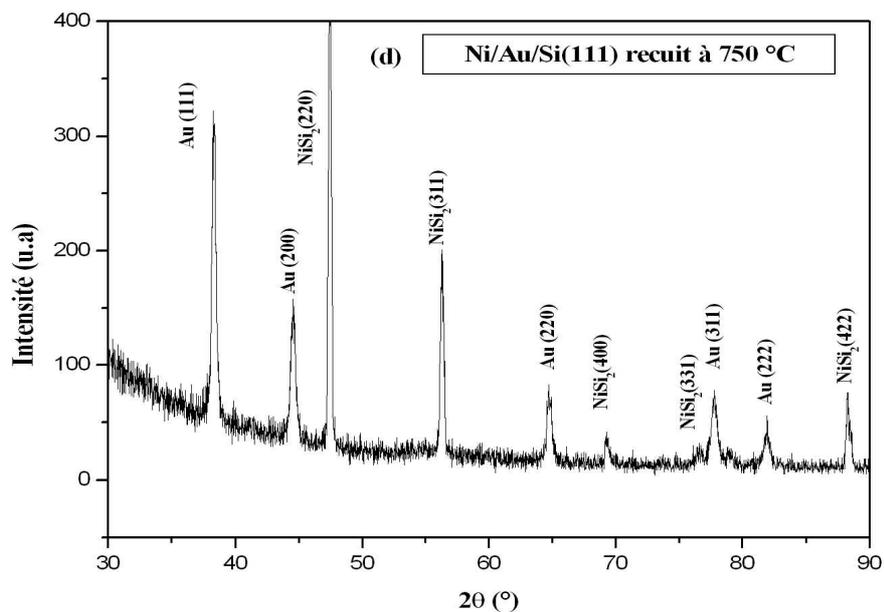


Figure III.20: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon
Ni (1250 Å) /Au (750 Å)/Si (111) recuit à 750 °C

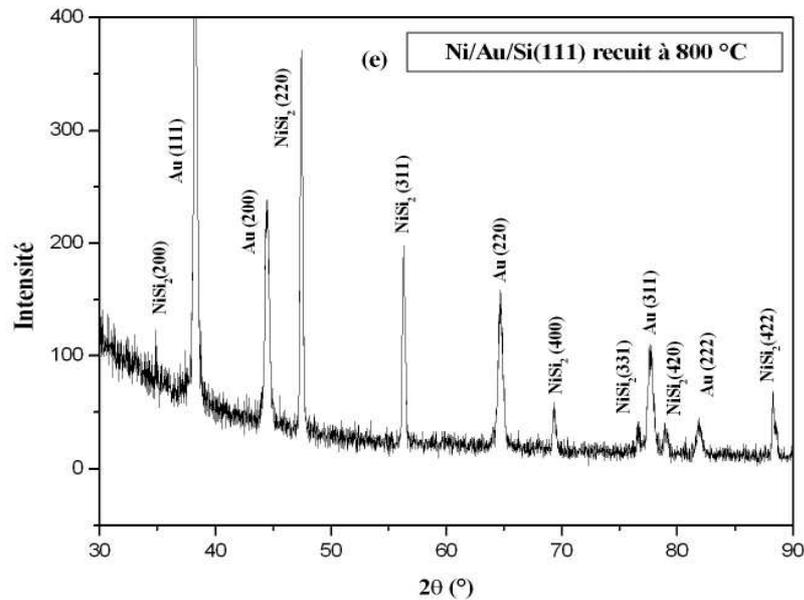
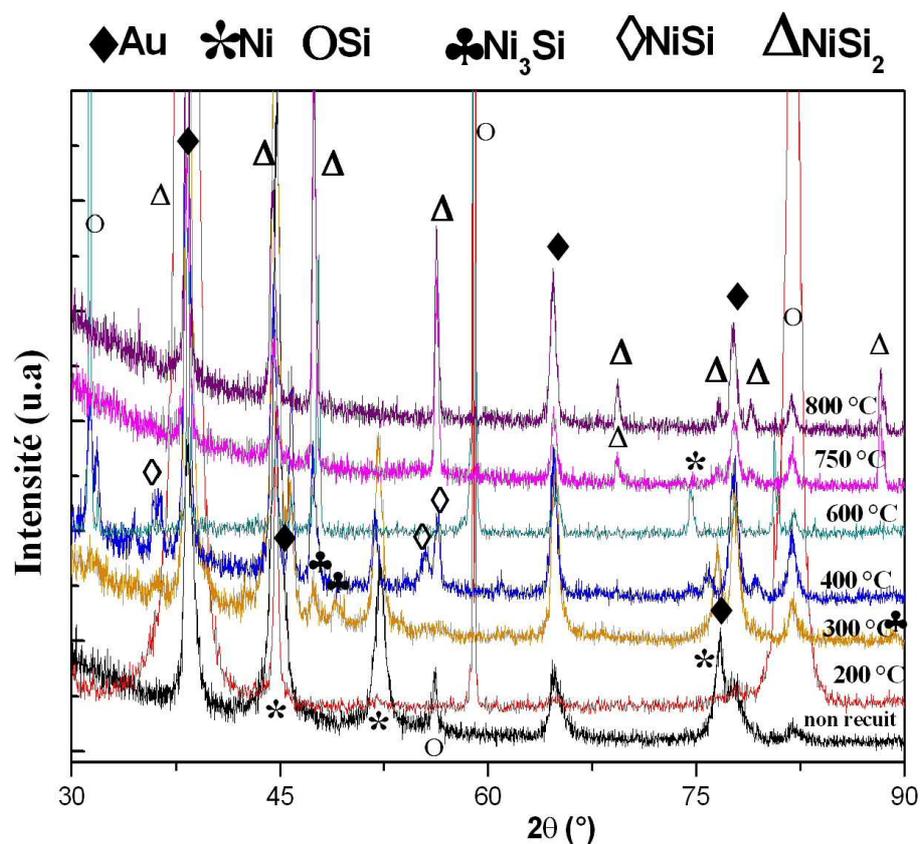


Figure III.21: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon

Ni (1250 Å) /Au (750 Å)/Si (111) recuit à 800 °C

La figure III.19, 20 et 21 représente le spectre de diffraction de rayon X de l'échantillon Ni (1250 Å) /Au (750 Å)/Si (100) d'épaisseurs de Ni et Au de 1250Å et de 750 respectivement, recuit à 600°C, 750°C et 800°C analysé avec un balayage de 2θ de 30° à 90°. On remarque que le pic de Ni avec le pic de Ni(111) a totalement disparu et en plus des pic de l'or, Au (111) (intense) et Au (220), (311) (222), il y a formation à partir de 600°C de la phase NiSi₂ résistive.



La figure III.22: représente la Superposition des Spectres de diffraction des rayons X d'échantillon Ni/Au/Si(100) non recuit et recuit à 200°C, 300°C, 400°C, 600°C, 750°C et à 800°C.

Tableau III.5: Phases cristallographiques du système Ni/Au/Si en fonction de la température de recuit.

phase Température	Ni	Au	Ni ₃ Si	Ni ₂ Si	NiSi	NiSi ₂
Non recuit	(111) (200)	(111) (220) (311) (222)				
300°C	(200) (220)	(111) (200) (220) (311) (222)	(111)			
400°C	(111) (200)	(111) (220) 400°C (311) (222)	(110) (111) (200) (220)	(111) (211) (113) (222) (033)	(002) (200) (111) (112) (211) (212) (013)	
600°C		(111) (200) (220) (311) (222)				(220) (311)
750°C		(111) (200) (220) (311) (222)				(220) (311) (400) (331) (422)
800°C		(111) (200) (220) (311) (222)				(200) (220) (311) (400) (420) (331) (422)

Dans notre étude ici du couple nickel/silicium avec un film de nickel déposé en couche mince, nous avons vu que la première phase qui apparaît à l'interface est Ni₁₇Si₃ très riche en nickel, à 200°C, tant que du silicium ou du nickel sont disponibles. La phase Ni₁₇Si₃ s'est ensuite transmuée en NiSi à la température de recuit de 350°C ; et nous remarquons que le nickel n'a pas totalement réagi avec le silicium. Ce n'est qu'à la température de recuit de 750°C que le nickel résiduel, en réagissant avec le Si s'est totalement transformé en NiSi. Et ce n'est qu'à 800°C, que l'on a vu la formation de la phase NiSi₂. NiSi₂ est formée

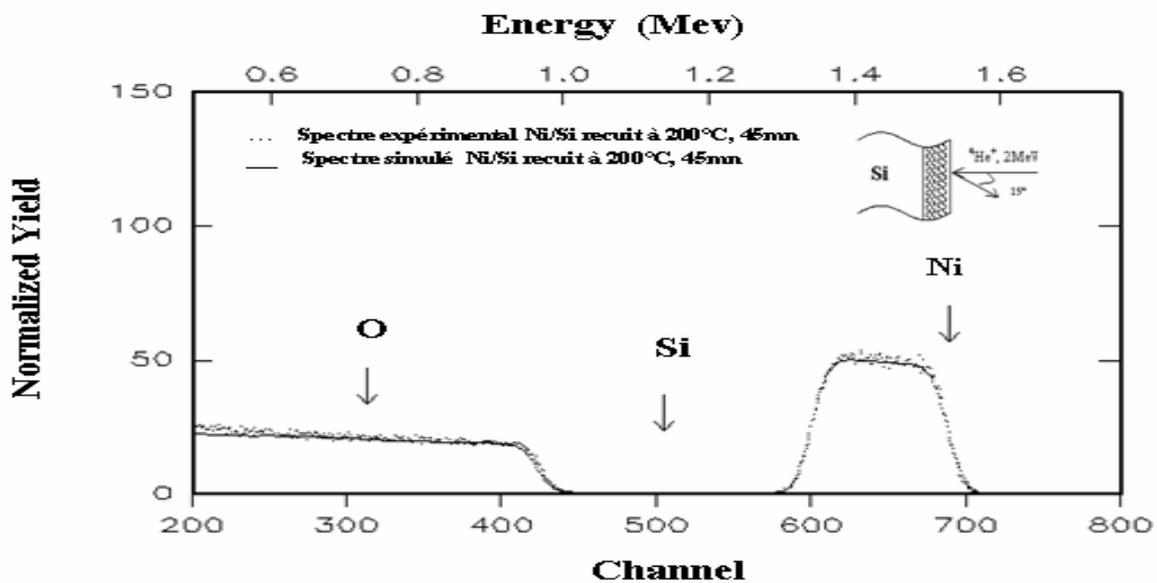
brutalement aux hautes températures ce qui indique la formation de cette phase se fait par nucléation.

Dans le système Ni/Au/ Si, nous remarquons que la présence de la couche d'or (Au) affecte la réaction Ni-Si de manière radicale: Ni₂Si et NiSi apparaissent simultanément et la température de nucléation de NiSi₂ est abaissée à 600°C. Nous tenons à rappeler qu'il n'y a aucun composé stable entre Au et Si et que la solubilité de Au dans Si est limitée.

III.4- Analyse RBS du Système Ni/Si(111)

Tableau III.6 : Données du spectre RBS correspond à l'échantillon Ni/Si(111) après recuit thermique à 200°C

Layer caractéristiques	Layer 1	Layer 2
Thickness (Å)	1750	15000
Composition (%)	Ni 0.9/ O 0.1	Si 1



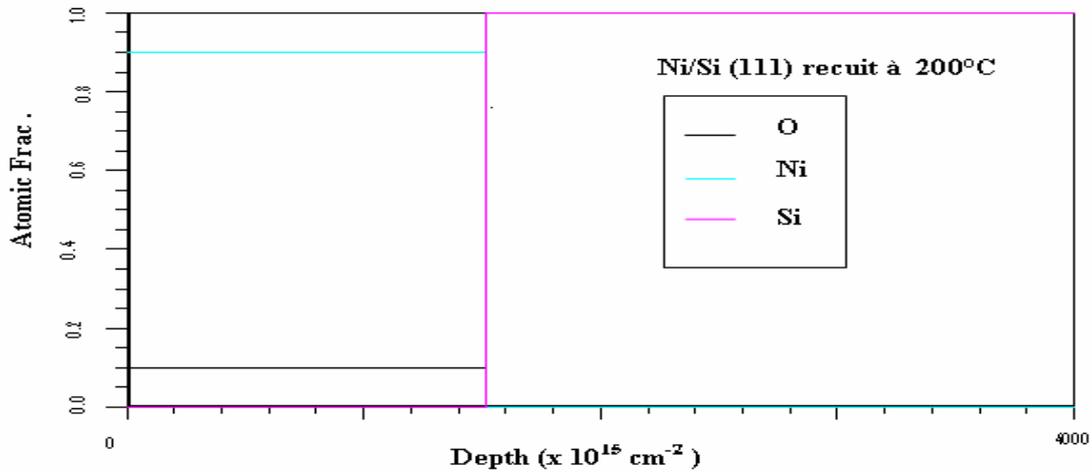
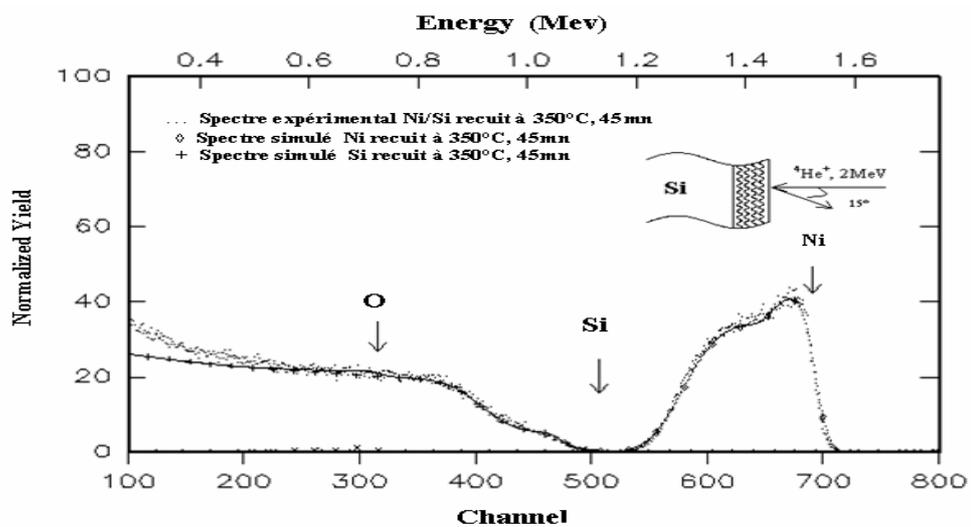


Figure III.21: a) spectre RBS et b) profil de concentration correspondant à l'échantillon Ni/Si(111) après recuit thermique à 200°C.

Tableau III.7: Les données du spectre RBS correspondent à l'échantillon Ni/Si(111) après recuit thermique à 350°C.

Layer / caractéristiques	Layer 1	Layer 2	Layer 3
Thickness (Å)	900	5000	15000
Composition (%)	Ni 0.7 / O 0.25 / Si 0.0	Ni 0.56 / O 0.12 / Si 0.32 avec Si	Si 1



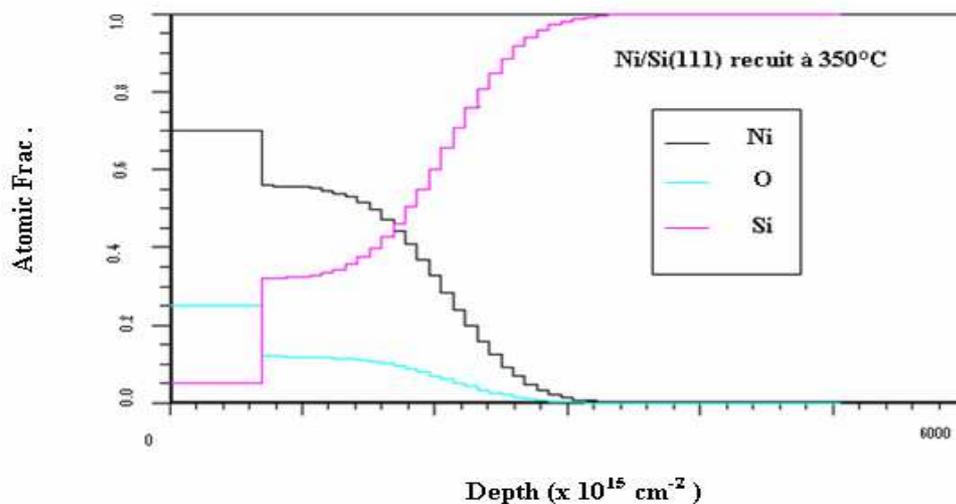


Figure III.22: a) spectre RBS et b) profil de concentration correspondant à l'échantillon Ni/ Si(111) après recuit thermique à 350°C.

Tableau III.8: Données du spectre RBS correspondent à l'échantillon Ni/Si(111) après recuit thermique à 400°C.

Layer	Layer 1	Layer 2
caractéristiques		
Thickness (Å)	6000	15000
Composition (%)	Ni 0.44 /Si 0.48 /O 0.08 /Si	Si 1

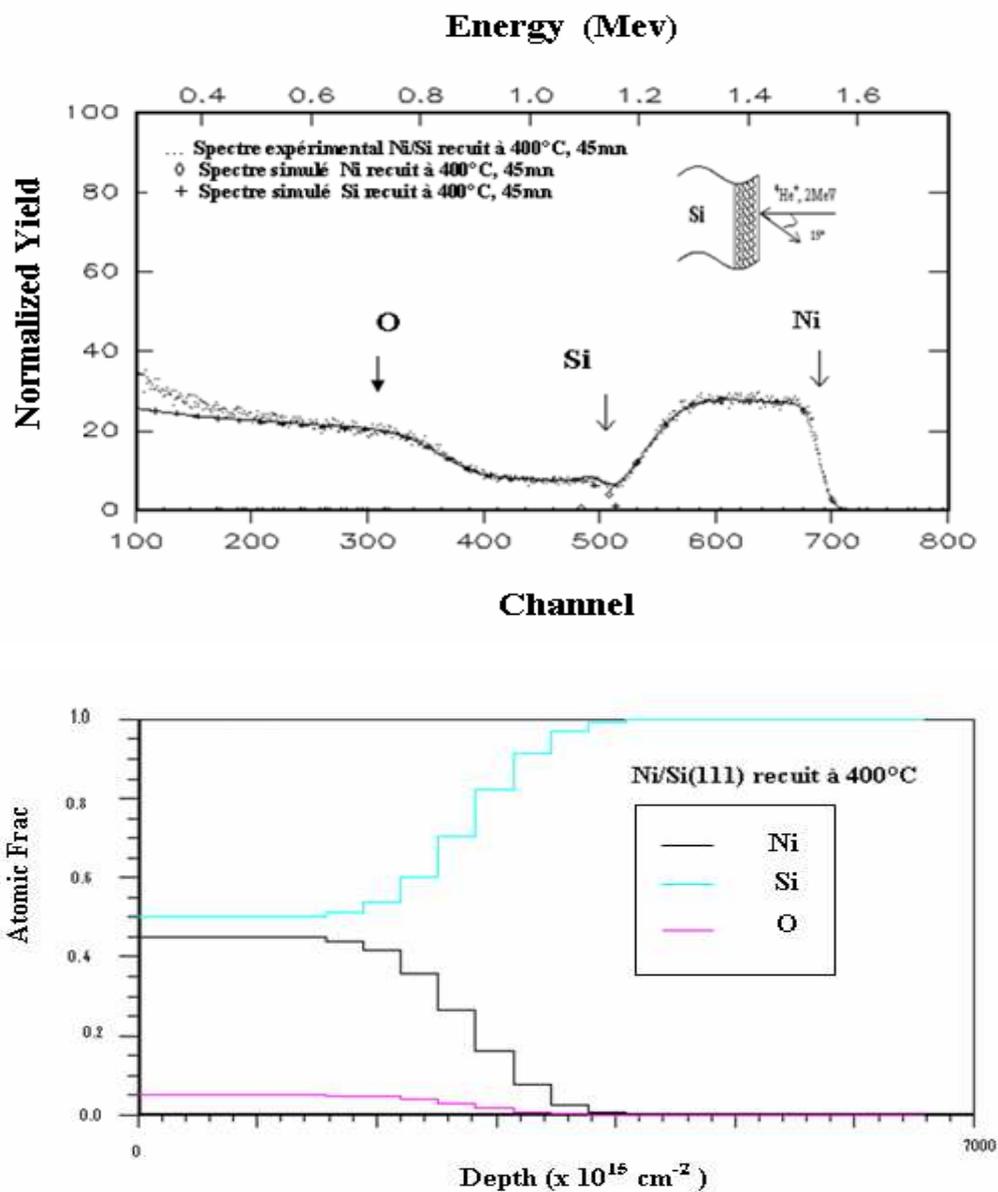


Figure III.23: a) spectre RBS et b) profil de concentration correspondant à l'échantillon Ni/Si(111) après recuit thermique à 400°C.

Tableau III.9: Données du spectre RBS correspondant à l'échantillon Ni/Si(111) après recuit thermique à 600°C.

Layer	Layer 1	Layer 2
caractéristiques		
Thickness (Å)	6000	15000
Composition (%)	Ni 0.45 /Si 0.5 /O 0.05 /Si	Si 1

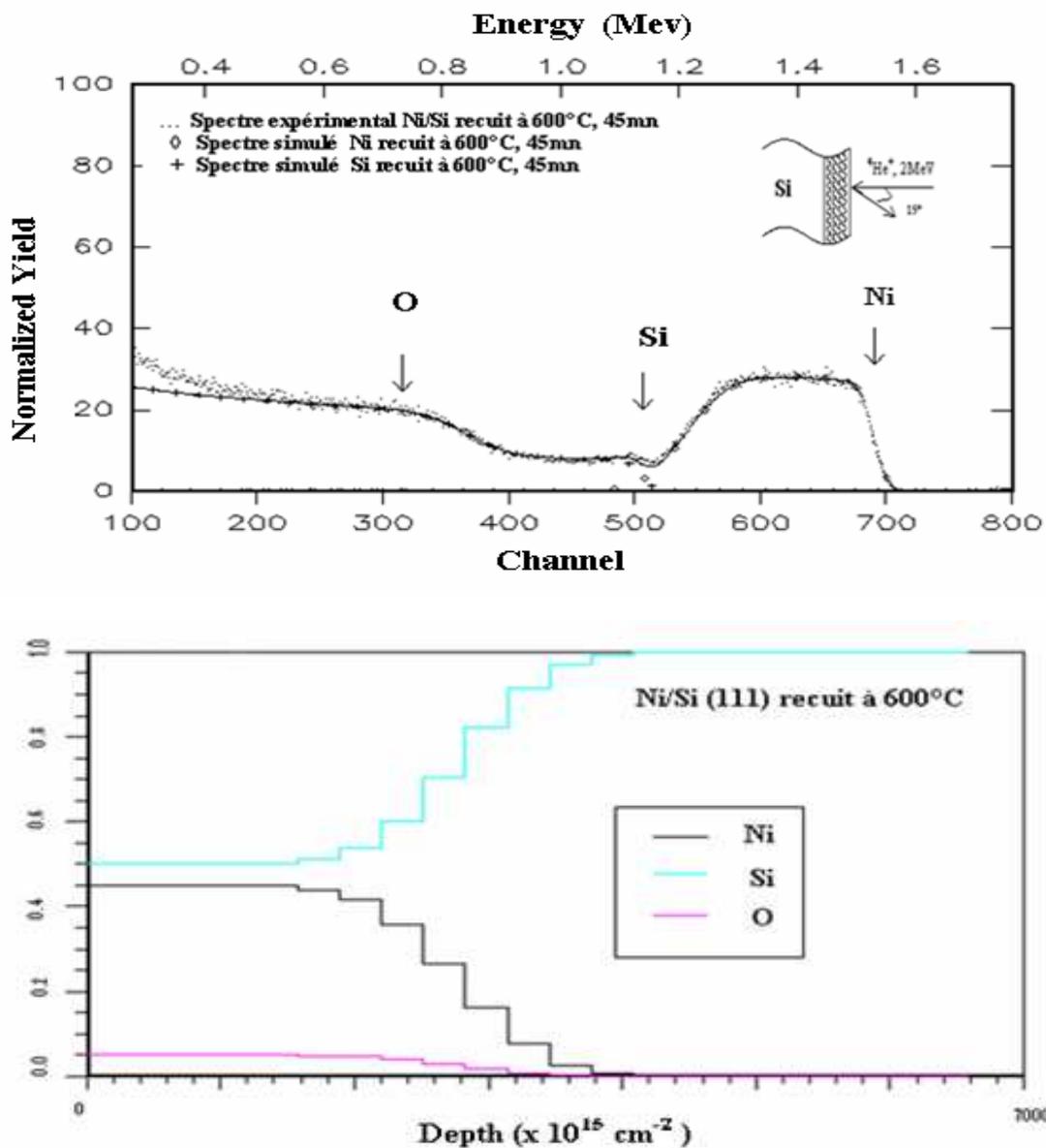


Figure III.24: a) spectre RBS et b) profil de concentration correspondant à l'échantillon Ni/Si(111) après recuit thermique à 600°C

Tableau III.10: Données du spectre RBS correspondant à l'échantillon Ni/Si(111) après recuit thermique à 750°C.

Layer / caractéristiques	Layer 1	Layer 2
Thickness (Å)	7500	15000
Composition (%)	Ni 0.39 / Si 0.61 / Si	Si 1

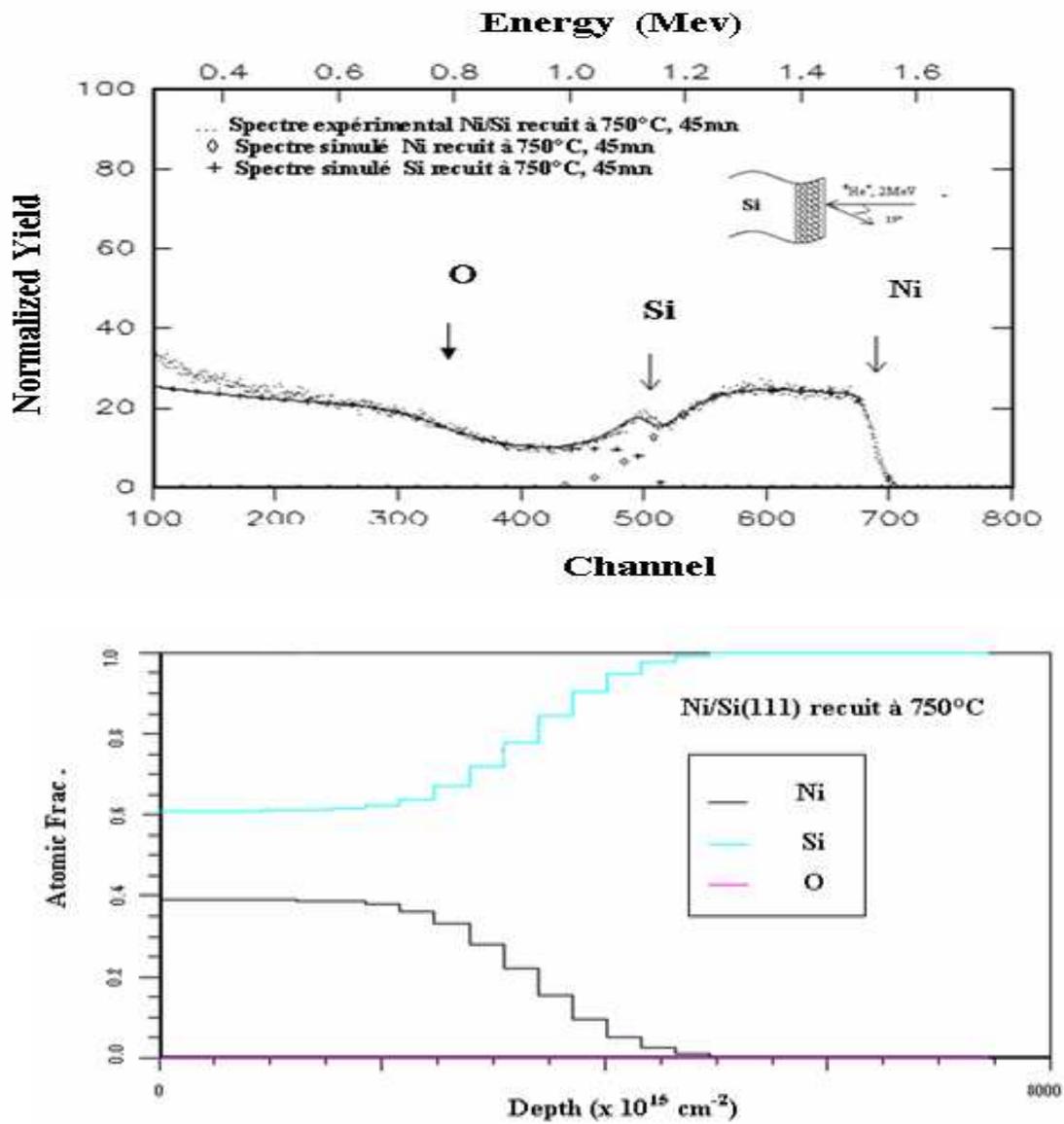


Figure III.25: a) spectre RBS et b) profil de concentration correspondant à l'échantillon Ni/Si(111) après recuit thermique à 750°C.

Tableau III.11: Données du spectre RBS correspondant à l'échantillon Ni/Si(111) après recuit thermique à 800°C.

Layer	Layer 1	Layer 2
caractéristiques		
Thickness (Å)	9800	15000
Composition (%)	Ni 0.29 / Si 0.71 / Si	Si 1

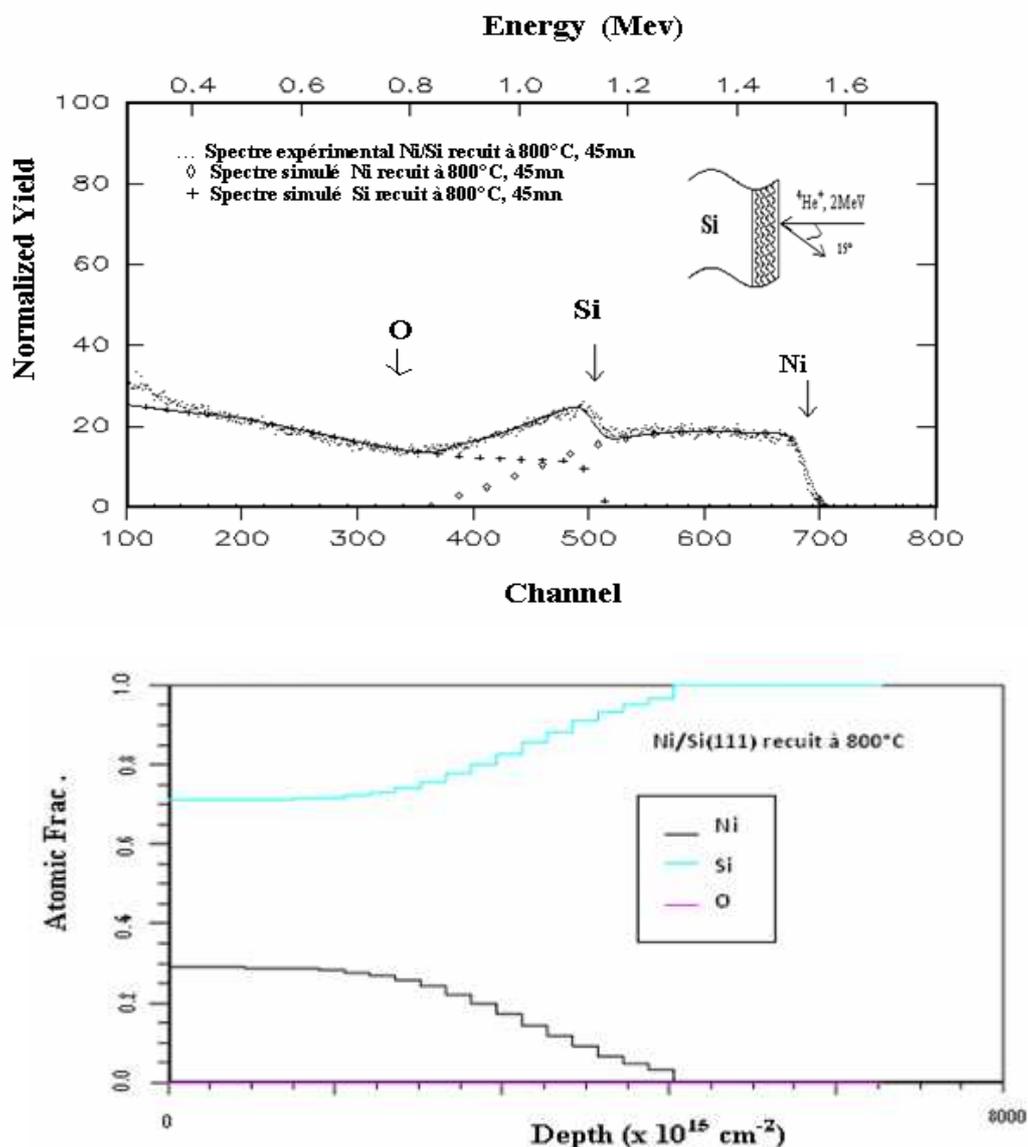


Figure III.26: a) spectre RBS et b) profil de concentration correspondant à l'échantillon Ni/Si(111) après recuit thermique à 800°C.

III.4.2.1 Résultats et discussion :

Des spectres énergétiques RBS typiques ont été enregistrés sur des structures Ni/Si(111) après recuit thermique à 200°C, 350°C, 400°C, 600°C, 750°C et 800°C, pendant 45 minutes. L'analyse de ces échantillons Ni/Si(111) par la technique RBS confirme bien les résultats obtenus par la diffraction X. En effet, Le spectre relatif à la structure traité thermiquement à 200°C (Figure III-21) est formé d'un pic intense et large correspondant au film mince de nickel du côté des énergies élevées et un plateau très large correspondant au substrat de silicium. L'allure de ces deux parties (signaux) est très abrupte à l'interface Ni/Si à cause de l'absence totale de l'interdiffusion de silicium vers la surface. Ici l'analyse DRX indique qu'il n'y a aucune réaction entre le Ni et le substrat Si, bien que l'on observe un faible pic de la phase $\text{Ni}_{17}\text{Si}_3$ très riche en nickel et le pic du nickel est présent et très visible. On

va donc considérer dans notre étude l'échantillon traité thermiquement à 200°C comme un échantillon de référence. L'épaisseur calculée du spectre simulé de la couche de nickel est égale à 1750Å, celle donnée par la microbalance est 1250 Å; dans la limite des mesures d'incertitude, les deux valeurs ne sont pas identiques ; si on prend l'épaisseur de la couche de nickel comme (1500 ± 500) Å, l'erreur est plus que 500 Å, cette dernière peut être expliquée par l'interdiffusion de l'oxygène qui croit l'épaisseur de la couche, ces atomes d'oxygènes ayant été incorporés certainement durant le dépôt.

D'autre part, les spectres RBS des échantillons traités thermiquement entre 350°C et 800°C (les figures (III-22-23-24-25 et 26) ne sont pas similaires à ceux de l'échantillon référence à cause de l'interdiffusion très remarquable des deux éléments à partir de 350°C jusqu'à 800°C. Aussi nous observons une différence dans la composition et les épaisseurs de la couche de nickel qui varie quasi proportionnellement à la température de recuit qui active le phénomène de la diffusion entre les couches.

-A **350°C** (figure III-22-a) : dans la première couche on obtient 70% de nickel, 5% de Si et 30% d'oxygène. En plus de cette dernière, il apparaît une nouvelle couche d'épaisseur 5000Å qui se compose de 56% de nickel, 32% de silicium et 12% d'oxygène, la figure (III-22-b) indique qu'un faible taux de silicium est déjà en surface. La DRX montre que la phase $Ni_{17}Si_3$ s'est transformée en NiSi, plus riche en silicium. Nous remarquons que le pic du nickel diminue de manière constante mais il est toujours présent. Cela suggère qu'il y a interdiffusion et réaction entre le Ni et le Si, mais à ce stade le nickel n'est pas consommé entièrement.

- A **400°C** (figures III-23-a) : à cette température de recuit, la RBS indique qu'il n'y a qu'une seule couche sur le substrat, d'épaisseur 6000 Å et de composition : Ni 0.44 /Si 0.48 /O 0.08 /Si ; la figure (III-25-b) indique que la proportion de silicium présent en surface commence à devenir importante. Ceci est aussi très visible sur le spectre RBS (Figure (III-23-a)). L'analyse DRX indique principalement la présence de NiSi et du nickel.

- A **600°C** (figure III-24-a) : à cette température de recuit, la RBS indique qu'il n'y a qu'une seule couche sur le substrat, d'épaisseur 6000 Å et de composition : Ni 0.45 /Si 0.5 /O 0.05 /Si ; la figure (III-24-b) indique que la proportion de silicium présent en surface commence à devenir importante. Ceci est aussi très visible sur le spectre RBS (Figure (III-24-a)). L'analyse DRX indique seulement la présence de NiSi et de nickel dont l'intensité du pic Ni (111) diminue graduellement.

- A **750°C** (figures III-25-a) : à cette température de recuit, la RBS indique qu'il n'y a qu'une seule couche sur le substrat, d'épaisseur 7500 Å et de composition : Ni 0.39 /Si 0.61 /Si, on remarquera aussi que l'oxygène qui est sûrement du aux conditions de recuit à totalement disparu ici. La figure (III-25-b) indique que la proportion de silicium présent en surface est très importante. Ceci est aussi très visible sur le spectre RBS (Figure (III-25-a)). L'analyse DRX indique la présence de NiSi, et le pic Ni(111) a aussi totalement disparu, donc le nickel résiduel a réagi avec le silicium pour se transformer totalement en NiSi,

- A **800°C** (figure III-26-a) : à cette température de recuit, la RBS indique qu'il n'y a qu'une seule couche sur le substrat, d'épaisseur 9800 Å et de composition : Ni 0.29 /Si 0.71 /Si, on remarquera que l'oxygène dont la présence est sûrement due aux conditions de recuit à totalement disparu ici. La figure (III-26-b) indique que la proportion de silicium présent en

surface est très importante. Ceci est aussi très visible sur le spectre RBS (Figure (III-26-a)) L'analyse DRX indique uniquement la présence de la phase NiSi_2 très riche en silicium.

A plus haute température ($\sim 800^\circ\text{C}$), le NiSi se transforme très rapidement en NiSi_2 , parce que le diagramme de phase Ni-Si, repose sur le fait que la phase NiSi n'est pas la phase en équilibre thermique avec le silicium, mais NiSi_2 . Sous recuit, NiSi se transforme donc en NiSi_2 vers 800°C .

Le système Ni-Si, avec un dépôt de nickel en couche mince est étudié depuis longtemps [102-103] pour différents traitements isothermes et temps de recuit. Toutes les études s'accordent (au premier ordre) sur la formation séquentielle Ni_2Si , NiSi , NiSi_2 . La majorité des auteurs [104, 105], avec des expériences de marqueurs [106,102], s'accordent sur le fait que le nickel est l'espèce majoritaire qui diffuse dans le site interstitiel du réseau de siliciure lors de la formation des siliciures NiSi , Ni_2Si et NiSi_2 . L'écart entre la vitesse de diffusion du nickel et celle du silicium peut être de plusieurs ordres de grandeurs [107] : il est évalué à 10 par d'Heurle, mais dépend beaucoup du mode de diffusion (joints de grain ou massif). Des mesures expérimentales (RBS, position de marqueurs) ont montré que le nickel participe à plus de 95% du flux de diffusion de la masse totale [106].

Dans notre étude ici du couple nickel/silicium avec un film de nickel déposé en couche mince, nous avons vu que la première phase qui apparaît à l'interface est $\text{Ni}_{17}\text{Si}_3$ très riche en nickel, à 200°C , tant que du silicium ou du nickel sont disponibles. Pourtant les composés qui sont aussi riches en nickel, Ni_4Si , Ni_3Si_2 , Ni_5Si_2 , et $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ qui sont prévus par le diagramme d'équilibre des phases ne sont pas présents. La phase $\text{Ni}_{17}\text{Si}_3$ s'est ensuite transmuée en NiSi à la température de recuit de 350°C ; et nous remarquons que le nickel n'a pas totalement réagi avec le silicium. Ce n'est qu'à la température de recuit de 750°C que le nickel résiduel, en réagissant avec le Si s'est totalement transformé en NiSi . Et ce n'est qu'à 800°C , que l'on a vu la formation de la phase NiSi_2 . Ce phénomène, relatif au cas de films minces, concerne des épaisseurs de couche de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, contrairement au cas de film massif pour lequel un apport infini de matière (quelques micromètres) est suffisant pour voir coexister plusieurs phases en présence. C'est le gradient du potentiel chimique et celui de la stœchiométrie qui sont les forces motrices de la diffusion (respectivement loi de Nernst-Einstein et Fick).

Pendant la diffusion, le nickel, espèce la plus mobile, traverse donc la phase qui est en croissance, créant une sursaturation ou une sous-saturation en nickel de la phase selon l'endroit. Le processus de formation est séquentiel : lorsque le nickel n'est plus disponible, une nouvelle phase apparaît à l'interface $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{Si}$, c'est NiSi . Chaque molécule de Ni_2Si donne deux molécules de NiSi , mais c'est le nickel qui possède la diffusivité la plus grande, le silicium ne diffusant quasiment pas.

Un autre travail récent [108], sur la croissance des phases du système Ni/Si en couche mince, permet d'évaluer les cinétiques de Ni_2Si , Ni_3Si_2 et NiSi . Les auteurs proposent un mécanisme de séquence incluant la formation de Ni_3Si_2 . Grâce à une étude couplée XRD et détermination de contraintes de croissance, une corrélation entre la croissance de chaque phase est mise en évidence. La phase Ni_3Si_2 apparaît pendant la formation de Ni_2Si et que cette croissance atteint son maximum à 250°C environ. Puis cette phase disparaît. Elle pourrait être consommée par NiSi mais aussi par Ni_2Si . Cette séquence relativement complexe montre que la phase Ni_3Si_2 joue un rôle très important dans les contraintes de croissance, et devra être prise en considération dans les simulations. Bien que les

interprétations expérimentales ne soient pas terminées, la phase Ni_3Si_2 qui pourrait apparaître par nucléation est difficilement détectable par les techniques conventionnelles ex-situ à moins de réaliser des épaisseurs plus importantes de siliciure. Dans une approche thermodynamique, Bené [107] discute un critère fondé sur la vitesse de changement d'énergie libre appelé FEDR (Free Energy Degradation Rate), qui s'exprime ainsi $-D\Delta G$ où D est le coefficient de diffusion de l'espèce mobile et ΔG la variation d'énergie libre pour former une phase, soit un siliciure sous forme de deux phases, la croissance est susceptible d'être séquentielle ou simultanée. Au début de la réaction, la phase pour laquelle la formation génère le minimum de FEDR va commencer à croître, puis, quand la croissance d'une nouvelle phase réduit l'énergie du système plus vite que la croissance au cours de la première phase, alors la nucléation de cette nouvelle phase va commencer. Le processus de formation séquentielle est la succession des phases suivantes : Ni-Si, Ni-Ni₂Si-Si, Ni₂Si-Si, Ni₂Si-NiSi-Si, NiSi-Si. Lorsque cette première réaction est terminée, à l'interface Ni₂Si/NiSi, il y a décomposition de Ni₂Si selon $\text{Ni}_2\text{Si} \rightarrow \text{NiSi} + \text{Ni}$ et Ni diffuse à travers la phase en croissance NiSi pour réagir avec le silicium à l'interface NiSi/Si selon $\text{Ni} + \text{Si} \rightarrow \text{NiSi}$ (Figure-III-27 (c)). Cette transformation est terminée lorsque Ni₂Si n'existe plus (Figure-III-27 (d)). Chaque molécule de Ni₂Si donnant deux molécules de NiSi.

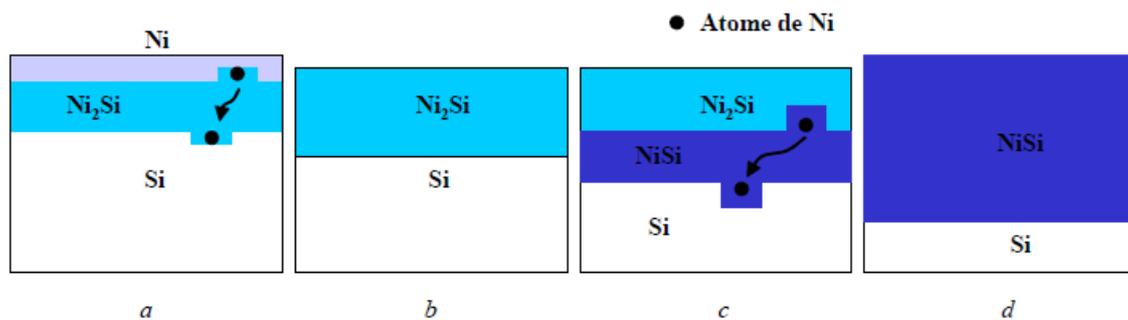


Figure III.27: Représentation schématique de la formation séquentielle impliquant Ni_2Si et NiSi .

En conclusion, on peut dire que 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. Considérons ici l'aspect thermodynamique. L'énergie libre standard de formation d'un siliciure s'écrit :

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

avec ΔH^0 et ΔS^0 l'enthalpie et l'entropie standard de formation.

Il apparaît clairement que, pour le système Ni/Si, l'enthalpie de formation par atome de Ni augmente avec la proportion de silicium (Figure .III. 28).

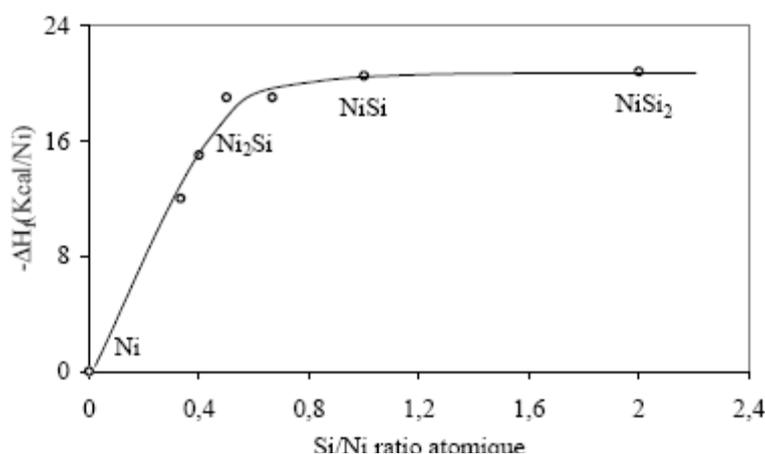


Figure III.28: Chaleur de formation par atome de nickel en fonction du ratio Si/Ni [109].

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

III.5- Mesures électriques

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de recuit sur les propriétés électriques des couches minces de nickel déposées sur substrat de silicium d'orientation (111) système Ni/Si(111) et de nickel déposées sur une couche mince d'or déposée préalablement sur substrat de silicium d'orientation (111) comme une couche barrière, système Ni/Au/Si(111). En effet, la résistivité est très sensible à la variation des propriétés structurales, son étude permet de mettre en évidence, en particulier, l'apparition de nouvelles phases structurales dans les couches minces de nickel déposées sur silicium, la résistivité étant une caractéristique de chaque phase. Cette mesure permet donc de déterminer les phases basses résistances au cours de la formation, mais également d'observer leur domaine de stabilité thermique.

III.5.2- Mesures de la résistivité du système Ni/Si

Les valeurs mesurées de la résistivité sont dépendantes des conditions de l'expérience, et en particulier des effets de bords, de la distance entre les pointes et des contacts pointe/échantillon. Ces conditions peuvent changer d'un échantillon à l'autre. C'est donc relativement à cela qu'il faut discuter ces résultats. Notre étude ici ne peut être que qualitative.

Nous avons représenté dans le tableau III.12, un résumé des valeurs moyennes de la résistivité des couches minces de Ni déposées sur un substrat de Si(111) après un traitement thermique à 200, 350, 400, 600, 750 et 800°C. Ces résultats sont reportés sur la figure III. 29 sous forme de courbe d'évolution la résistivité en fonction de la température.

Sur la figure III. 29 nous pouvons en effet voir, qu'à la température de 200°C, la valeur mesurée de la résistivité ρ est de 10,27 ($10^{-6}\Omega.cm$), puis à partir de 350°C, elle évolue vers des valeurs plus faible. Cette évolution est beaucoup plus apparente entre 400°C et 750°C, où

nous observons un grand creux dans la courbe ; et à partir de 750°C, on observe, à nouveau, l'augmentation de la résistivité.

Tableau III.12: valeurs moyennes de la résistivité des couches minces de Ni déposées sur un substrat de Si(111) après un traitement thermique à 200, 350, 400, 600, 750 et 800°C

Echantillon	I (mA)	ΔV (mV)	R_{\square} (Ω)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}10^{-8}$)	Valeur moyenne de ρ ($\Omega \cdot \text{cm}10^{-8}$)
200°C	20	3.485	0.790	988.106	1027.743
	20	3.775	0.855	1068.796	
350°C	20	3.029	0.686	857.585	908.548
	20	3.389	0.756	956.96	
400°C	40	3.921	0.441	551.25	563.418
	40	4.039	0.453	566.25	
600°C	40	4.582	0.518	648.639	630.236
	40	4.322	0.489	610.833	
750°C	40	4.460	0.505	631.368	671.5725
	40	5.028	0.569	711.776	
800°C	10	3.261	0.518	648.639	1817.378
	0	3.158	0.489	610.833	

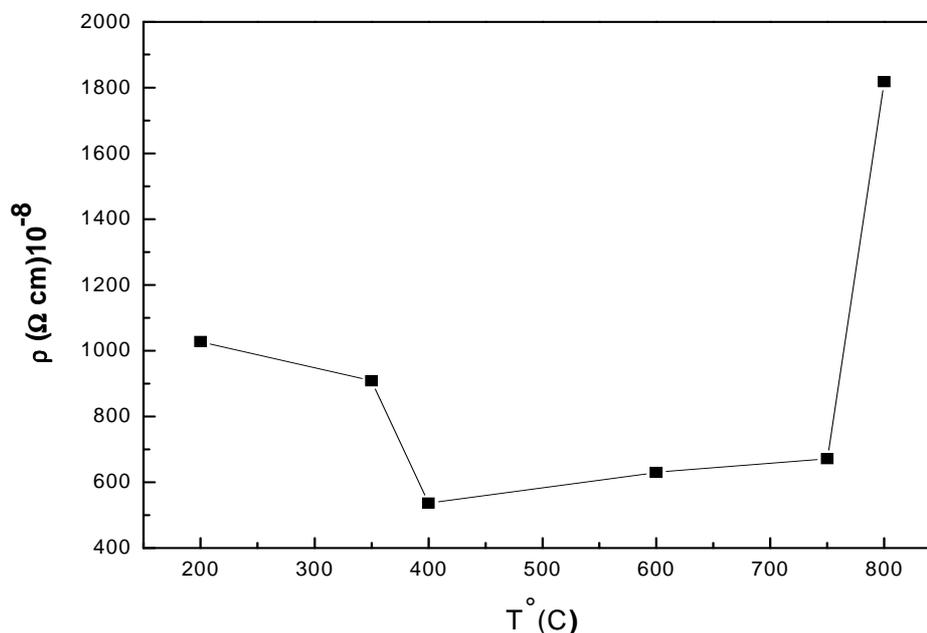


Figure III.29: variation de la résistivité en fonction de la température de recuit pour Ni/Si(111).

Nous pouvons estimer la gamme dans la quelle se situe la valeur de la résistivité de la phase Ni_6Si_f :

$$\rho (\text{Ni}_6\text{Si}_f) = [25-35] \mu\Omega.\text{cm} \quad [9]$$

Cependant, il est possible également que l'épaisseur, ou plus particulièrement de nombre de grains (ou joints de grains), influence la mesure de R.

Tableau III.13: présente les résistivités des siliciures de nickel connus.

Phase	Ni_3Si	$\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$	Ni_2Si	$\Theta \text{Ni}_2\text{Si}$	Ni_3Si_2	NiSi	NiSi_2
$\rho (10^{-6}\Omega.\text{cm})$	180	149.5	24	?	79	14	50-60

Si nous observons maintenant les résultats obtenus par la diffraction des rayons X pour les mêmes échantillons, nous remarquons que :

- Après le recuit à 200°C, il y a formation de la phase $\text{Ni}_{17}\text{Si}_3$, très riche en nickel, le pic du nickel est toujours présent. La résistivité du nickel tirée de la littérature est de l'ordre de 6-10 ($\mu\Omega.\text{cm}$), alors que la valeur mesurée pour notre échantillon est de 10.27 $\mu\Omega.\text{cm}$: cette valeur de résistivité est proche de celle de nickel. Ceci est une confirmation que notre couche ici est principalement formée de nickel.

- Entre 350°C et 750°C il y a d'abord l'apparition de la phase NiSi, de très faible résistivité (voir les tableaux I.2 et III.12), dont la proportion augmente dans la couche avec la température (voir tableau III.4) : ceci est en accord avec la courbe de la résistivité qui présente un minimum dans cette plage de température.

- et à 800°C, la DRX indique que tout le NiSi se transforme très rapidement en NiSi₂, phase très résistive (voir les tableaux I.2 et III.12): ce qui entraîne normalement une augmentation de la résistivité dans la couche : il y a en effet une croissance sensible de la courbe ici.

III.5.3- Mesures de la résistivité du système Ni/Au/Si

Dans le tableau III.14, en vue de la comparaison de la variation de la résistivité des systèmes Ni/Si et Ni/Au/Si en fonction de la température, nous avons reporté quelques valeurs de la résistivité pour quelques températures, à partir desquelles nous avons tracé les courbes de variation sur la figure.

Tableau III.14: variation de la résistivité en fonction de la température pour les systèmes Ni/Si et Ni/Au/Si.

Tr (°C)	Phases formés pour Ni/Si	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Phases formés pour Ni/Au/Si	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)
300°C	Ni	$1243.768 \cdot 10^{-8}$	Ni, Au, Ni ₂ Si, Ni ₃ Si, Si	$640.63 \cdot 10^{-8}$
400°C	Ni, NiSi, Ni ₂ Si	$563.418 \cdot 10^{-8}$	Ni, Au, Ni ₃ Si, NiSi	$1071.911 \cdot 10^{-8}$
750°C	Ni Si	$671.5725 \cdot 10^{-8}$	Au, NiSi ₂	$5634.414 \cdot 10^{-8}$

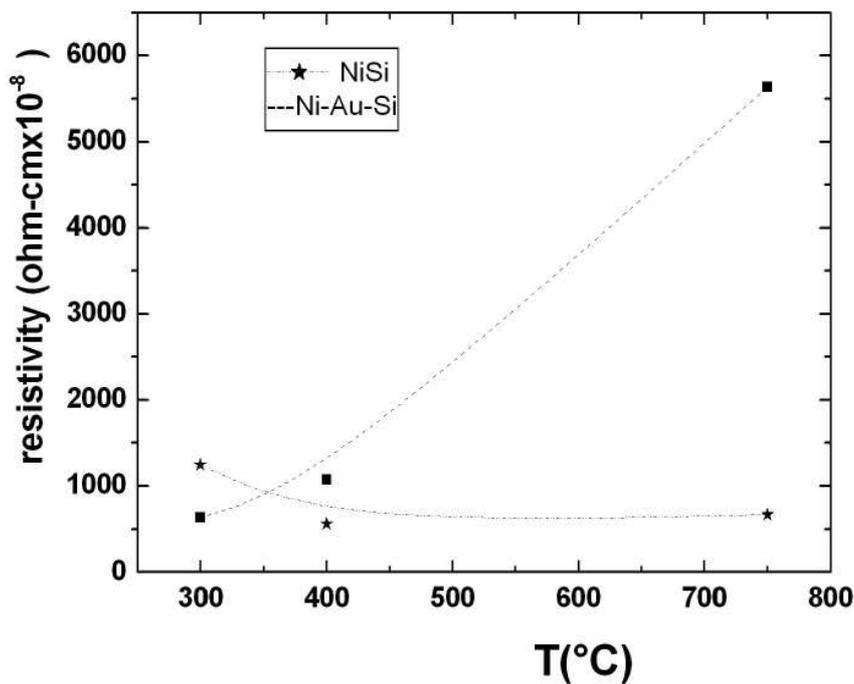


Figure III.30: variation de la résistivité en fonction de la température pour les systèmes Ni/Si et Ni/Au/Si

*à $T=300\text{ °C}$: avant toute réaction Ni-Si dans le système Ni/Au/Si, la résistivité est élevée pour Ni/Si (due aux phases Ni_2Si et Ni_3Si) et faible pour Ni/Au/Si (l'or diminue la résistivité).

*à $T=400\text{ °C}$: la résistivité dans Ni/Au/Si est un peu plus grande par rapport au système Ni/Si, les deux systèmes contiennent des phases moins résistives (NiSi , Ni), Ni_3Si pour Ni/Au/Si et Ni_2Si pour Ni/Si, ainsi que le système Ni/Au/Si contient de l'or.

*à $T=750\text{ °C}$: la résistivité de Ni/Si est faible par rapport au système Ni/Au/Si, le système Ni/Si contient seulement la phase moins résistive NiSi, mais le système Ni/Au/Si contient la phase la plus résistive NiSi_2 à partir de 600 °C .

En conclusion, nous pouvons affirmer qu'il y a une corrélation entre les valeurs de la résistivité mesurées et les résultats obtenus par la diffraction de R-X et la littérature [95-96].

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

L'objet de notre travail était d'étudier ici est la stabilité de l'interface Ni/Si(111) en fonction de la température pour cala, nous avons préparé des couches minces de nickel (Ni) sur un silicium monocristallin d'orientation (111), (100) et (110) auxquelles nous avons fait subir des recuit aux températures de 200, 350, 400, 600, 750 et 800°C. et étudier l'effet d'une couche tampon d'or (Au) sur la formation des siliciures de Nickel dans le système Ni/Au/Si.

Avant cela, nous avons étudié les différents paramètres influençant la formation des couches minces métalliques déposées sur un substrat de silicium par évaporation par effet Joule. Ces paramètres sont : La pression d'évaporation (P), vitesse de pompage (V_p), vitesse de pompage, courant de chauffage. Après cela, dans le but d'étudier

La caractérisation de couches ainsi obtenues a été faite par les techniques suivantes :

- la diffraction des rayons X (DRX).
- la diffusion par la technique de rétrodiffusion des particules alpha (Rutherford Backscattering RBS).
- la mesure de la résistivité électrique par la technique des quatre pointes.

Les résultats suivants ont été obtenus:

Concernant le système Ni/Si :

- 1- Pour l'échantillon non recuit, nous n'observons aucune réaction entre le silicium et le nickel
- 2- Après le recuit à 200°C, il ya formation de la phase $Ni_{17}Si_3$, très riche en nickel, le pic du nickel est toujours présent.
- 3- Après le recuit à 350°C, la phase $Ni_{17}Si_3$ s'est transformée en NiSi, plus riche en silicium. Mais nous remarquons que le pic du nickel diminue de manière constante. Cela suggère qu'il y a interdiffusion entre le Ni et le Si ; Des résultats similaires ont été obtenus pour les recuit de 400 et 600°C,(mais à 400°C il y a des traces de Ni_3Si et Ni_2Si) mais nous remarquons que le pic du nickel diminue de manière constante : il ya donc réaction entre le Ni et Si.
- 4- Au recuit de 750°C, le pic du nickel a totalement disparu. Ceci indique que le Nickel résiduel a totalement réagi avec le Si.
- 5- Après le recuit à 800°C, la seule Phase qui apparaît est le $NiSi_2$, riche en Silicium : Ceci indique que le nickel et le silicium se sont totalement mélangés dans la matrice du silicium, comme il sera confirmé plus loin par l'analyse RBS. Le suivi de la diffusion et le profil en concentration par la technique RBS montre en premier temps dans l'échantillon non traité

thermiquement, le silicium diffuse vers la surface mais à faible diffusion, et atteint à la surface d'après les spectres énergétiques des échantillons traités à 200°C, à 400°C et à 600°C.

6- Nous avons l'effet de recuit à 200, 350, 400, 600, 750 et 800°C pendant 45 mn sur la résistivité des couches minces de nickel déposées sur substrat de silicium d'orientation (111). Nous avons trouvé que la résistivité est très sensible à la variation des propriétés structurales. Cette mesure nous a permis de déterminer les phases basses résistances formées, mais également d'observer leur domaine de stabilité thermique. En conclusion, nous pouvons affirmer qu'il y a une corrélation entre les valeurs de la résistivité mesurées et les résultats obtenus par la diffraction de R-X et la littérature.

Concernant le Système Ni/Au/Si :

Nous remarquons que la présence de la couche d'or (Au) affecte ces caractéristiques de manière radicale: Ni₂Si et NiSi apparaissent simultanément et la température de nucléation de NiSi₂ est abaissée. Nous tenons à rappeler qu'il n'y a aucun composé stable entre Au et Si et que la solubilité de Au dans Si est limitée

Références

Bibliographiques

- [1]. J. Li. E. Seidel and j. W. Mayer, Material Research Society Bulletin [MRS] XIX (8). p15 , (1994).
- [2]. <http://perso.orange.fr/Michel.hubin/physique/phys.htm>.
- [3]. N. Bouaouadja, Matériaux métalliques, Office Des Publications Universitaires.
- [4]. H. Jiang, H. J. Wlatlaw, M. Ostling, F. M. D'heule, C. S. Petterson, J. Appl. Phys 65, p567, (1989).
- [5]. S. P. Murarka, Mater letters 1, p26, (1982).
- [6]. K. N. Tu, J. W. Mayer, Thin film interdiffusion and reaction, Ed Wiley-Interscience, New York, chap10, p359, (1978).
- [7]. K. Maex, M. Von Rossum, Properties of Metal Silicides. EMIS Data Reviews. Vol. 14, INSPEC, (1995).
- [8]. F. M. D'heurle, P. Gas, Kinetics of formation of silicides. Journal of Material Research, vol.1, p261, (1986).
- [9]. P. Gas, F. M. D'heurle, K. Legoues, Formation of intermediate phases, Ni_3Si_2 and Pt_6Si_5 : Nucleation, identification, and resistivity. Journal of Applied Physics, vol. 59, n°.10, (1986).
- [10]. M. A. Nicolet, S. S. Lau, VLSI Electronic Microstructure science, Ed G. Einspien. B. Larrae, Academic Press New York, p330, (1983).
- [11]. G. Ottaviani, sciences technology 16, p1112, (1979).
- [12]. F. M. D'heurle, P. Gas, J. Materials Research (1), p205, (1986).
- [13]. R. Buiz, G. w. Rubloff, Phy Rev B 15, p115, (1984).
- [14]. N. Benouattas, Thèse de magister, univ de Constantine, (1993).
- [15]. R. Anderson, J. Baglin, J. Dempsey et al. Nucleation controlled thin-film Interactions: Some silicides. Applied Physic letters, vol.35, no.3, p 285, (1979).
- [16]. T. Barge, Formation de siliciures par réaction métal -silicium: rôle de la diffusion. Thèse, Axi-Marseille III, (1993).
- [17]. J. E. Baglin, F. M. D'heurle. Analysis of the diffusion controlled growth of cobalt Silicides. Journal of Material Research, vol. 10, no.5, p.1134, (1995).
- [18]. J. E. E. Baglin, H. A. Atwater, D. Gupta et al, Radioactive Ni^* tracer study of the

- nickel silicide growth mechanism. *Thin Solid Film*, vol.93, p255, (1982).
- [19]. P. Gas, F. M. D'heurle, Formation of silicide thin films by solid state reaction. *Applied Surface Science*, vol.73, p153, (1993).
- [20]. P. Gas, Silicides thin films formed by metal/ silicon reaction: role of diffusion. *Materials Science Forum*, vol. 155, p39, (1994).
- [21]. F. Cacho, thèse du doctorat, Collège doctoral de Mines Paris (2005).
- [22]. T. Narishige, M. Onishi, T. Shimosaki et al, Réactives diffusion in a Ni-Si bulk diffusion couple, *Materials transactions JIM*, 35, p. 868-872, (1994).
- [23]. J. H. Gülpen et al, Growth of silicides in Ni-Si and Ni-SiC bulk diffusion couples, *Zeitschrift fur metallkunde*, 86, p. 531-539, (1995).
- [24]. E. R. Weber, *Appl. Phys. A*, 30. 1, (1983)
- [25]. D. Gilles, W. Bergholz, W. Schröter. *J. Appl. Phys.* 59, p3590, (1986).
- [26]. S. S. Lau, J.W.Mayer et K. N. Tu, *J. Appl. Phys*, 49, p4005, (1978).
- [27]. T. G. Finstad, A Xe marker study of the transformation of Ni₂Si to NiSi in thin films, *Physica status solidi (a)*, p. 223-228, (1981).
- [28]. F. M. d'Heurle, C. S. Petersson, L. Stolt et B. Strisker, Diffusion in intermetallic compounds with the CaF₂ structure: A marker study of the formation of NiSi₂ thin films, *Journal of applied physics*, 53, p. 5678-5681, (1982).
- [29]. F. M. d'Heurle, C. S. Petersson, J. E. E. Baglin et al, Formation of thin films of NiSi : metastable structure, diffusion mechanisms in intermetallic compounds, *Journal of applied physics*, 55, p. 4208-4218, (1984).
- [30]. T. Barge, P. Gas, F. M. D'heurle. Analysis of the diffusion controlled growth of cobalt silicides. *Journal of Material Research*, 10, no. 5, p. 1134, (1995).
- [31]. J. C. Ciccariello, N. Guelton, S. Poize et al, Lattice and grain boundary diffusion in bulk silicides: case of Ni₂Si. *Defect and diffusion Forum*, vol. 66, p1377, (1989).
- [32]. R. Pourtois, C. L. Ramilier, S. S. Lau et al, Radioactive silicon as a marker in thin- film silicided formation. *Applied physics Letters*, , vol. 30, p. 501-503, (1977).
- [33]. T. G. Finstad, A Xe marker study of the transformation of Ni₂Si to NiSi in thin films. *Physica Status Solidi (a)*, vol. 63, issue 1, p223, (1981).

- [34]. F. M. D'heurle, C. S. Petersson, L. Stolt et al, Diffusion in intermetallic compounds With the CaF₂ structure: A marker study of the formation of NiSi₂ thin films. Journal of Applied Physics, vol. 53, p5678; (1982).
- [35]. F. M. D'heurle, P. Gas. Kinetics of formation of silicides. Journal of Material Research , vol. 1, p205, (1986).
- [36]. F. M. D'heurle, P. Gas, J. Philibert, Diffusion – Reaction: The Ordered Cu₃Au Rule and Its Corollaries. Solid State Phenomenon, vol. 41, p.93, (1985).
- [37]. P. Prikryl, V. Chab, R. Cerny, Computational modelling of solid- state reactions in the Ni-Si systems induced by lasers, Journal of Computational and Applied Mathematics, vol. 63, p. 357, (1995).
- [38]. R. Cerny, V. Cab, P. Prikryl, Numerical simulation of the formation of Ni silicides induced by pulsed lasers. Computational Material Science, vol.4, no. 3, p269, (1995).
- [39]. K. N. Tu, W. K. Chu et J. W. Mayer. Structure and Growth Kinetics of Ni₂Si on Si, Thin Solid Films, 27, p. 403-413, (1975).
- [40]. G. Ottaviani, Review of binary alloy formation by formation by thin film interaction, Journal of vacuum science and technology, 16, p. 1112-1119, (1979).
- [41]. A. Merabet, Thèse de magister, univ de Sétif, (1988).
- [42]. P. G. Shewmon, Diffusion in Solids, (J. Williams Book Company, Jenks OK, p2, (1983).
- [43]. W. Ostwald, Z, Physik Chem. (22), p22, (1997).
- [44]. D. S. Williams, R. Rappand et J. P. Hirth, « thin solid films » 147 (1) (), p47, (1986).
- [45]. R. Pretorius, Vacuum 41 (4-5), p10389, (1990).
- [46]. G. Maeder, Metallurgie, tome 1. Centre inter- regional de l'Ensaïn. Paris.
- [47]. M. Tinani, A. Muelier, Y. Gao et al, In situ real time study of nickel silicide phase formation. Journal of Vacuum Science & Tecknology B, vol. 19, n°. 2, p376, (2001).
- [48]. P. Nash and A. Nach. Binary alloy phase diagrams, ASM international, (1990).
- [49]. C. Canali, G. Majini, Ottaviani et G. Celloti. Phase diagrams and metal-rich silicide formation, Journal of physics, 50, p. 255-258, (1979).
- [50]. S. P. Murarka, Mater letters 1, p 26. (1982).
- [51]. K. N. Tu, J .W. Mayer, Thin film interdiffision and reaction, Ed Wiley- Interscience,

- NewYork, chap10, p359, (1978).
- [52]. A. Richard, A. M. Durand, « *La pratique du vide et des dépôts de couches minces* », Ed In Fine.
- [53]. M. A. Nicol et, S.S. Lau, VLSI Electronic Microstructure science, Ed G. Einspienich, B. Larraee, Academic Press New York, p330. (1983).
- [54]. N. Benouattas, Thèse de magister, univ de constantine. (1993).
- [55]. [http://fr.Pulsed/Laser/Deposition \(PLD\) 5.mht](http://fr.Pulsed/Laser/Deposition (PLD) 5.mht).
- [56]. Traitement des surfaces. PVD, cours de J. P. Manaud, (2001).
- [57]. J. H. Gülpen et al, Growth of silicides in Ni-Si and Ni-SiC bulk diffusion couples, Zeitschrift fur metallkunde, 86, p. 531-539, (1995).
- [58]. E. R. Weber, Appl. Phys. A, 301, p43, (1983).
- [59]. D. Gilles, W. Bergholz, W. Schröter, J. Appl. Phys. 59, p3590, (1986).
- [60]. S. S. Lau, J. W. Mayer et K. N. Tu, J. Appl. Phys., 49, p4005, (1978).
- [61]. T. G. Finstad, A Xe marker study of the transformation of Ni₂Si to NiSi in thin films, Physica status solidi (a), p. 223-228, (1981).
- [62]. F. M. d'Heurle, C. S. Petersson, L. Stolt et B. Strisker, Diffusion in intermetallic compounds with the CaF₂ structure: A marker study of the formation of NiSi₂ thin films, Journal of applied physics, 53, p. 5678-5681, (1982).
- [63]. F. M. d'Heurle, C. S. Petersson, J. E. E. Baglin et al, Formation of thin films of NiSi: metastable structure, diffusion mechanisms in intermetallic compounds, Journal of applied physics, 55, p. 4208-4218, (1984).
- [64]. F. M. d'Heurle et P. Gas, Kinetics of formation of silicides: a review, Journal of materials research, 1, p. 205-221, (1986).
- [65]. R. Pretorius, Z. L. Liao, S. S. Lau, M. A. Nicolet, Dissociation mechanism for solid-phase epitaxy of Si in the Si 100/Pd₂Si/Si (amorphous) system, Applied physics letters, 29, p. 598-600, (1976).
- [66]. P. S. Lee. « Enhanced stability of Nickel silicide for advanced CMOS silicon technologies », PhD thesis, National university of Singapore, (2001).
- [67]. Fabrice Nemouchi, « Réactivité de films nanométriques de nickel sur substrats

- silicium- germanium», PhD thesis, Université d'Aix-Marseille III, (2005).
- [68]. D. R. Zrudsky, H. D. Bush, J. R. Fasset, The review of scientific instruments, 37 (7), p. 885-890, (1966).
- [69]. D. K. Schroder. « Semiconductor Material and Device Characterization », Wiley-Interscience, (1998).
- [70]. A. Vappaille et R. Castagné, Dispositifs et circuits intégrés semiconducteurs, Bordas. Paris (1990).
- [71]. D. David et R. Caplain, Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces, édition EYROLLES (1988).
- [72]. M. Gerl et J. P. Issi, Physique des matériaux, PPUR. Lausanne (1997).
- [73]. A. I. Maarooof and B. L. Evans, J. Appl. Phys. 76, p. 1047-1054, (1994).
- [74]. B. Ghebouli, Thèse de Magister, UFA de Sétif (1996).
- [75]. E. Loeizig, Thèse de doctorat, univertité Paul Cezanne Aix-Marseille III.
- [76]. C. lavoie, F. M. d'heurle, C. Detavernier, et C. Cabral Jr, Micro. Eng., 70, p144, (2003).
- [77]. F. F. Zhao, et al, Micro. Eng 71, p104, (2004).
- [78]. D. Larry. P E Hanke. Handbook of analytical methods for materials, p35. Copy right (2001).
- [79]. R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, Materials Science and Technology, Volume 2A, Part I, New York; Basel; Cambridge, VCH (1992).
- [80]. H. Lee, W. Yu, and Y. Kwon, Proceedings of the Third International Conference on Information Technology, IEEE (2006).
- [81]. P.S. Lee, «Enhanced stability of Nickel silicide for advanced CMOS silicon technologies », PhD thesis, National university of Singapore, (2001).
- [82]. Fabrice Nemouchi, « Réactivité de films nanométriques de nickel sur substrats silicium - germanium », PhD thesis, Université d'Aix-Marseille III, (2005).
- [83]. D. R. Zrudsky, H. D. Bush, J. R. Fasset, The review of scientific instruments, 37 (7),

- p. 885-890, (1966).
- [84]. D. K. Schroder. « Semiconductor Material and Device Characterization », Wiley-Interscience, (1998).
- [85]. A. Vappaille et R. Castagné, Dispositifs et circuits intégrés semiconducteurs, Bordas. Paris (1990).
- [86]. D. David et R. Caplain, Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces, édition EYROLLES (1988).
- [87]. H. Lüth, Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films, Springer Study Edition (2001).
- [88]. H. Bubert and H. Jenett, Surface and Thin Film Analysis, Wiley-VCH (2002).
- [89]. A. Kumar, U. Welzel, E.J. Mittemeijer, Acta Materialia, 54, p. 1419-1430, (2006).
- [90]. M. Gruyters, Surf. Sci, p. 515 53–60, (2002).
- [91]. G. B. Cho, K. K. Cho, K. W. Kim, Materials Letters 60, p. 90 - 93. (2006).
- [92]. T. Kada, M. Ishikawa, H. Machida, A. Ogura, Y. Ohshita, K. Soai, J. Crystal Growth 275, p. 1115–1119, (2005).
- [93]. M.T. Perez-Frias, J. Flores, J. L. Vicent, J. Appl. Phys. 64(10), p. 6110-6112, (1986).
- [94]. B. T. Jonker, J. J. Krebs, and G. A. Prinz, J. Appl. Phys. 64(10), p. 5340- 5342, (1988).
- [95]. P. J. Brown, J. B. Forsyth, The Crystal Structure of Solids, Edward Arnold (1973).
- [96]. H. P. Klug and L. E. Alexander, X- Ray-Diffraction Procedures, John Wiley & Sons (1974).
- [97]. B. Ghebouli, Thèse de Magister, UFA de Sétif, (1996).
- [98]. B. Ghebouli, A. Layadi and L. Kerkache, Eur. Phys. J. AP. 3, p. 35-39, (1998).
- [99]. L. Eckertová, Physics of Thin Films, 2e edition, Plenum Press, (1986).
- [100]. P. Beneben, F. Durut. Nickelage électrolytique : mise en œuvre, Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques, M 1611.
- [101]. A. Bourzami, B. Ghebouli, A. Kharmouche, A. Guittoum, A. Layadi, O. Lenoble, M. Piecuch, Ann, Chim. Sci. Mat., 30 (2), p. 207-215, (2005).
- [102]. F. M. d'Heurle, C. S. Petersson, L. Stolt et B. Strisker, Diffusion in intermetallic compounds with the CaF₂ structure: A marker study of the formation of NiSi₂ thin

- films, Journal of applied physics, 53, p. 5678-5681, (1982).
- [103]. F. M. d'heurle, C. S. Petersson, J. E. E. Baglin et al, Formation of thin films of NiSi: metastable structure, diffusion mechanisms in intermetallic compounds, Journal of applied physics, 55, p. 4208-4218, (1984).
- [104]. F. M. d'heurle et P. Gas, Kinetics of formation of silicides: a review, Journal of materials research, 1, p. 205-221, (1986).
- [105]. R. Pretorius, Z. L. Liao, S. S. Lau et M. A. Nicolet, Dissociation mechanism for solid phase epitaxy of Si in the Si 100/Pd₂Si/Si (amorphous) system, Applied physics letters, 29, p. 598-600, (1976).
- [106]. T. G. Finstad, A Xe marker study of the transformation of Ni₂Si to NiSi in thin films, Physica status solidi (a), p. 223-228. (1981).
- [107]. F. Cacho, Thèse du doctorat, Collège doctoral de Mines Paris, (2005).
- [108]. C. Rivero, Contraintes mécaniques induites par les procédés de la Microélectronique : développement des contraintes lors des réactions Co-Si et Ni-Si, Thèse, Aix Marseille III, (2005).
- [109]. G. V. Samsonov et I. M. Vinitskii. Handbook of refractory compounds, IFI/Plenum, New York, (1980).

ملخص:

في هذا العمل ، التفاعل في الحالة الصلبة قبل هذا، و بهدف دراسة استقرار
السطح البيني Ni/Si بدلالة درجة الحرارة، قمنا بتحضير طبقات رقيقة من
Ni وضعت في الفراغ على شرائح من السيليسيوم موجهة (111) تم تلدينها حراريا
في الفراغ في مجال حراري 200، 300، 350 ، 400 ، 600 ، 750، 800 درجة
مئوية لمدة 45 دقيقة. النتائج المحصل عليها وضحت تشكيل الطور Ni₂Si ثم NiSi
ثم NiSi₂ .

الكلمات المفتاحية: النيكل، الانتشار السيليسيوم ، الذهب، الشرائح الرقيقة، RBS،
انعكاس دقائق الفا DRX انعراج الاشعة السينية

Abstract:

The purpose of our study here Before this, and in the purpose to study the Ni/Si interface stability as a function of temperature, we have deposited Nickel thin films on monocrystalline silica substrate with (111), (100), (110) orientations. These samples underwent a heat treatment at temperatures of 200, 300, 350, 400, 600, 750 and 800°C. We Found that the Ni₂Si, NiSi and NiSi₂ silicates are formed sequentially with raising temperature. We also found that the presence of a gold (au) thin film affected these properties drastically:: Ni₂Si and NiSi appear simultaneously and the temperature of NiSi₂ is lowered.

Keywords: Diffusion, Nickel, Au, thin films, Silicon, DRX, RBS

Résumé :

L'objet de notre étude ici Avant cela, dans le but d'étudier la stabilité de l'interface Ni/Si en fonction de la température, nous avons préparé des couches minces de nickel (Ni) sur silicium monocristallin d'orientation (111), (100), (110) auxquelles nous avons fait subir des recuit aux températures de 200, 300, 350, 400, 600, 750 et 800°C. Nous avons trouvé que les siliciures Ni₂Si, NiSi et NiSi₂ se formaient séquentiellement à mesure que la température de recuit est augmentée. Nous avons aussi trouvé que la présence de la couche d'or (Au) affect ces caractéristiques de manière radicale: Ni₂Si et NiSi apparaissent simultanément et la température de nucléation de NiSi₂ est abaissée. Nous tenons à rappeler qu'il n y a aucun composé stable entre Au et Si et que la solubilité de Au dans Si est limitée

Mots-clés: Diffusion, Nickel, Au, couches minces, Silicium, DRX, RBS

Résumé :

L'objet de notre étude ici Avant cela, dans le but d'étudier la stabilité de l'interface Ni/Si en fonction de la température, nous avons préparé des couches minces de nickel (Ni) sur silicium monocristallin d'orientation (111), (100), (110) auxquelles nous avons fait subir des recuit aux températures de 200, 300, 350, 400, 600, 750 et 800°C. Nous avons trouvé que les siliciures Ni₂Si, NiSi et NiSi₂ se formaient séquentiellement à mesure que la température de recuit est augmentée. Nous avons aussi trouvé que la présence de la couche d'or (Au) affect ces caractéristiques de manière radicale: Ni₂Si et NiSi apparaissent simultanément et la température de nucléation de NiSi₂ est abaissée. Nous tenons à rappeler qu'il n y a aucun composé stable entre Au et Si et que la solubilité de Au dans Si est limitée

Mots-clés: Diffusion, Nickel, Au, couches minces, Silicium, DRX, RBS