REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :56/Ds/2022
Série :05/Phy/2022

THÈSE

Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat en Sciences en
PHYSIQUE

OPTION : SEMI-CONDUCTEURS

THÈME :

ELABORATION ET CARACTERISATION DES SILICIURES DE TERRES RARES ET DE METAUX DE TRANSITION

Mme Hadda FIAD

Soutenue le : 06/07/2022

Devant le jury :

Président :	E.-H. BOUDJEMA	Prof	Université Frères Mentouri Constantine 1
Rapporteur :	R. AYACHE	Prof	Université de Batna 2
Co-rapporteur :	A. BOUABELLOU	Prof	Université Frères Mentouri Constantine 1
Examinateurs :	H. AKKARI	Prof	Université de Batna 2
	C. SEDRATI	M.C.A	Ecole Nationale Polytechnique Constantine

Mes remerciements vont tout d'abord à DIEU le Tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données pour réaliser ce travail.

Dédicaces

A mes chers parents ***Aissa et Zahia***

A mon cher époux Adel

A mes enfants adorés

Maram, Abderrahmane, Ishak et Ibrahim Khalil

A mes frères ***Youcef, Fares et Khaled***

A mes soeurs et leurs petites familles

Abla, Malika, Imane, Fatima et Soulef

A ma belle mère ***Meriem***

A mes belles sœurs ***Nadjah, Hanan et*** *leurs petites familles*

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin

Hadda

Remerciements

Un travail de thèse ne peut être mené à bien sans l'aide d'autres scientifiques. Les lignes suivantes rendent hommage à plusieurs personnes sans lesquelles ce travail n'aurait jamais abouti.

Mes remerciements vont tout d'abord à Mr. R. Ayache, Professeur à l'Université Batna, avec qui j'ai eu la chance et l'honneur de travailler, d'être dirigé, en me faisant bénéficier de ses compétences scientifiques, sa riche expérience et ses qualités humaines. Qu'il trouve en ces quelques mots toutes mes reconnaissances, ma gratitude et mon profond respect pour son assistance, ses précieux conseils, sa compréhension, sa patience et sa disponibilité au long de thèse qu'il a dirigé. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse considération.

Je tiens à exprimer ma très grande reconnaissance et le témoignage de mon profond respect à Mr. A. Bouabellou, Professeur à l'Université Frères Mentouri Constantine 1, pour avoir mobilisé son temps et sa compétence, afin d'accepter de co-diriger mon travail, Je le remercie aussi pour m'avoir transmis son savoir scientifique, pour l'attention qu'il a porté à cette thèse, pour les encouragements, sa constante disponibilité et son aide précieuse.

J'adresse mes sincères remerciements à Mr. E. Boudjema professeur à l'Université Frères Mentouri Constantine 1 de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Je remercie Mr. H. Akkari, Professeur à l'Université de Batna et Mr. C. Sedrati, Maître de Conférences A à l'Ecole Nationale Polytechnique Constantine 3, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Une bonne partie expérimentale de ce travail de thèse a été effectuée au sein du laboratoire de DANPHYSIK A/S du centre de recherche de Rossendorf-Dresde (Allemagne).

Mes sincères remerciements vont à Mr A. Derafa, Professeur à l'Université de Sétif 1 pour la réalisation des expériences de pulvérisation cathodique et DRX in situ.

Merci au professeur A. Benhaya et à toute son équipe au sein du Laboratoire «Laboratoire d'Electronique Avancee » (LEA) pour l'analyse MEB.

J'exprime mes remerciements à toute l'équipe du Laboratoire L.C.I.M.N de l'Université de Sétif, pour son aide afin d'analyser mes couches minces par AFM.

Enfin je dédie ce travail à mes amis et connaissances pour leurs encouragements, en particulier : *Sana, Asma, Meriem, Ikhlas, Safia,Nadi*a et à tous les membres du groupe LCMI, Constantine 1.

Constantine, Juin 2022

Hadda FIAD

Tables des Matières

Table des Matières

Introduction générale…… 1

Chapitre I

Généralités sur les siliciures

1. Siliciures…… 3

1.1. **Technologie des siliciures** …… 3

1.2. **Classification des siliciures**…… 3

1.2.1. Siliciures de métaux de transition …… 6

1.2.2. Siliciures de terres rares (STR) …… 8

1.3. **Formation des siliciures**…… 9

2. Mécanismes fondamentaux de germination et de diffusion…… …… 11

2.1. **Rappel sur la germination** …… 11

2.2. **Mécanisme de Formation des phases dans les siliciures**……..... 14

1.3.1. Cinétique contrôlée par la réaction …… 14

1.3.2. Cinétique contrôlée par la diffusion …… 15

1.3.3. Cinétique contrôlée par la nucléation …… 16

2.3. **Le processus de croissance des siliciures**…… 17

2.3.1. Cas d'une seule phase…… 17

2.3.2. Cas de deux phases…… 19

a. Croissance simultanée de deux phases…… 19

b. Formation séquentielle des phases…… 21

3. Siliciure binaire Y/Si …… 22

3.1. Diagramme de phase du système binaire Y /Si…….…….. 22

3.2. Structure cristallographique des siliciures d'yttrium……..….. 24

3.3. Propriétés des siliciures d'yttrium……..…… ..….. 25

4. Siliciure binaire Ni/Si…… ……..…..……. 26

4.1. Diagramme de phase du système Ni/Si ……. 26

4.2. Structure cristallographique des siliciures de nickel …… 27

5. Siliciures ternaires Ni /Y/Si…….……...… 28

5.1. Diagramme de phase de système Ni/Y/Si…… 28

Chapitre II
Techniques d'élaboration et de caractérisation

1. Techniques d'élaboration……..……. 29

1.1. Implantation ionique……..……. 29

1.1.1. le principe ……. 29

1.1.2. Types de l'implantation ionique …… ...…..…. 30

a. Implantation par faisceaux d'ions……..... 30

b. Implantation par immersion dans un plasma ……....…. 31

1.1.3. Application de l'implantation ionique ……...….. 31

1.1.4. L'implanteur ionique ……..…. 32

1.1.5. Profil de distribution des atomes implantés …….…….. 33

1.1.6. Simulation des trajectoires de particules……..…. 34

1.2. Pulvérisation cathodique (sputtering) ……..… 36

1.2.1. Principe ……..…..…… …….. 36

1.3. Procédés d'élaboration des films minces de Y/Si et de Ni /Y/Si…… 38

1.3.1. Nettoyage des substrats. ……..… 38

1.3.2. Elaboration de siliciure Y/Si……..……. 38

1.3.3. Traitements thermiques. …….. 38

1.3.4. Elaboration de siliciure Ni/Y/Si……..……. 39

2. Les techniques de caractérisation…….….. 39

2.1. La diffraction des rayons X…….….. 39

2.1.1. Principe ……..…….. 39

2.1.2. Technique de mesure…….. 40

a- Mode θ-2θ……..…. 41

b- Analyses sous incidence rasante…… ……..….. 42

2.1.3. Conditions expérimentales……. 42

2.2. Spectroscopie par rétrodiffusion Rutherford…… 42

2.2.1. Principe ……...……...…. 42

2.2.2. Facteur cinématique ……..…… 43

2.2.3. Section efficace de diffusion …….. 45

2.2.4. Perte d'énergie …… 46

2.2.5. Straggling. …….….. 47

2.2.6. Le spectre RBS ……..……...…. 47

2.2.7. Conditions expérimentales……...…… 49

2.3. Spectroscopie Raman……..…….……...……. 49

2.3.1. Principe ……..……...…. 49

2.4. Analyse par MEB et EDX ……..…….……. 52

2.4.1. Principe ……..…….. 52

2.4.2. . Conditions expérimentales…… 53

2.5. Microscopie à force atomique (AFM) ……... 54

2.5.1. Principe ……..……..…. 54

2.5.2. Conditions expérimentales……..……..... 56

Chapitre III

Résultats et discussions

1. Système binaire Y/Si ……..……..…..…..…… 57

1.1. Analyse par difraction des rayons X (DRX) ……..……. 57

1.1.1. Echantillon non recuit du système Y/Si(111) …….. 57

1.1.2. Echantillon du système Y/Si(111) recuit à 600°C ,800°C et 1000°C……... 59

1.2. Analyse du système Y/Si (111) par RBS ….…….……...…… 62

1.2.1. Etalonnage expérimental du détecteur RBS……..…..…….……. 63

1.2.2. Echantillon Y/Si non recuit …… ……..……..…. 64

1.2.3. Echantillon Y/Si(111) recuit à 600°C …….…… 66

1.2.4. Echantillon Y/Si(111) recuit à 800°C et à 1000°C…… 68

1.3. Analyse par Spectroscopie Raman…… 72

1.4. Analyse par microscopie électronique à balayage …….……... 74

1.5. Analyse par microscopie à force atomique ……..…… 75

2. Système ternaire Ni/Y/Si recuits à différentes températures…….…… 77

2.1. Analyse par difraction des rayons X (DRX) …..……..… 77

2.1.1. Analyse de l'échantillon non recuit du système Ni / Y/Si(111)…… 77

2.1.2. Analyse de l'échantillon du système Ni/Y/Si(111) recuit à 150-400°C…….…... 78

2.2. Analyse par microscopie électronique à balayage ……..……...……..… 85

2.3. Analyse par microscopie à force atomique ……..… 87

Conclusion ……..…..…… …… 88

Sommaire des Figures

Chapitre I

Figure I.1. Formation des siliciures…… 3

Figure I.2. Différentes techniques de préparation des couches minces de siliciures …… 10

Figure I.3. Variation de l'énergie ΔG libre en fonction du rayon **r** du germe dans le cas d'une germination homogène……. ……..…….... 13

Figure I.4. Profils de concentration pour trois valeurs de Dt……..…. 15

Figure I.5. Profils de concentration C en fonction de la durée de diffusion…… 16

Figure I. 6. Formation des différentes phases suivant le flux de diffusion……. 20

Figure I.7. Diagramme des phases à l'équilibre thermodynamique du système Y/Si……..…….. 23

Figure I.8. Schéma des structures cristallines de la phase YSi_2 ((a) et (b)) $et\ YSi_{1.7}\ (c)$……..…… ……..…… 25

Figure I.9. Diagramme de phases du Ni-Si…… …… …… 26

Figure I.10. Les structures des composés formés par le Nickel et le Silicium …… …… 27

Figure I. 11. Diagramme de phases à l'équilibre thermodynamique du système Ni/Y/Si ….. 28

Chapitre II

Figure II.1. Schéma de cascades de collisions créées à l'intérieur de la cible soumise à l'implantation ionique.……..…….…… ……..……..……..……..…….. **30**

Figure II.2. Types d'implantation ionique ……..…… …….…….. **31**

Figure II.3. Représentation schématique d'un implanteur ionique…….…… **32**

Figure II.4. Evolution d'un ion à travers le cristal créant des défauts ponctuels et amorphisant les zones voisines de la trajectoire……..…….. **34**

Figure II.5. Profondeur moyenne de pénétration t Rp. et deux écarts types, l'un suivant la direction d'incidence, et l'autre perpendiculairement à cette direction …… **34**

Figure II.6. Parcours des ions yttrium……..……... **35**

Figure II.7. Distribution des ions de Y implantés dans Si avec une énergie de 195 keV …. **36**

Figure II.8. Schéma de principe de la pulvérisation cathodique ……..….. **37**

Figure II.9. Schéma de principe de la diffraction des rayons X. ……... **40**

Figure II.10. Schéma d'un diffractomètre à compteur opérant selon la configuration de Bragg-Brentano…… **41**

Figure II.11. Principe de l'analyse RBS ……..…… **43**

Figure II.12. Représentation schématique de la diffusion Schéma de M. Guihard.……..….. **44**

Figure II.13. Section efficace différentielle……..… **45**

Figure II.14. Schéma du spectre d'énergie d'ions rétrodiffusés (m_1, Z_1, E_0) d'un échantillon composé d'un substrat (m_2, Z_2) et d'une couche en surface (m_3, Z_3) d'une épaisseur d …….. **50**

Figure II.15. Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman. ν_0 correspond à la fréquence d'excitation du laser, ν_{vib} correspond à la fréquence de vibration de la molécule analysée …… ……..…….…… ……..…….……. **50**

Figure II.16. Schéma de pénétration du faisceau d'électron dans un échantillon en MEB …. **53**

Figure II.17. Microscope à balayage électronique de type Phenom ProX……. **54**

Figure II.18. Schéma de principe d'un AFM. ……..…….…… ……..…….…… **55**

Figure II.19. Mode vibratoire (a) et mode contact (b) en AFM. ……..…….…… ……. **56**

Chapitre III

Figure III.1. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Y/Si(111) non recuit…… **58**

Figure III.2. Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon Y/Si (111) recuit à 600°C pendant 1 h.…… ……..…….…… **59**

Figure III.3. Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon Y/Si (111) recuit à 800°C pendant 1 h.…… ……..…… **60**

Figure III.4. Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon Y/Si (111) recuit à1000°C pendant 1 h.…… …… ……..… **61**

Figure III.5. Diagrammes de diffraction de rayons X des échantillons Y/Si (111)…….... **62**

Figure III.6a. Spectre RBS de l'échantillon Y/Si (111) non recuit……..…… **65**

Figure III.6b. Profil de concentration atomique des éléments Y et Si de l'échantillon non recuit. ……..……..…… ……..……..…… ……..……..…… ……..……..… **66**

Figure III.7a. Spectre RBS de l'échantillon Y/Si (111) recuit à 600°C, pendant 1h.……. **67**

Figure III.7b. Profil de concentration atomique des éléments Y et Si de l'échantillon traité à 600°C pendant une heure. ……..……..…… ……..……..…… ……..……..…..… **68**

Figure III.8a.Spectre RBS de l'échantillon Y/Si (111) recuit à 800°C, pendant 1h……... **69**

Figure III.8b. Profil de concentration atomique des éléments Y, O et Si de l'échantillon traité à 800°C pendant une heure. ……..……..…… ……..……..…… ……..……. **69**

Figure III.9a. Spectre RBS de l'échantillon Y/Si (111) recuit à 1000°C, pendant 1h.…… **70**

Figure III.9b. Profils de concentrations atomiques des éléments Y, O et Si de l'échantillon traité à 1000°C pendant une heure. ……..……..…… ……..……..…….. **70**

Figure III.10. Spectres expérimentaux RBS des échantillons du système Y/Si sans recuit et recuit pendant 1h à 600, 800 et 1000°C.…… **72**

Figure III.11. Spectres Raman des échantillons du système Y/Si non recuit et recuits pendant 1h à 600, 800 et 1000°C. ……..……..…… ……..……..…… ……..……. **73**

Figure III.12. Micrographies MEB de l'échantillon Y/Si (111) non recuit ...……. **74**

Figure III.13. Micrographie MEB de l'échantillon Y/Si (111) recuit à 600°C pendant 1 h... **75**

Figure III.14. Images AFM des surfaces d'échantillons Y/Si(111) non recuit (a) et recuits à 600°C (b) et 800°C (c). ……..……..…… ……..……..…… ……..……..……... **76**

Figure III.15. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Ni/Y/Si(111) non recuit. **78**

Figure III.16. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon recuit à 150 -400°C……. **79**

Fig. III.17. Courbes de DRX in situ de Ni/Y/Si(111) durant une rampe de température entre 150°C et 400°C avec un pas de 5°C. **……..……..…… ……..……..…… ……..…** **84**

Figure III.18. Micrographies MEB d'échantillon Ni/Y/Si (111) non recuit **……..……..…..** **85**

Figure III.19. Micrographies MEB d'échantillon Ni/Y/Si (111) recuit à 150°C-400°C **……** **86**

Figure III.20. Images AFM des surfaces d'échantillons Ni/Y/Si(111) (a) non recuit, (b) recuit à 150°C-400°C. **……..……..…… ……..……..…… ……..……..……** **87**

Introduction Générale

Introduction Générale

L'industrie de la microélectronique doit depuis plus de trente ans à la miniaturisation des dimensions caractéristiques des composants CMOS (Complementary Metal Oxyde Silicon). Cette miniaturisation atteint actuellement des dimensions de l'ordre d'une dizaine de nanomètres.

Pour atteindre cet objectif, il faut changer à la fois les procédés d'élaboration et l'architecture des dispositifs mais également introduire de nouveaux matériaux dans les filières nanoélectroniques.

En général, les siliciures servent à établir des contacts chimiques dans les structures CMOS grâce leurs faibles résistivités. L'utilisation des siliciures permet d'augmenter la vitesse de commutation en réduisant les résistances de contact et d'interface dans les transistors MOS. Elle est même envisagée pour remplacer le silicium polycristallin (poly- Si) de la grille des transistors. Aujourd'hui, l'industrie microélectronique utilise principalement les deux disiliciures $TiSi_2$ et $CoSi_2$.Mais avec la réduction de la taille des composants, ces derniers atteignent leurs limites de fiabilité, ce qui impose l'intégration de nouveaux composés.

Le choix du siliciure doit en conséquence tenir compte de ses propriétés électriques mais aussi de ses caractéristiques thermocinétiques et métallurgiques (stabilité thermique, espèce mobile).

Ces dernières années un grand intérêt a été accordé à l'étude des interfaces terres rares/silicium (TR/Si) et Métal/TR/Si. L'inter-diffusion à travers l'interface, la nature des siliciures métalliques ou semi-conductrices et leur stabilité thermique ont fait l'objet de plusieurs études en raison de l'utilisation de ces siliciures dans les contacts des circuits intégrés à très grande échelle d'intégration (VLSI) et comme détecteurs infrarouge.

Les propriétés physiques et chimiques des interfaces TR/Si et M/TR/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]

L'objectif de cette thèse est l'étude expérimentale des conditions et des mécanismes de formation des siliciures binaires et ternaires à partir d'un système de films Y/Si et Ni/Y/Si.

En plus de l'introduction et de la conclusion générale, le contenu du manuscrit est réparti en trois chapitres :

- Le premier chapitre porte sur les généralités relatives aux mécanismes de formation et croissance de phases à la suite de la diffusion réactive, en introduisant pour le cas spécifique des siliciures d'yttrium les problématiques rencontrées pour cette nouvelle génération de siliciures. Un aperçu bibliographique sur le système Y/Si, Ni/Si et Ni/Y/Si porte sur la cinétique de changement de phases et sur les différentes propriétés structurales de leurs siliciures.

- Le deuxième chapitre est consacré principalement à la description des procédures expérimentales d'élaboration (Implantation ionique et pulvérisation cathodique) et des différentes techniques de caractérisation des échantillons mises en œuvre (Diffraction des rayons X (DRX), Spectroscopie d'ions rétrodiffusés de Rutherford (RBS), Spectroscopie Raman, Microscopie électronique à balayage (MEB) et Microscopie à force atomique (AFM).

- Le troisième et dernier chapitre regroupe l'essentiel des résultats expérimentaux obtenus relatifs à la formation et croissance de siliciures binaires Y/Si et de siliciures ternaires Ni/Y/Si en fonction des températures de recuit.

Chapitre I Généralités sur les siliciures

Dans ce chapitre, nous abordons tout d'abord une généralité sur les siliciures de métaux de transition et de terre rares, et ensuite nous présentons une revue sur la diffusion. Une autre partie est consacrée à la structure des couches minces et aux principales caractéristiques physiques de siliciures d'yttrium et siliciures de nickel.

1. Siliciures

1.1. Technologie des siliciures

Le siliciure est formé par le procédé SALICIDE (Self-Aligned Silicide). C'est un phénomène qui a lieu à la suite de l'interaction entre le silicium Si et un autre élément M (généralement un métal) du tableau périodique. C'est un mécanisme qui nécessite la présence d'une fine couche de l'élément M déposée sur un substrat de silicium généralement monocristallin qui, après traitement thermique, est partiellement consommée pour former une phase de siliciure M_pSi_q [1] (figure I.1.).

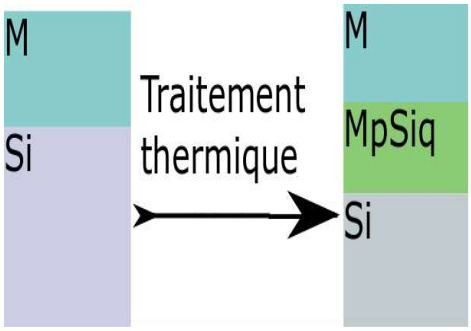


Figure I.1. Formation des siliciures.

1.2. Classification des siliciures

Généralement on distingue trois grandes classes de siliciures :

* **Les siliciures des métaux réfractaires** se forment à haute température. Ces siliciures, caractérisés par une haute stabilité thermique, ont utilisés dans la métallisation des circuits microélectroniques.

* **Les siliciures des métaux presque nobles** se forment à basses températures. Ils ont une faible réactivité chimique, et ils sont adaptés pour les contacts ohmiques et Schottky.

* **Les siliciures des métaux des terres rares** se forment aussi à basses températures, et ils ont de très faibles barrières de potentiel avec le silicium de type n (~ 0,38 eV) [2].

L'utilité des siliciures dans les schémas de métallisation dépend de la facilité avec laquelle ces derniers peuvent être formés, et surtout de leurs stabilités durant le fonctionnement du dispositif [3].

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.
- La bonne stabilité mécanique et la meilleure adhérence aux substrats.
- Les bonnes caractéristiques du dispositif et la longue durée de vie.
- La planéité de surface et l'uniformité de la croissance.

Les siliciures ayant des propriétés de conduction voisines de celles des métaux, ont été largement étudiés. La grande variété des composés et la complexité de leurs transitions de phase ont motivé des efforts continus dans le but de mieux comprendre les phénomènes physiques inhérents à leur formation et croissance. Sur le tableau. I.1. sont répertoriés la plupart des éléments pouvant se combiner avec le silicium pour former des siliciures.

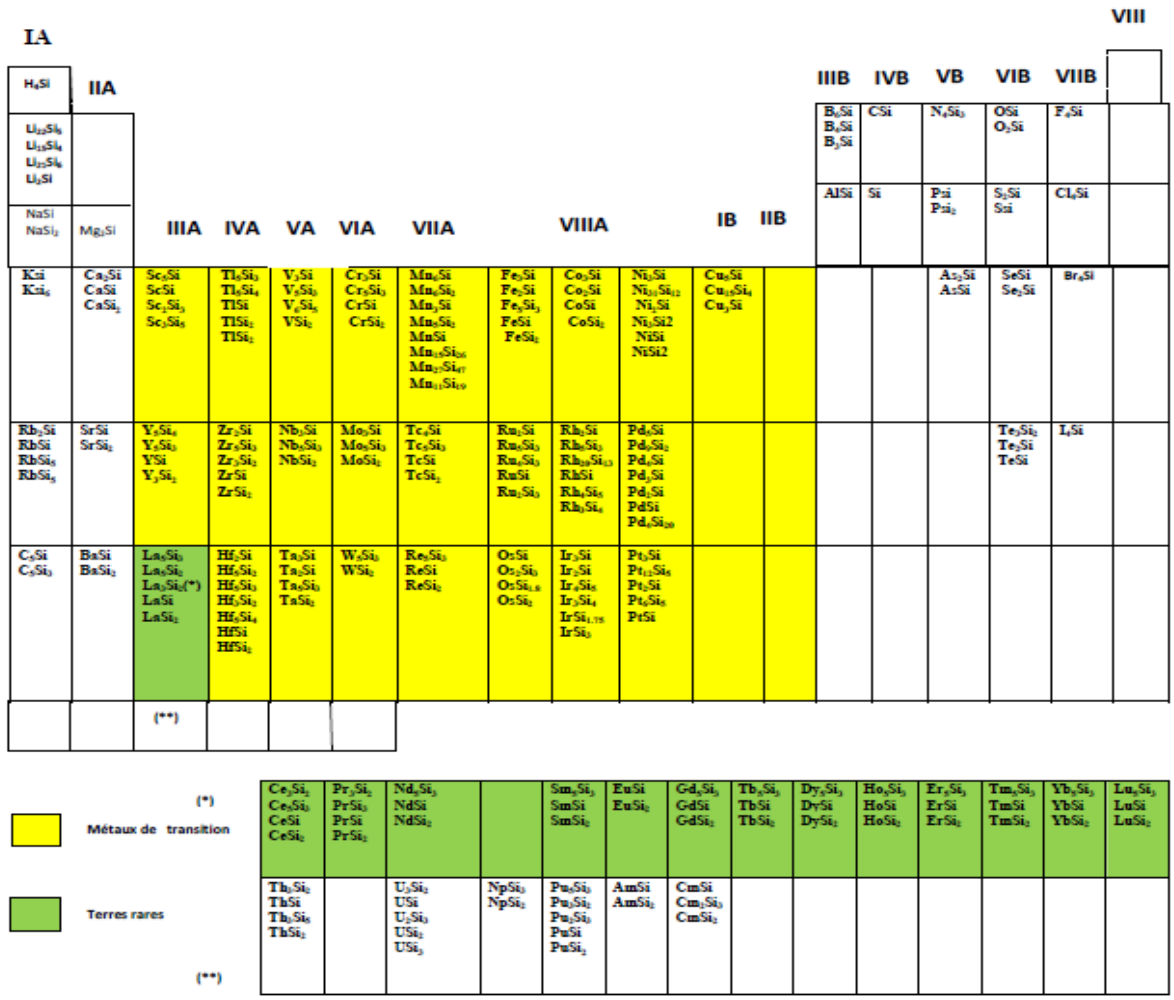


Tableau I.1. Principaux siliciures pouvant être formés à partir des éléments de la classification périodique [4].

Les siliciures des métaux sont les plus utilisé dans ce domaine et leurs propriétés ont été brièvement rappelées dans la référence [5]. Dans le domaine de la microélectronique, les siliciures doivent être utilisés sous forme de couches minces sur un substrat orienté. A ce titre, il convient de mentionner que les siliciures formés dans un système en couches minces ont des propriétés différentes par rapport à ceux formés dans un système massif. Par exemple, certains siliciures observés dans un système massif n'existent pas dans les couches minces. Des siliciures métastables sous forme massive sont formés en couches minces sur un substrat de silicium [6].

1.2.1. Siliciures de métaux de transition

Les siliciures de métaux de transition ont attiré l'attention des chercheurs au début du 20ème siècle. Ces siliciures offrent des propriétés physiques et chimiques intéressantes à cause de leur faible résistivité et de leur stabilité chimique à haute température ainsi que leur résistance à l'oxydation.

Actuellement, les siliciures de métaux de transition (MT) comme le titane, le cobalt et le nickel sont devenus des matériaux incontournables pour leur utilisation comme des contacts ohmiques dans les applications CMOS [7,8].

Le tableau suivant résume les principales caractéristiques de quelques siliciures [5]. Nous reviendrons en détail sur la plupart de ces caractéristiques dans cette partie :

Siliciures	T de formation (°C)	T de fusion (°C)	Unité de Si consommé par unité de métal	Unité de siliciure formé par unité de métal	Espèce diffusante majoritaire	Résistivité (μΩ.cm)
$TiSi_2$ C49	700-900		2.22	2.33	Si	80
$TiSi_2$ C54	700-900	1500	2.22	2.44	Si	13 - 16
Co_2Si	300-450	1330	0.90	1.47	Co	70
CoSi	450-650	1460	1.81	1.98	Si	147
$CoSi_2$	650-900	1330	3.61	3.49	Co	15
Ni_2Si	200-350	1300	0.91	1.49	Ni	24
NiSi	350-750	900	1.83	2.01	Ni	10 – 20
$NiSi_2$	750-900	993	3.66	3.59	Ni	40 – 50
$MoSi_2$	525	2020	2.57	2.60	Si	12-20
$TaSi_2$	650	2200	2.21	2.40	Si	20 – 40
WSi_2	650	2160	2.52	2.58	Si	13

Tableau I.2. Principales caractéristiques de quelques siliciures de métaux de transition.

C'est dans les années 1970 que l'introduction des premiers siliciures dans les dispositifs a vu le jour. Une littérature très riche sur les propriétés des siliciures se justifie par le fait qu'une vaste gamme de siliciures de métaux a été évaluée : WSi_2, $MoSi_2$, $TaSi_2$…ainsi que le siliciure de titane ($TiSi_2$), qui permet de former des grilles jusqu'à 0,20 μm.

La transformation polymorphique de $TiSi_2$-C49 (forte résistivité) en $TiSi_2$-C54 (faible résistivité) est limitée par la germination. Il faut au moins deux grains de la phase C49 pour former un grain de C54, la germination se faisant aux joints de grains. Ce mécanisme devient problématique avec la réduction de zones à siliciurer [9].

Il a donc fallu introduire le siliciure de cobalt $CoSi_2$ pour les technologies CMOS 0,25µm et au-delà [10]. Il a été choisi pour sa très faible résistivité et ses faibles contraintes de formation. Lors de la réduction des longueurs de grilles, des profondeurs de jonctions et des épaisseurs de siliciures, la siliciuration au cobalt perd de son intérêt à cause des problèmes d'augmentation de résistance dans les lignes étroites, de réduction de la consommation de silicium sur les substrats SOI (*Silicon- On-Insulator*) et de l'introduction des substrats SiGe.

Le siliciure de nickel, bien que connu de longue date [11], n'a été retenu que depuis le nœud 65 nm et intégré en production à ce stade.

L'utilisation des siliciures de métaux de transition en microélectronique est récapitulée dans le tableau I.3.

Principal siliciure utilisé	**Limitations**
$MoSi_2, WSi_2$	Résistivité trop élevée. Utilisés uniquement pour la siliciuration des grilles
C54-$TiSi_2$	Espèce diffusante étant le silicium : détérioration du substrat. Plage de température réduite pour les petites dimensions.
$CoSi_2$	Consommation excessive de silicium. Augmentation de la résistance pour les faibles dimensions.
NiSi	Dégradation à haute température

Tableau I.3. Récapitulatif de l'utilisation des différents siliciures et leurs limitations.

Le siliciure de nickel apparaît comme le meilleur candidat pour le remplacement de $CoSi_2$. Le siliciure de nickel est considéré comme le siliciure métallique le plus adapté. Par rapport à $TiSi_2$ et $CoSi_2$, NiSi est élaboré à basse température (400-500°C) et sa formation consomme peu de silicium. Ceci est avantageux dans la perspective d'une réduction toujours plus importante des profondeurs de jonctions [5,12].

1.2.2. Siliciures de terres rares (STR)

C'est au début des années 80, à IBM Yorktown, que les études sur les interfaces couches minces terres rares sur du silicium ont débuté [13]. Les chercheurs trouvèrent notamment que les films minces des éléments Y, Tb et Er réagissaient facilement avec le Si(111) et le Si(100). Ils montrèrent que pour des températures modérées (~500°C), il y avait formation d'un siliciure de type $TRSi_{2-x}$. Peu de temps après, Tu et al. [14] ainsi que Norde et al. [15] ont montré une hauteur de barrière de Schottky très faible de 0,3-0,4 eV sur Si dopé n et de 0,7-0,8 eV sur Si dopé p.

Parallèlement, Thompson et al. [16] établirent que les siliciures de terres rares étaient de bons conducteurs électriques (conductivité électrique de 1 à 6.10^4 $\Omega^{-1}.cm^{-1}$). Comme on peut aisément le penser, l'ensemble de ces propriétés a suscité de réels intérêts technologiques.

Les premières applications potentielles des siliciures de terres rares pour des détecteurs infrarouge et des contacts ohmiques ont été suggérées par Tu et al. [14,15]. On peut citer néanmoins trois freins à l'utilisation des STR :

– leur forte oxydation,

– leur forte réactivité vis à vis des autres couches [17],

– l'inhomogénéité des couches formées [13, 14]

Les siliciures de terre rare cristallisent principalement sous trois stœchiométries différentes: TR_5Si_3, TR_5Si_4 et les disiliciures $TRSi_{2-x}$.

D'un point de vue *"croissance cristalline"*, les siliciures des terres rares décrits par la formule générale $TRSi_{2-x}$ sont les plus intéressants [18]. Ces siliciures peuvent cristalliser suivant trois structures de type $ThSi_2$, $GdSi_2$ et AlB_2. Le type de structure cristallographique dépend principalement de la nature de l'élément de terre rare, de la stœchiométrie, mais aussi de la température de recuit.

Lorsque le rayon covalent d'un élément terre rare décroît, on passe successivement d'une phase tétragonale ($ThSi_2$) à une phase orthorhombique ($GdSi_2$) puis hexagonale (AlB_2). Il est aussi important de noter que la chimie des terres rares est largement déterminée par les électrons de valence 5d6s. De plus, certains éléments de terres rares (samarium, europium et ytterbium) voient leur valence modifiée en fonction de leur environnement. Dans l'état trivalent l'erbium, l'yttrium [19] et le dysprosium cristallisent dans une structure de type AlB_2 [19].

Mis à part ces structures dites *"classiques"* qui sont énergétiquement plus favorables, les STR présentent de nombreuses sur-structures, essentiellement présentes entre 0 et 1 mono-couche atomique. On peut ainsi fréquemment observer entre 5 et 6 sur structures différentes à la sous mono -couche, rendant les études de ces interfaces particulièrement difficiles.
A ce jour, les diagrammes de phase des STR ne sont pas complets. C'est en puisant dans ces structures un peu "exotiques" que nous réalisons des systèmes nano-structurés [20].

1.3. Formation des siliciures

Les couches minces des siliciures des métaux sont généralement formées à partir d'un métal en contact avec un substrat de silicium et par l'apport d'énergie nécessaire à la formation de phases de siliciures. A cet effet, des couches métalliques sont déposés sur un substrat Si ou y implanter directement dans Si. Ce dernier procédé conduit à la formation d'un siliciure enterré. L'énergie nécessaire pour la réaction est obtenue soit par un chauffage résistif ou bien par l'irradiation d'une cible de la couche déposée (par un bombardement ionique), ou bien pendant le chauffage du substrat lui-même. La figure I.2 schématise les différentes méthodes utilisées pour former une couche mince d'une phase de siliciure.

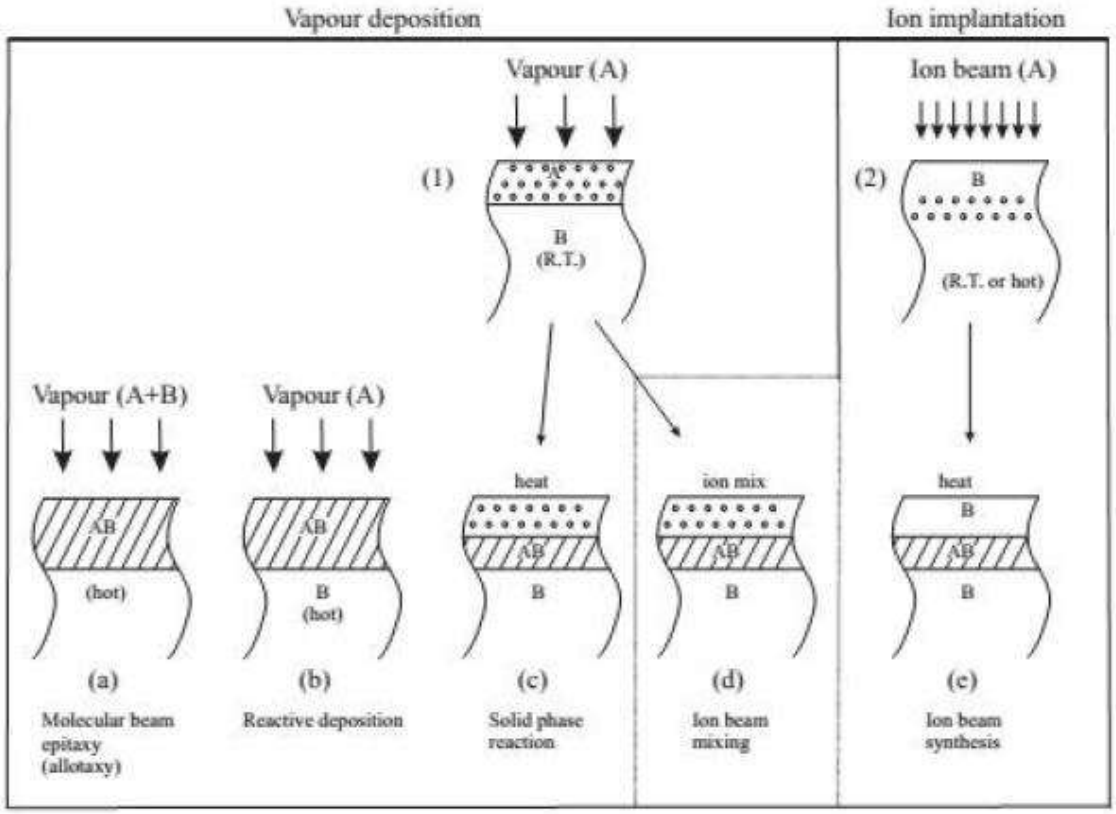


Figure I.2. Différentes techniques de préparation des couches minces de siliciures [21].

Généralement, les atomes de la couche A sont déposés sur un substrat B à la température ambiante (Fig. I.2 (1)). Ces atomes sont évaporés ou bien pulvérisés à partir d'une cible puis ils se condensent séquentiellement sur le substrat :

Dans le cas de l'épitaxie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy (MBE)) (Fig. I.1 (a)), les deux éléments sont évaporés et se condensent sur le substrat. La stœchiométrie du composé formé est contrôlée par le rapport entre les atomes déposés de métal (A) et de silicium (B). En outre, du fait que la mobilité des éléments est très limitée, les couches formées sont généralement beaucoup plus lisses que celles obtenues dans une réaction à l'état solide.

Dans le cas d'un dépôt réactif (Fig. I.2 (b)), la réaction entre les éléments A et B durant le processus de déposition de la couche a lieu en déposant du métal sur un substrat chauffé. Dans ce cas, la stœchiométrie du composé formé peut être contrôlée par le taux des atomes de métal déposé. A ce titre, Pretorious et Vantomme ont réussi à former la phase

$CoSi_2$ directement sur un substrat de silicium en limitant l'apport en quantité des atomes Co sur le substrat Si [22, 23].

Dans une réaction à l'état solide (Fig. I.2 (c)), une énergie est nécessaire et elle est fournie par un recuit thermique ou par une source radiative. La mobilité des éléments A et B peut être aussi induite par le bombardement ionique de la couche, et c'est la méthode du mixage ionique (fig I.1 (d)).

En plus de l'évaporation thermique et la pulvérisation cathodique qui sont considérées comme des méthodes physiques de dépôt (PVD), les dépôts chimiques en phase vapeur (Chemical Vapor Depositon (CVD)) peuvent aussi être utilisés pour obtenir des couches minces. Dans le procédé CVD, une vapeur de métal A ou B ou bien d'un composé contenant ces éléments est déposée sur un substrat approprié qui est maintenu à une température élevée.

L'implantation ionique (Fig. I.2 (2)) consiste à implanter des ions de l'atome A dans le substrat B. Cette technique permet un contrôle rigoureux du taux des atomes de métal A. Après l'implantation, un traitement thermique est requis pour éliminer les dommages induits par l'implantation (Fig. I.2 (e)).

2. Mécanismes fondamentaux de germination et de diffusion

2.1. Rappel sur la germination

La germination est la première étape pour la formation ou la transformation des phases dans n'importe quelle solution solide. Elle définit le gain d'énergie pour établir un arrangement des atomes, c'est-à- dire la formation d'une phase quelconque. Ce gain doit être supérieur ou au moins égal à l'énergie de la création d'une interface supplémentaire [24].

Les régions où ces modifications se produisent sont de faible étendue, leurs existences sont temporairement courtes, elles disparaissent et sont remplacées par d'autres germes, appelés embryons dans différents endroits : Les embryons qui ont une taille suffisante, une structure et une concentration favorable aux conditions thermodynamiques deviendront des germes de la nouvelle phase et les autres embryons disparaîtront [24].

Il existe deux types de germination : homogène et hétérogène

- **La germination homogène** a lieu de manière aléatoire dans le système qui va subir la transformation. Ceci n'est possible que si le système est chimiquement homogène et exempt de défauts.
- **La germination hétérogène** se manifeste dans les solides qui renferment des imperfections (précipités d'impuretés insolubles, défauts linéaires et de surface…). Ces défauts sont des sites préférentiels de germination [25, 26].

Le processus de germination est contrôlé par plusieurs paramètres (température, concentration, pression.. etc). Le rayon de l'embryon et l'énergie libre du système sont les deux facteurs principaux qui sont responsables de tout changement [27, 28].

La création de germes d'une nouvelle phase $\boldsymbol{\alpha}$ va dépendre de la variation d'énergie libre du système. Elle implique l'apparition d'une surface délimitant un certain volume de la phase stable en formation. La diminution de l'énergie libre totale (ΔG) du système permet la formation de germes. Différentes énergies vont entrer en compétition dans la variation d'énergie libre totale [24, 28] :

$$\Delta G = -V\,\Delta G_v + V\Delta G_s + A\,\gamma \qquad \textbf{(I-1)}$$

Où:

-$V\,\Delta Gv$: le gain en énergie libre volumique dû à la création d'un volume V de la phase α;

-$V\Delta G_s$: l'énergie de déformation; c'est une énergie mécanique qui accroît l'énergie critique de germination. Il est nécessaire de tenir compte des contraintes exercées par la phase mère dans l'expression de la variation d'énergie libre accompagnant la formation de l'embryon.

Si on suppose que les énergies d'interface sont isotropes, la création de nouvelles interfaces d'aire '$\boldsymbol{A}$' se traduit par une augmentation de l'énergie libre par $\Delta G = \boldsymbol{A\gamma}$ où $\boldsymbol{\gamma}$ est l'énergie interfaciale.

Si on néglige la variation de croissance de l'énergie avec les orientations des interfaces et qu'on suppose que les germes ont une forme sphérique avec un rayon de courbure ***r***, la variation de l'énergie libre totale devient [27]:

$$\Delta G = \left(4\pi \frac{r^3}{3}\right)(\Delta G_S - \Delta G_v) + 4\pi r^2 \gamma \qquad \textbf{(I-2)}$$

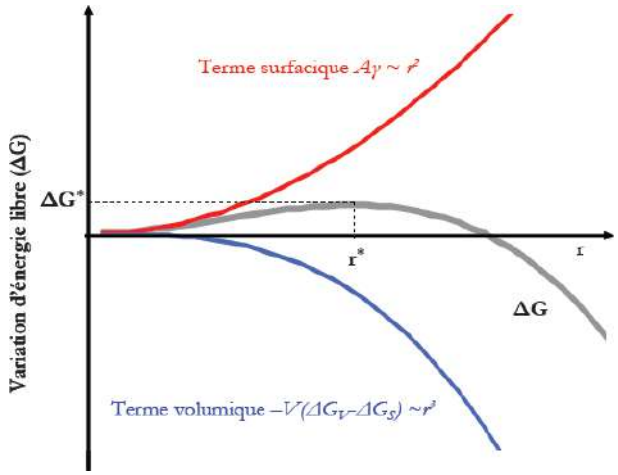


Figure I.3. Variation de l'énergie ΔG libre en fonction du rayon **r** du germe dans le cas d'une germination homogène. Les contributions de surface et de volume sont également représentées.

ΔG*(r*): représente la valeur maximale de la variation d'enthalpie.

ΔG*: c'est la barrière de germination qui correspond à un rayon critique r^* du germe dérivation de l'équation II-3 permet de déduire le rayon critique du germe r^* et aussi l'énergie d'activation ΔG*.

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 0 \quad \rightarrow \quad r^* = \frac{2\gamma}{(\Delta G_S - \Delta G_v)} \qquad \textbf{(I-3)}$$

Donc :

$$\Delta G^*(r^*) = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_S - \Delta G_v)^2} \qquad \textbf{(I-4)}$$

Les germes ayant un rayon supérieur à r^* vont continuer à croitre pour former des phases des différentes couches, et ceux qui ont des rayons inférieurs à r^* seront dissociés et sont alimenter les germes en cours de croissance [24].

Ce mécanisme (de germination) permet d'expliquer l'absence de phases prévues par le diagramme de phase dans la séquence de formation. En général, les premières phases ne rencontrent pas de difficultés pour germer car le gain d'énergie libre est très élevé. Mais au fur et à mesure des formations successives, le système se rapproche vers l'équilibre. Dans ce cas, le gain d'énergie libre devient de plus en plus faible et par conséquent le terme d'énergie de surface devient prépondérant. La barrière énergétique devient alors trop grande à franchir par d'autres germes [29].

2.2. Mécanisme de formation des phases de siliciures

Généralement, la formation de siliciures à l'interface M/Si à travers la réaction thermique est induite par la diffusion à l'état solide. Le système est hors équilibre si le film mince est déposé à température ambiante ou à basse température. Pour permettre la diffusion des deux espèces M et Si, on doit soumettre le couple M-Si à un recuit thermique.

Le métal et le silicium peuvent alors réagir chimiquement entre eux et l'énergie libre du système est abaissée suite à la formation de composés M_pSi_q. Il apparaît alors évident que la nucléation de phases particulières, ainsi que leur croissance, sont deux facteurs pouvant jouer un effet déterminant sur les cinétiques de siliciuration dans le système binaire M-Si. Différents processus affectent la formation des phases lors de la réaction à l'état solide après recuit. Certains auteurs suggèrent que la cinétique de croissance est contrôlée par les mécanismes de la diffusion [30].

L'étude de la réaction à l'état solide entre le silicium et le métal suggère que la formation des siliciures se produit grâce à trois processus différents [31] :

1- Cinétique gouvernée par la diffusion.
2- Cinétique gouvernée par la réaction.
3- Cinétique gouvernée par la nucléation.

2.2.1. Cinétique contrôlée par la réaction

C'est le cas des siliciures des métaux réfractaires TSi_2 VSi_2, $CrSi_2$, $NbSi_2$, $MoSi_2$, $TaSi_2$, WSi_2 [32]. L'épaisseur du siliciure est une fonction linéaire du temps de recuit et une croissance latérale uniforme est observée. La formation de ces siliciures a lieu quand la diffusion de l'espèce mobile (Si) est plus rapide que la réaction qui se produit à l'interface

M/Si. Ainsi, la réaction contrôle le mécanisme de croissance et on dit alors que la formation est limitée par la réaction inter faciale.

Les variations de l'épaisseur de la couche formée et du coefficient de diffusion sont données par :

$$x \approx D.t \quad ; \quad D(T) = D_0\, e^{\left(-\frac{E_a}{KT}\right)} \qquad \textbf{(I.5)}$$

D (cm^2/s) est le coefficient de diffusion à la température T

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

t(s) et x (Å) sont respectivement le temps de recuit et l'épaisseur de la couche formée à l'interface.

La figure I.4 montre des profils de concentration pour différentes valeurs de l'épaisseur x=D.t.

2.2.2. Cinétique contrôlée par la diffusion

Si le processus de diffusion est à taux limité et contrôle la réaction, on dit alors que la cinétique est contrôlée par la diffusion.

L'épaisseur de la couche croissante varie paraboliquement avec le temps de recuit, c'est-à-dire :

$$x^2 = D.t \quad et \quad D = D_0\, e^{\left(-\frac{E_a}{KT}\right)} \qquad \textbf{(I.6)}$$

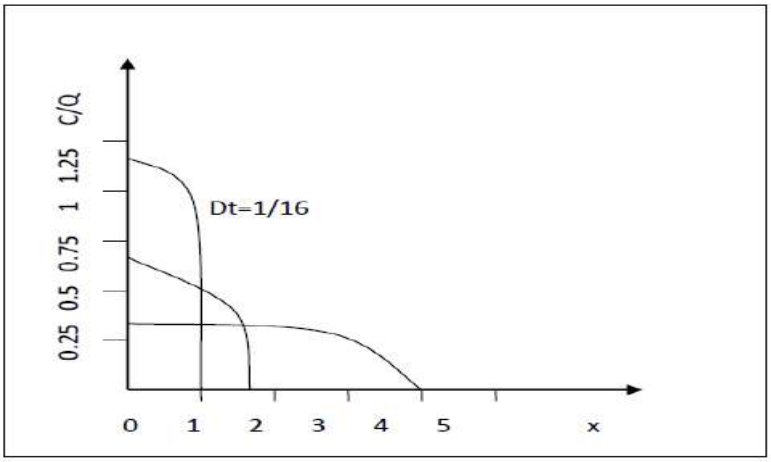


Figure I.4. Profils de concentration pour trois valeurs de Dt.

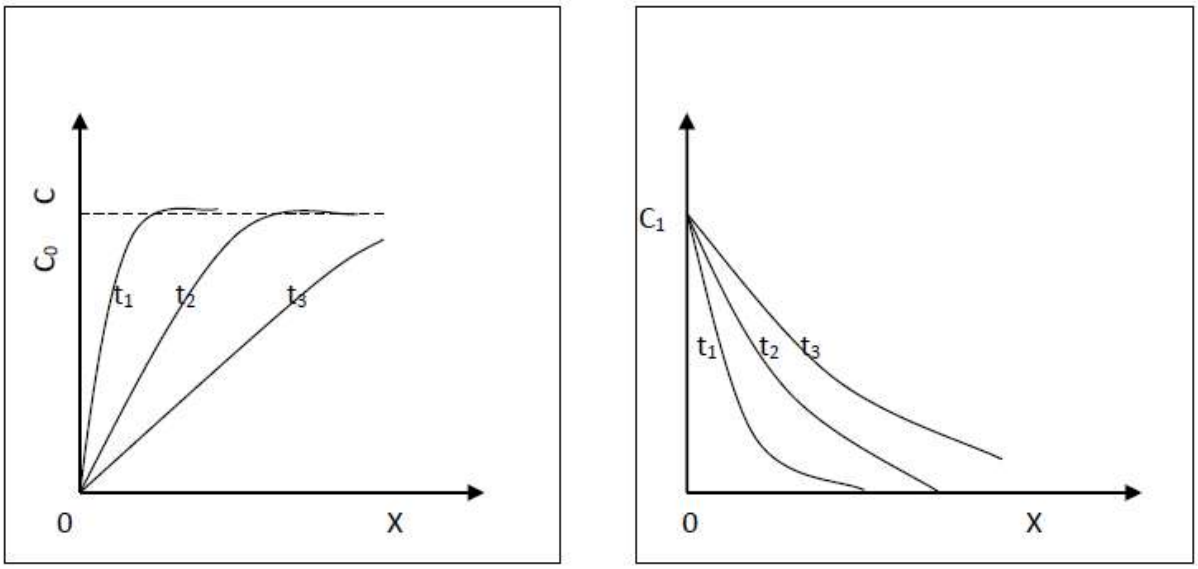


Figure I.5. Profils de concentration C en fonction de la durée de diffusion [33].

Le mécanisme de croissance d'un grand nombre des siliciures de métaux de transition est gouverné par la diffusion, l'énergie d'activation pour ce phénomène varie de 1,3 eV à 2,8 eV [34, 35].

Les systèmes de cette catégorie de siliciures sont formés pour une large gamme de températures inférieures aux températures eutectiques des diagrammes de phases M/Si. La figure I.5 illustre des exemples de la variation des concentrations atomiques en fonction de la durée de la diffusion.

2.2.3. Cinétique contrôlée par la nucléation

La formation des siliciures qui est contrôlée par nucléation se produit rapidement dans un intervalle de température très réduit de 10 °C à 30 °C [36]. Ce type de réaction montre une indépendance d'une certaine valeur critique de température au-dessus de laquelle la séquence de formation du siliciure est très rapide, il en résulte ainsi une croissance latérale uniforme.

Dans ce type de formation, il n'y a pas de règles qui relient la température de formation du siliciure à son énergie d'activation. Le mécanisme de nucléation se produit à température critique et au détriment de la phase qui s'est formée au préalable.

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 [37]. A cette température, la cinétique de la croissance des phases s'effectue par plusieurs mécanismes : la diffusion, la réaction et la germination. Dans le cas des siliciures de terres rares, des effets attribués aux contraintes sont à l'origine de la formation par nucléation. Les siliciures de terres rares (Y, Er, Yb, Dy…) présentent de faibles hauteurs de barrières aux électrons. Ils sont les seuls disiliciures à être formés directement après réaction avec la phase métallique. En effet, tous les autres disiliciures apparaissent après une séquence de plusieurs phases riches en métal (ex : $Ni_2Si \longrightarrow NiSi \longrightarrow NiSi_2$).

2.3. Processus de croissance des siliciures

2.3.1. Cas d'une seule phase

Considérons un couple de deux éléments M/Si en contact. Supposons que dans le diagramme de phase M/Si, il n'existe qu'une seule phase intermédiaire stable à la température T. La croissance de cette phase M_pSi_q nécessite deux étapes si on ne considère pas la germination:

1- Diffusion de M (et/ou Si) à travers M_pSi_q.

2- Réaction chimique entre M et Si aux interfaces (M/M_pSi_q et/ou M_pSi_q/Si) conduisant à la formation de composé intermédiaire:

pM +qSi → M_pSi_q

C'est le processus le plus lent qui contrôle la cinétique de formation.

Au début de la réaction, l'épaisseur de M_pSi_q est faible et l'élément M (ou Si) est disponible aux deux interfaces. La croissance de M_pSi_q est donc uniquement limitée par la capacité des interfaces à former le nouveau composé.

L'épaisseur ***(l)*** de M_pSi_q augmente linéairement avec le temps, selon *Evans* [38]**.**

$$l(t) = K_r t \qquad \textbf{(I-7)}$$

Où :

k_r (m/s): une constante caractéristique des réactions d'interface.

$$K_r = Ke^{-\left(\frac{\Delta G^S}{K_B T}\right)} = -\frac{\Omega x_M\, c\, v_M}{K_B\, T}\Delta\mu^M \qquad \textbf{(I- 8)}$$

Avec :

ΔG^S: Energie du saut d'un grain à un autre (énergie du transport à l'interface) ;

K : Facteur pré-exponentiel ;

$\Delta\mu^M$: Différence du potentiel chimique de M aux deux interfaces de la phase M_pSi_q ;

Ω: Volume du composé formé par atome d'espèce mobile (M/Si)

($\Omega = \frac{1}{p/q}\ \ \Omega_{M_pSi_q}$, $et\ \ \Omega_{M_pSi_q}$ est le volume occupé par une molécule M_pSi_q) ;

c : Nombre total d'atomes par unité de volume dans la phase M_pSi_q ;

v_M: Vitesse de la réaction interfaciale.

Au fur et à mesure que l'épaisseur augmente, la distance que les atomes M(ou Si) ont à parcourir avant d'atteindre l'interface où a lieu de la réaction est de moins en moins négligeable. La croissance de $\boldsymbol{M_pSi_q}$ n'est plus limitée par la réactivité interfaciale mais par le nombre (flux) d'atomes qui rejoignent cette interface [26, 28].

La relation de Nernst- Einstein vérifie mieux le phénomène de diffusion [39] :

$$J_A = -X_{M/Si}\, C\, \frac{D_{M/Si}}{K_B\, T}\frac{\partial\mu_{M/Si}}{\partial x} = -X_{M/Si}\, C\, \frac{D_{M/Si}}{K_B\, T}\frac{\left(\mu_2^{M/Si}-\mu_1^{M/Si}\right)}{l} \qquad \textbf{(I-9)}$$

Et : $\frac{\partial\mu_i}{\partial x} = \frac{\Delta G_\alpha^f}{l}$

$$\text{Avec : } J_A = \frac{1}{\Omega}\frac{dL}{dt} = -X_{M/Si}\, C\, \frac{D_{M/Si}}{K_B\, T}\frac{\Delta G^f_{\boldsymbol{M_pSi_q}}}{l} \qquad \textbf{(I-10)}$$

Après l'intégration de cette équation, on a :

$$l^2(t) = -2X_{M/Si}\,\Omega\, C\,\frac{D_{M/Si}}{K_B\, T}\ \Delta G^f_{\boldsymbol{M_pSi_q}}\, t \qquad \textbf{(I- 11)}$$

L'épaisseur de $\boldsymbol{M_pSi_q}$ suit alors une loi en $\sqrt{t}$ caractéristique, d'un phénomène limité par la diffusion :

$l^2(t) = K_D t$;

K_D : Taux de formation (m^2/s)

La croissance de la couche en cours de formation de siliciure est parabolique quand l'épaisseur de siliciure augmente, c'est la diffusion qui limite la formation du composé.

La combinaison des deux phénomènes (réactions aux interfaces, diffusion) conduit à la croissance "linéaire-parabolique" ; la transition dans ce cas est douce. Cependant, pour ce changement de régime, on peut définir une épaisseur critique caractérisée par($l_{D/R} = K_D/K_R$) en dessous de laquelle la loi linéaire domine. Et pour l'épaisseur supérieure la croissance obéit à la loi parabolique.

On peut modéliser le cas général de la croissance des siliciures par l'association des deux équations sous la forme d'une seule équation :

$$\frac{L(t)}{K_R} + \frac{L(t)}{K_D} = t \qquad \textbf{(I- 11)}$$

2.3.2. Cas de deux phases

a. Croissance simultanée de deux phases

La formation des siliciures débute, dans les conditions bien favorables (température, concentration) par une diffusion importante de l'élément diffusant avec la formation en premier temps d'une ou de plusieurs phases riches en métal présentes en diagramme de phases. Par exemple, Si représente l'élément diffusant dans le cas de la formation de TiSi ou Ti_3Si [40]. Dans le cas du siliciure de titane, la formation des phases est séquentielle, mais dans certain cas de films minces, il peut y avoir une croissance simultanée de plusieurs phases [29].

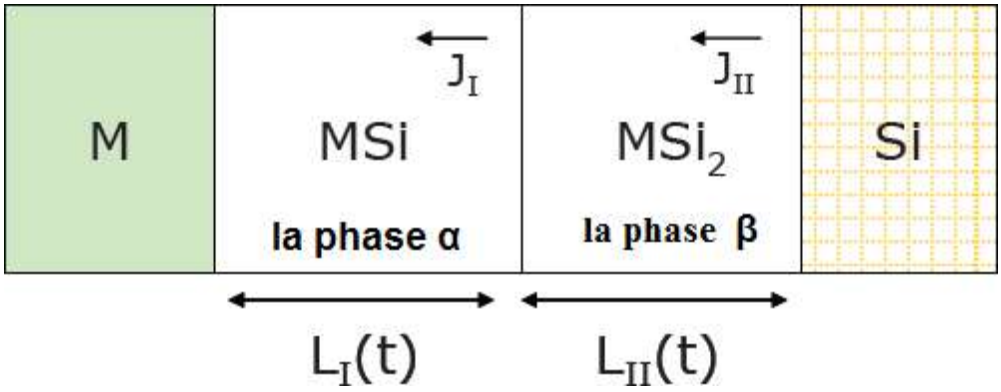


Figure I. 6. Formation des différentes phases suivant le flux de diffusion.

Quand l'espèce diffusante est le silicium, on a deux phases en équilibre MSi et MSi_2. ($J_{Si} > J_M$).

Dans ce cas, les réactions vont se produire aux deux interfaces MSi/MSi_2 pour la phase α et MSi/Si_2 (Figure I-6) pour la phase β.

$$\frac{dL_I(t)}{dt} \approx J_I - J_{II} \; et \frac{dL_{II}(t)}{dt} \approx 2\,J_{II} - J_I \qquad \textbf{(I-12)}$$

Les relations de Nernst-Einstein donnent:

$$\frac{dL_I(t)}{dt} \approx \frac{\alpha_A}{L_I} - \frac{\alpha_B}{L_{II}} \quad \text{et} \quad \frac{dL_{II}(t)}{dt} \approx \frac{2\alpha_B}{L_{II}} - \frac{\alpha_A}{L_I} \qquad \textbf{(I-13)}$$

Ou : α_A et α_B sont des constantes de

$$\frac{dL_{II}(t)}{dt} \geq 0 \Rightarrow \quad \frac{2\alpha_B}{L_{II}} - \frac{\alpha_A}{L_I} \geq 0 \qquad \textbf{(I-14)}$$

$$\text{On en déduit : } \frac{2\alpha_B}{L_{II}} = \lambda \,,\; L_I > \frac{\alpha_B}{\lambda} \qquad \textbf{(I- 15)}$$

Donc, la croissance de la phase β (II) ne peut se faire que si l'épaisseur de la phase α(I) atteint une certaine limite qui est : $\frac{\alpha_B}{\lambda}$.

b. Formation séquentielle des phases

En général, dans le cas des films minces, les phases apparaissent le plus souvent séquentiellement [41] et non simultanément. Cela signifie que la réaction d'un film métallique avec un substrat de silicium lors d'un traitement thermique conduit à la formation successive de plusieurs siliciures. La croissance séquentielle des phases a été étudiée par plusieurs auteurs (d'Heurle et al. [41,42] et Gösele et al. [43]).

Elle peut être expliquée comme ceci. On considère deux phases, notées M_2Si et MSi, où la variation de l'épaisseur de chaque phase est donnée par l'équation (I.16). On suppose que chaque phase suit une croissance linéaire-parabolique. On peut imaginer une situation dans laquelle le flux de la phase M_2Si est limité par un processus de diffusion tandis que celui de la phase MSi est contrôlé par le taux de réaction. On a alors $J1=\alpha/L_1$ et $J_2=R_2$ (R_2 est proportionnel au taux de réaction) [44].

$$\frac{dL_1}{dt} = \frac{\alpha}{L_1} - R_2 \quad \text{et} \quad \frac{dL_2}{dt} = 2R_2 - \frac{\alpha}{L_1} \qquad \textbf{(I- 16)}$$

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

Une autre explication proposée par Gösele et al. [43] pour la formation séquentielle est la suivante : la formation d'une première phase permet un gain énergétique important, toutes les phases pouvant donc en principe germer par réaction entre le métal et le silicium. Par contre, le gain d'énergie lié à la germination des autres phases est plus faible. Dans le cas où la cinétique de croissance de la première phase est très rapide, le film métallique sera alors consommé complètement avant que les autres phases ne germent.

Il existe plusieurs règles de prédiction de la première phase formée. Celles qui reposent uniquement sur des arguments thermodynamiques ne sont pas réalistes. La règle d'Heurle et Gas [41] prédit la formation de la première phase de la manière suivante.

Prenons l'exemple d'un système binaire M-Si constitué de plusieurs phases. Pour savoir lequel des composés M_2Si ou MSi_2 se formera en premier, on considère que la diffusion de M (Si) dans M_2Si (MSi_2) est du même ordre de grandeur que l'autodiffusion de M (Si) dans M (Si). La phase qui se formera en premier sera celle dont l'élément majoritaire diffuse le plus vite. Autrement dit:

- Si ($D_{M/M2Si} \approx D_{M/M}$) > ($D_{Si/MSi2} \approx D_{Si/Si}$) alors M_2Si se formera en premier.
- Si ($D_{si/MSi2} \approx D_{si/si}$) > ($D_{M/M2Si} \approx D_{M/M}$) alors MSi_2 se formera en premier.

3. Siliciure binaire Y/Si

L'étude des siliciures de terres rares formés sur le silicium monocristallin suscite depuis plusieurs années un intérêt particulier ses applications potentielles en technologie, en particulier le siliciure d'yttrium qui présente une faible hauteur de barrière de Schottky sur un substrat de silicium de type P (0,7-0,8 eV) [44]. Cette interface offre des possibilités d'applications en microélectronique pour des détecteurs infrarouges. De plus, la faible résistivité du siliciure d'yttrium est intéressante pour la réalisation de contacts ohmiques [45].

L'attention portée, depuis de nombreuses années, à l'égard de l'interface Y/Si(111) a permis de mettre en évidence l'existence d'un siliciure YSi_2 et d'un autre siliciure $YSi_{1.7}$ qui s'avèrent être sont des siliciures stables [46].

3.1. Diagramme de phase du système binaire Y/Si

Dans cette partie nous allons présenter les données des différentes structures cristallographiques des phases qui se forment à l'interface entre l'yttrium et le silicium (Le tableau I.4). La figure (I.7) présente le diagramme d'équilibre des phases du système binaire Y-Si [47].

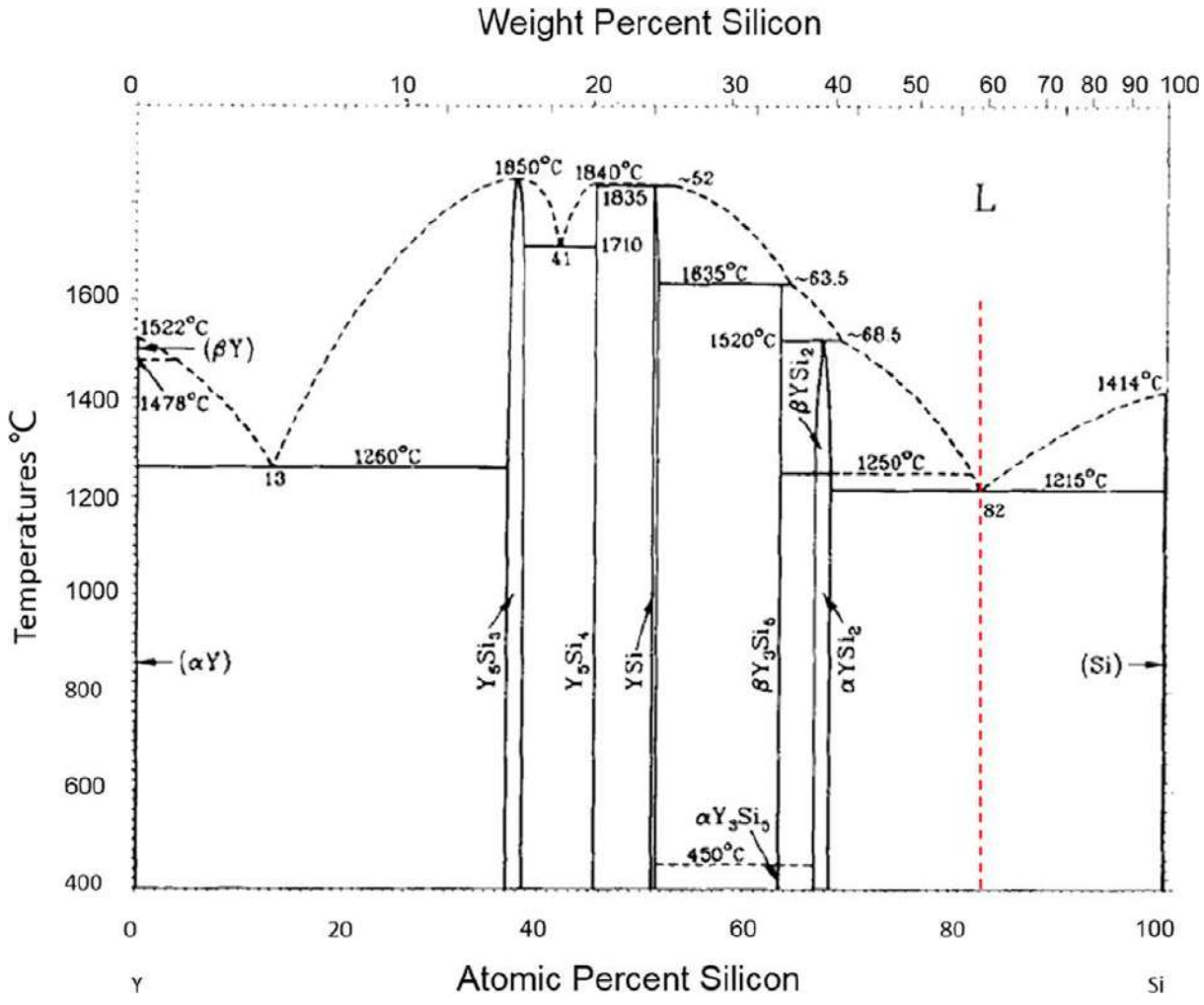


Figure I. 7. Diagramme de phases à l'équilibre thermodynamique du système Y/Si.

Le diagramme de phase du système Y/Si est plus complexe que celui par exemple du système Er/Si. Le diagramme Y/Si, indique l'existence de dix phases de siliciures Y_pSi_q, dont Cinque phases intermédiaires (Y_5Si_3, Y_5Si_4, Y_3Si_5, Y_4Si_5 et YSi) sont caractérisées par des compositions constantes [48,49].

Le système Y-Si n'admet que deux phases riches en silicium et un mono siliciure (Y_3Si_5, Y_5Si_4 et YSi) ayant presque une même température de fusion <1840°C.

Dans leur étude à l'aide de la diffraction des rayons X, A.B. Gokhale et Q. Ran sont confirmé que YSi_2 est une phase stable [48,50].

Le tableau I .4 regroupe les caractéristiques cristallographiques d'un grand nombre de ces phases [47].

Les Phase	*Groupe d'espace*	*Structure type*	*Composition, at.% Y*
Si	*F d$\bar{3}$ m*	*C (diamant)*	*0*
βYSi_2	*I4_1/amd*	*ThSi_2*	*33,3*
αYSi_2	*P6/mmm*	*AlB_2*	*33,3*
SiY	*Cmcm*	*Cr B*	*50*
β$Si_5\ Y_3$	….	….	*37,5*
α$Si_5\ Y_3$	….	….	*37,5*
$Si_4\ Y_5$	*Pnma*	….	*55,6*
$Si_3\ Y_5$	*P6_3/mcm*	*Mn_5Si_3*	*62,5*
β Y	*I m$\bar{3}$m*	*W*	*100*
α Y	*P6_3 /mmc*	*Mg*	*100*

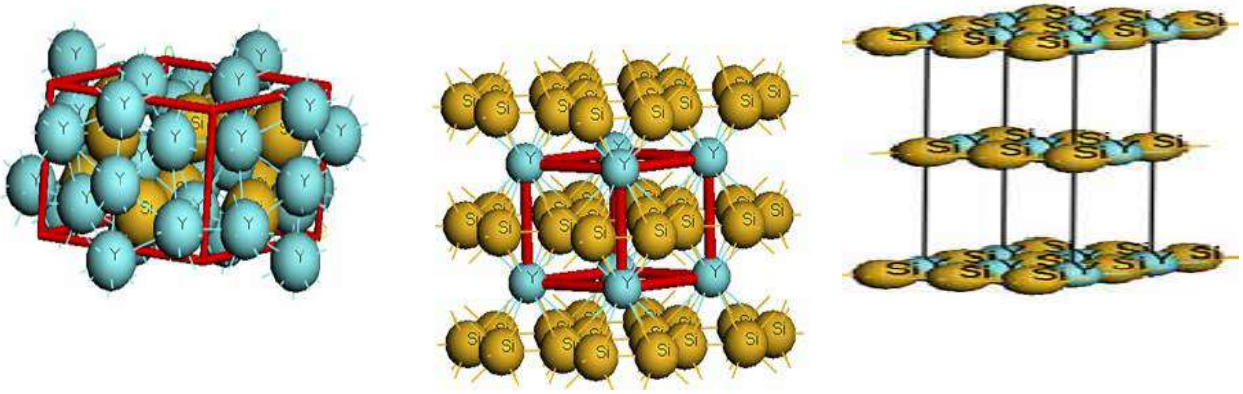
Tableau I.4. Caractéristiques cristallographiques de siliciures d'yttrium

3.2. Structure cristallographique des siliciures d'yttrium

Il est important de noter que les travaux publiés concernant les couches mince de siliciures de terres rares sont très réduits en nombre à cause du fait que ces matériaux durant ces dernières années sur les siliciures de terres rare (TR), tels que ErSi_{2-x} ,$YbSi_{2-x}$ … YSi_{2-x}. Parmi ces siliciures cristallisant dans la structure hexagonale de type AlB_2 *et* de symétrie C_{32}, la phase Y Si_{2-x} admet les paramètres a=b=0,3842 nm, c=0,4144 nm et l'orientation cristallographique (0001) sur le substrat Si(111).

En réalité, il existe deux phases YSi$_{2-x}$ de la phase Y$Si_{1.7}$ qui cristallise dans la structure hexagonale avec les paramètres (a=b=3,842 Å et c=4,140 Å) et la phase stœchiométrique YSi_2 qui cristallise dans deux structures différente (Fig. I.6): hexagonale avec les paramètres avec a=b=3,843 Å et c=4,143 Å, et orthorhombique avec a=4,044 Å, b= 3,953 Å et c=13,31 Å [51].

Les trois structures cristallines sont schématisées sur la figure I.8.



(a) Hexagonale (b) Orthorhombique (c) Hexagonale

Figure I.8. Schéma des structures cristallines des phases $YSi_{1.7}$ (a) et $YSi_2$$\big((b)$ & $(c)\big)$.

3.3. Propriétés des siliciures d'yttrium

Le développement des méthodes d'élaboration de couches minces de siliciures d'yttrium a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers.

A partir des propriétés du siliciure YSi_{2-x} et en corrélation avec les études déjà publiées par de nombreux chercheurs [52,53] le rend approprie pour des applications dans la microélectronique est concentrée dans les contacts ohmiques, métal d'interconnexion et les diodes à faible hauteur de barrière Schottky (SBH) de type (P et n). Cette dernière propriété conduit à des applications prometteuses de siliciures de TR que contacts de source et de drain dans CMOS ultra-compact et nouvelles barrière Schottky source-drain MOSFETs [54]. Parmi tous les siliciures de TR, YSi_{2-x} a relativement faible résistivité électrique de 48μΩ cm, ce qui est également important pour de faibles exigences de résistance parasites des dispositifs MOS et détecteurs infrarouges [55].

4. Siliciure binaire Ni/Si

4.1. Diagramme de phases

Le diagramme de phase du système binaire Ni-Si est présenté par la figure I.9.

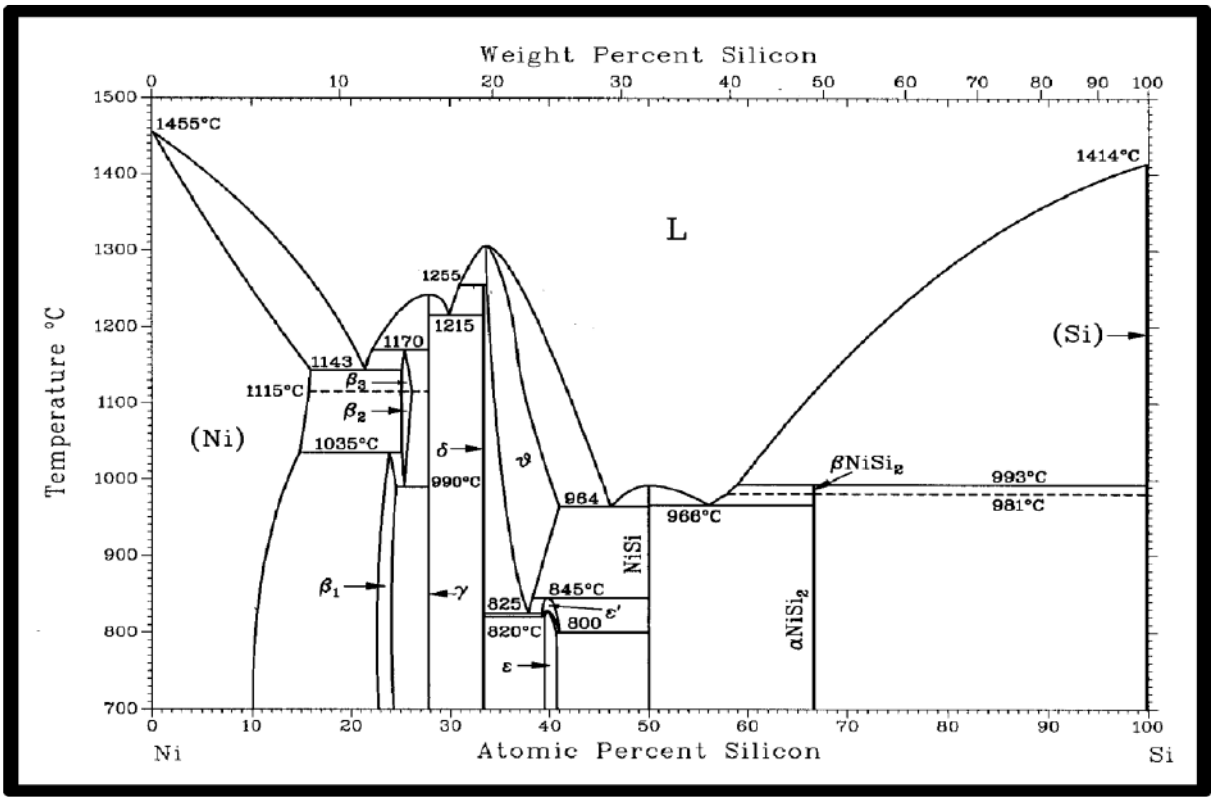


Figure I.9. Diagramme de phases du Ni-Si [56]

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

- Aux environs de 200°C, le nickel se transforme en Ni_2Si. cette phase va croître parallèlement à l'interface initiale Ni/Si jusqu'à la totale consommation du film de nickel déposé. Le carré de l'épaisseur de siliciure formé varie linéairement avec le temps.

• Une augmentation de température 350°C, ou du temps de réaction, va alors conduire à la formation du Ni Si par réaction entre Ni_2Si et le silicium. Encore une fois, le carré d'épaisseur formée varie linéairement avec le temps et la réaction s'arrête quand toute la phase Ni_2Si est consommée.

• A plus haute température 750°C, le NiSi se transforme rapidement en $NiSi_2$. Nous verrons que la cinétique de réaction est difficile à identifier.

4.2. Structure cristallographique des siliciures de nickel

Le composé Ni_2Si a une structure orthorhombique dans le groupe d'espace Pnma. Les paramètres cristallins sont a=5Å, b=3.73Å et c=7.04Å. Dans la maille élémentaire, il y a quatre motifs qui sont constitués d'un atome de Si et de deux atomes de Ni.

La structure cristallographique de Ni_2Si est plus favorable à la diffusion du nickel que du silicium. En effet, les plus proches voisins pour un atome de Ni sont soit Ni, soit Si, alors qu'un atome de Si n'a que des atomes de Ni comme proches voisins. Ceci signifie qu'une lacune dans le sous-réseau cristallin de Ni permettrait des sauts successifs de Ni alors que ce n'est pas le cas pour le Si, ceci est plus connu sous la règle Cu_3Au ordonné.

La phase NiSi possède une structure orthorhombique de type MnP dans le groupe d'espace Pnma. Les paramètres de maille sont a=5.23Å, b=3.25 Å et c=5.65Å. Ici encore structure cristalline privilégie la mobilité du nickel par rapport à celle du silicium [57,58].

Le composé $NiSi_2$ a une structure de type CaF2, sa maille est cubique à faces centrées de paramètre de maille a=5,406 Å. Son groupe d'espace est *Fm*3*m* et le motif est constitué d'un atome de Ni en (0,0,0) et de deux atomes de silicium en (¼, ¼, ¼) et en (¾, ¾, ¾).

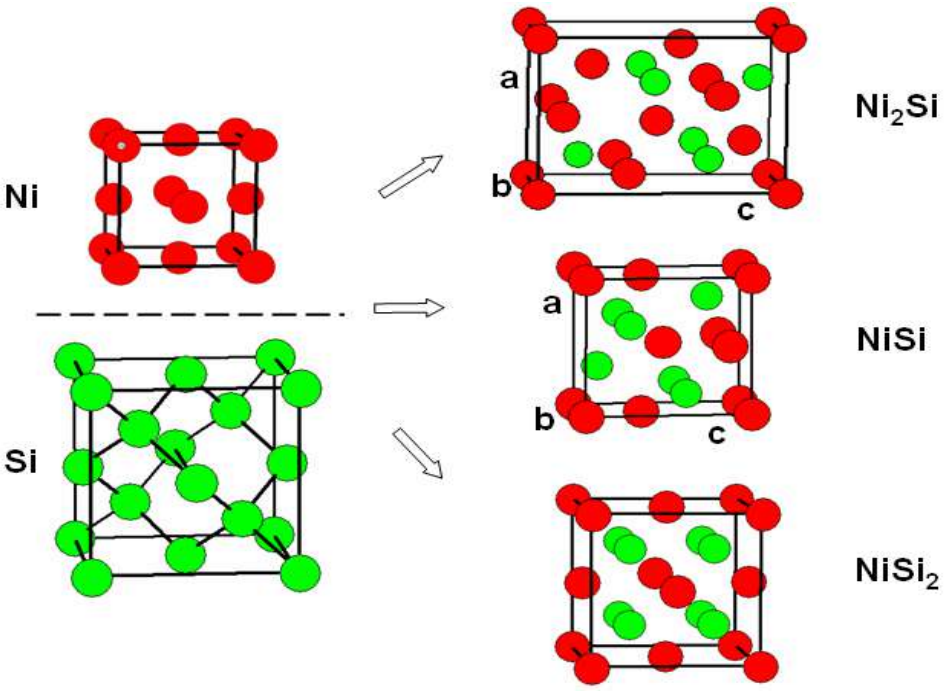


Figure I.10. Les structures des composés formés par le Nickel et le Silicium [59]

5. Système ternaire Ni /Y/Si

5.1. Diagramme de phase de système Ni/Y/Si

La figure montre le diagramme de phase de système Ni /Y/Si**.** Il est représenté conventionnellement sous la forme d'un triangle équilatérale. Selon la loi de Gibbs, il y a un maximum de trois phases pour un équilibre mutuel à une composition donnée. La zone d'équilibre des trois phases formes des triangles dont les sommets identifient les phases compatibles thermodynamiquement. Chaque côté relie deux phases qui sont en équilibre l'une par rapport à l'autre. L'absence de connexion avec une phase donnée montre son instabilité à la température considérée.

La figure I.11 montre la présence des plusieurs phases intermédiaires binaires et ternaires dans le système Ni/Y/Si.

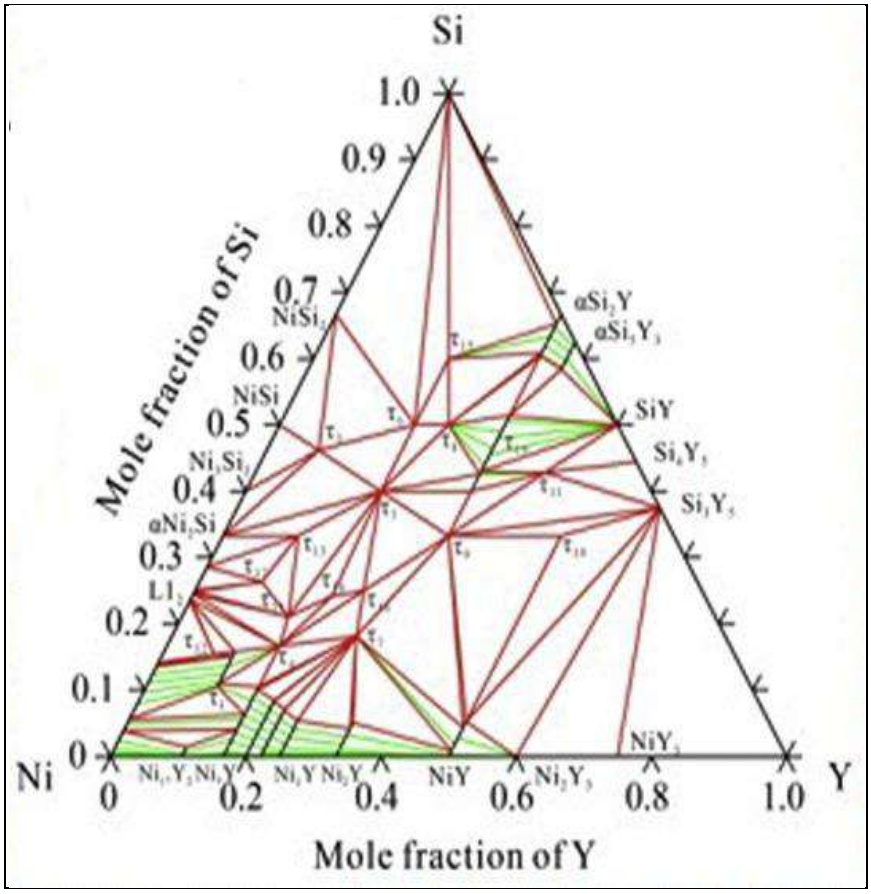


Figure I. 11. Diagramme de phases à l'équilibre thermodynamique du système Ni/Y/Si [60].

Chapitre II

Techniques d'élaboration et de caractérisation

Ce chapitre est consacré à la description des différentes techniques expérimentales utilisées dans ce travail. Nous commençons par la description de la technique de dépôt (implantation ionique, pulvérisation cathodique) que nous avons adopté pour préparer les couches minces de Y/Si et Ni /Y/Si. Par la suite, nous décrivons les diverses techniques expérimentales de caractérisation de nos échantillons.

1. Techniques d'élaboration

1.1. Implantation ionique

L'implantation ionique est un processus technologique qui consiste à introduire des atomes chargés c'est-à-dire des ions (les projectiles) dans un matériau (la cible). En communiquant aux ions suffisamment d'énergie, ces derniers peuvent pénétrer au-delà de la région superficielle de la cible [61]. *Schockley*, un des inventeurs du transistor, proposa l'implantation ionique pour le dopage des semi conducteurs dès l'année *1951*. A partir de *1971*, le procédé trouva avec beaucoup de succès des applications industrielles en microélectronique, mécanique, biomédicale et autres [62]

1.1.1. Principe

Le principe de l'implantation ionique consiste à accélérer des ions par des tensions de quelques *kV* à quelques centaines de *kV* et à les faire "percuter" la surface de la cible.

En pénétrant dans le matériau, l'ion va perdre son énergie cinétique dans des collisions avec les électrons des atomes (freinage électronique) puis dans des collisions avec les noyaux des atomes (freinage nucléaire) (Figure II.1).

Le freinage nucléaire a pour effet de mettre en mouvement les atomes du substrat, entraînant des collisions en chaîne qui désorganisent localement la structure cristalline du solide. La figure II.1 schématise l'évolution d'un ion implanté dans une cible (milieu cristallin).

Généralement, les énergies d'implantation ionique s'étendent de plusieurs centaines à plusieurs milliers d'électronvolts, conduisant à des distributions d'ions sur des profondeurs moyennes de *10 nm* à *10 μm*. La dose d'implantation est souvent comprise entre10^{10} et 10^{16} ions/cm² [63,64].

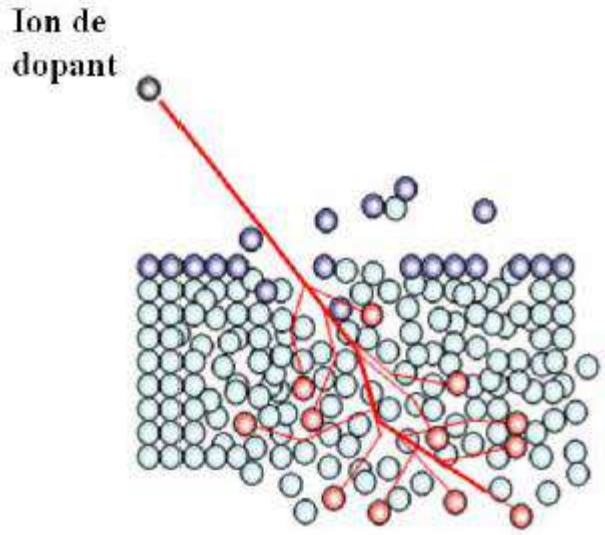


Figure II.1. Schéma de cascades de collisions créées à l'intérieur de la cible soumise à l'implantation ionique.

La méthode permet un contrôle précis de l'énergie du faisceau d'ions et, par conséquent, de la distribution en profondeur des impuretés implantées en connaissant parfaitement la dose introduite. Cette technique permet aussi de réaliser des dopages élevés qui dépassent la limite de solubilité du dopant dans le substrat. Ceci est bien sûr impossible par diffusion.

1.1.2. Types de l'implantation ionique

a. Implantation par faisceaux d'ions

Le principe de l'implantation ionique par faisceau d'ions (Fig II.2) est de modifier les propriétés d'une structure en la soumettant à un bombardement d'ions monocinétiques. Leur énergie est généralement comprise entre quelques dizaines de *keV* et quelques centaines de *keV*. La profondeur d'arrêt des ions dans le matériau cible dépend de la nature de ce matériau cible ainsi que de la nature et de l'énergie des ions [65].

b. Implantation par immersion dans un plasma

Dans le procédé d'implantation ionique par immersion plasma (Fig II.2), la pièce à traiter est directement placée au sein d'un plasma. Des impulsions fortement négative sont ensuit appliquées à la pièce.

Durant le pulse de tension, une gaine de plasma se forme autour de la pièce. Les ions positifs sont accélérés et projetés perpendiculairement à la cible à traiter. L'énergie des ions correspond à la tension appliquée [65].

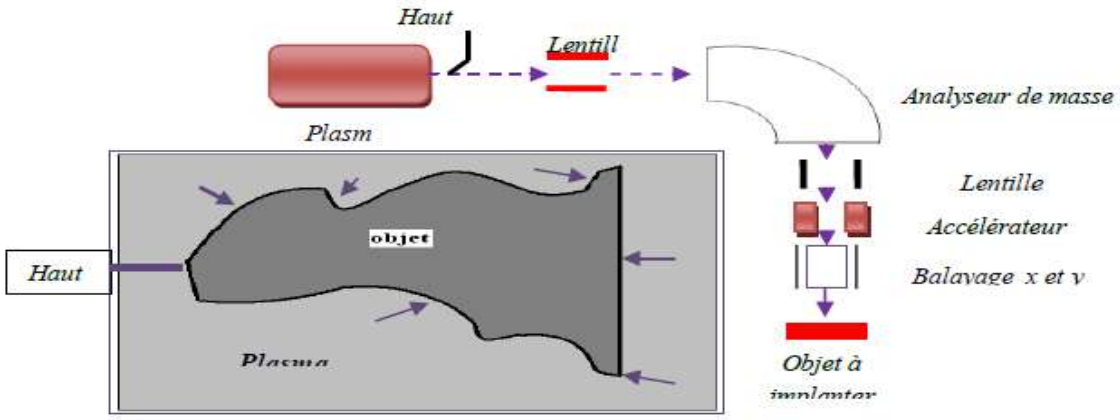


Figure II.2. Types d'implantation ionique [66].

1.1.3. Application de l'implantation ionique

Cette technique est principalement employée dans l'industrie électronique. Elle a été introduite dès *1951*, grâce à Schockley (un des inventeurs du transistor), pour remplacer le processus classique (diffusion à haute température) de dopage des semi-conducteurs [67]. De nos jours, ce procédé est mis en œuvre pour la réalisation de tous types de circuits intégrés.

Actuellement, l'implantation ionique est utilisée dans divers domaines [62,68]. Pour les métaux, elle permet d'obtenir des améliorations intéressantes de la tenue à l'usure, à la fatigue, à la corrosion et à l'oxydation. Dans le domaine des céramiques, elle est appliquée pour améliorer les propriétés mécaniques telles que la fragilité et les ruptures qui s'amorcent en surface. Dans le cas des polymères, elle est appliquée pour l'augmentation de la conductivité électrique (jusqu'à 14 fois) rendant ainsi les polymères semi-conducteurs.

1.1.4. Implanteur ionique

Suivant leur utilisation dans les différentes filières de la microélectronique, les implanteurs sont classés selon deux catégories : les implanteurs « moyen courant » (maximum *3mA*) et les implanteurs « fort courant » *(3mA<I<30mA).* La gamme d'énergie accessible est la même dans les deux cas, typiquement de *10* à *200 keV*. Cependant, ces deux catégories d'implanteurs ioniques se différencient par leur capacité de traitement et leur souplesse d'utilisation respectives. Un implanteur moyen courant traite une seule cible à la fois [61].

Un implanteur d'ions est donc composé de trois parties distinctes [69]: une source d'ions, un dispositif magnétique pour la séparation isotopique et l'accélération, une chambre d'implantation (figure II.3).

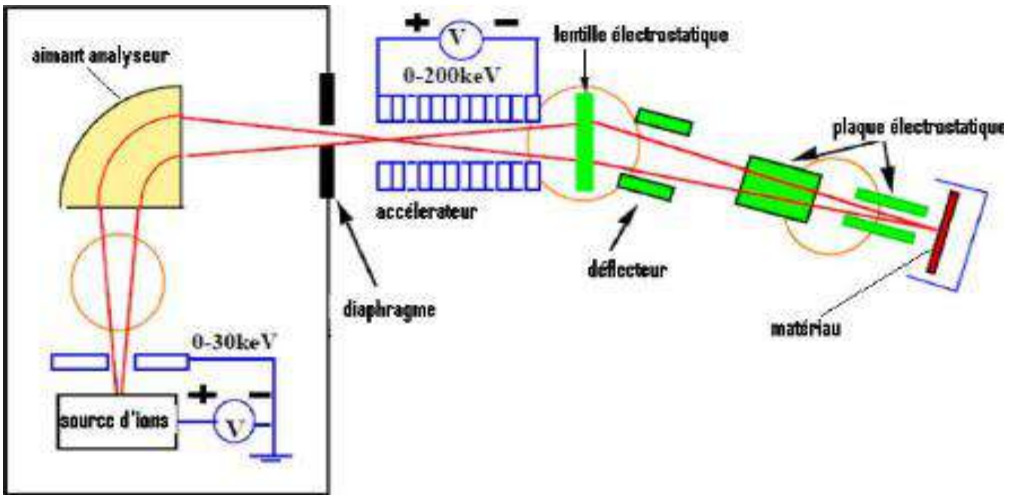


Figure II.3. Représentation schématique d'un implanteur ionique.

Les ions sont créés dans la source à partir de composés gazeux ou d'éléments métalliques vaporisés ou pulvérisés. Les éléments à implanter sont introduits dans la chambre d'ionisation sous forme de composés gazeux.

Dans le cas des espèces métalliques, les composés peuvent être obtenus par chloruration. En effet, le passage du gaz réactif (Cl_2) sur le métal placé dans un creuset produit, du fait des températures élevées atteintes dans la chambre, des composés volatils. Ces

derniers sont ensuite dissociés et ionisés par des électrons qui sont émis par un filament chauffé par effet joule.

Le faisceau d'ions est extrait de la source grâce à l'application d'un champ électrostatique à la sortie de la chambre d'ionisation. Il traverse ensuite un aimant qui assure un tri des ions suivant leur masse et permet de sélectionner l'espèce désirée qui subit l'accélération finale. Après la purification et l'accélération du faisceau par un fort champ électrique, la mise en forme du faisceau d'ions est assurée par des lentilles électrostatiques.

Ensuite, le faisceau est balaie sur la surface du matériau, soit électro statiquement ou soit mécaniquement, par déplacement du porte échantillon de manière à assurer un traitement uniforme. Les pièces à traiter sont généralement fixées sur des montages refroidis pour évacuer l'énergie thermique apportée par le faisceau d'ions [65, 67, 68].

1.1.5. Profil de distribution des atomes implantés

Les ions accélères par l'implanteur vont pénétrer dans le matériau jusqu'à une certaine profondeur. La décélération de l'ion aboutissant à son arrêt à une certaine profondeur est la conséquence de l'interaction de l'ion avec les atomes du réseau cristallin et avec les électrons présents dans la cible (ou le substrat).

Le profil de concentration des ions implantés est en première approximation gaussien, et le maximum de concentration est situé à l'intérieur du substrat à une profondeur égale à la pénétration moyenne des ions, notée *Rp* (figure II.4). La largeur de cette distribution d'ions est décrite par l'écart moyen *ΔRp* suivant la direction parallèle. Le profil d'implantation peut donc être décrit par la relation suivante :

$$N(x) = N(Rp).exp\left[-\frac{(x-Rp)^2}{2\Delta Rp^2}\right] \qquad \textbf{(II.1)}$$

Où :

$N(R_p)$ est la concentration au pic de la gaussienne ou concentration maximale.

L'intégrale (la sommation) du dopant sous cette courbe donne la quantité totale implantée, ce qui permet de relier $N(R_p)$ (exprimé en cm^{-3}) à la dose implantée Φ (exprimée en cm^{-2}).

$$N(Rp) = \left[\frac{\emptyset}{\Delta Rp.\sqrt{2\pi}}\right] \qquad \textbf{(II.2)}$$

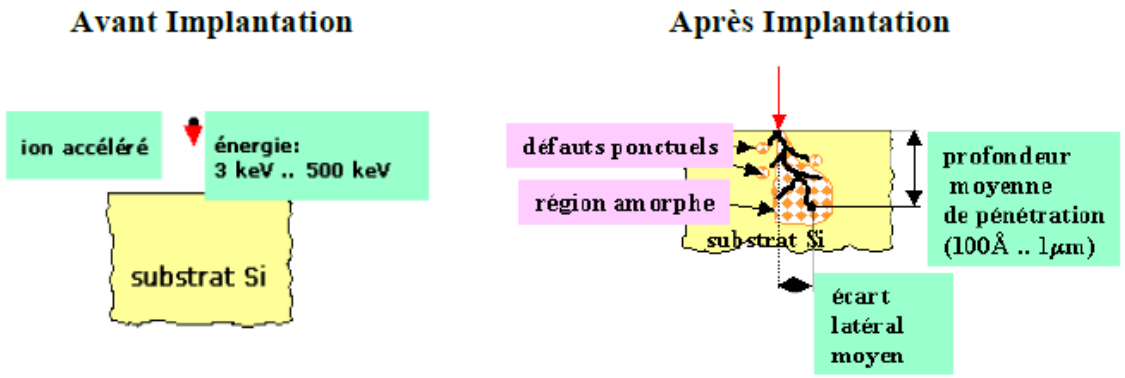


Figure II.4. Evolution d'un ion à travers le cristal créant des défauts ponctuels et amorphisant les zones voisines de sa trajectoire.

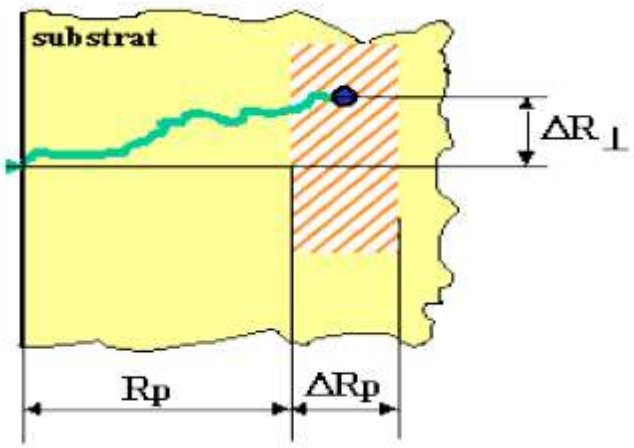


Figure II.5. Profondeur moyenne de pénétration Rp. et deux écarts types, l'un suivant la direction d'incidence, et l'autre perpendiculairement à cette direction

1.1.6. Simulation des trajectoires de particules

En pratique, la simple approximation gaussienne est souvent insuffisante pour représenter un profil d'implantation avec la précision nécessaire, C'est pourquoi on utilise le programme de simulation **SRIM (S**topping and **R**ange of **I**on in the **M**atter**)** qui est basé sur la méthode de Monte–Carlo [70].

SRIM est en fait un groupe de programmes dédiés aux calculs des pertes d'énergie et du parcours des particules chargées dans la matière, initié en1983 par J.F. Ziegler et J.P. Biersack [71].

Dans le cadre de ce travail de thèse, le parcours d'ions d'yttrium implanté dans Si est simulé par le logiciel SRIM-2011.

L'énergie d'implantation considérée est de 195 *keV* avec un angle d'incidence parallèle à la normale de la surface du substrat (θ=0°). Chaque fois un ion yttrium subit une collision nucléaire avec les atomes de cible (Si), une partie de son énergie initiale est transférée au noyau de l'atome – cible. Ainsi, chaque ion incident peut provoquer un déplacement de plusieurs atomes cibles au cours de sa trajectoire (l'effet de recul). La figure II.6 montre le processus de collisions en cascade d'ions d'yttrium. On remarque que le déplacement des atomes est limité à une région très proche à la surface à cause de leur masse atomique (ion lourd) [70].

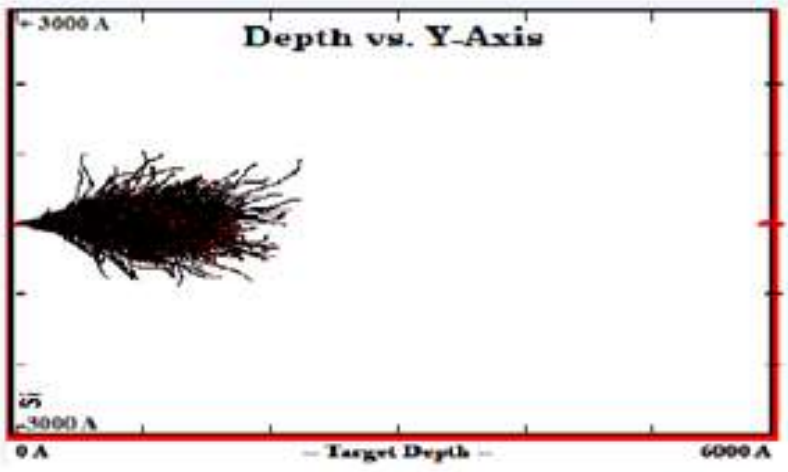


Figure II.6. Parcours des ions d'yttrium (Y) dans Si.

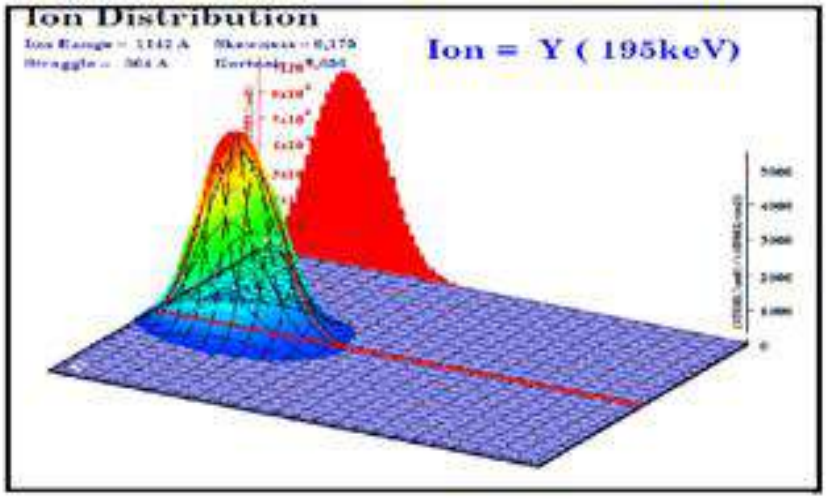


Figure II.7. Distribution des ions Y implantés dans Si avec une énergie de 195 keV.

La distribution des ions d'yttrium implantés dans un substrat de Si avec une énergie de 195 keV est représentée sur la figure II.7 qui montre que les ions d'yttrium se pénètrent dans Si jusqu'à la profondeur d'environ 2000 Å. Son parcours projeté est de R_p= 1142 Å, et son écart type est de ΔR_p= 364 Å.

1.2. Pulvérisation cathodique (sputtering)

Les systèmes de pulvérisation cathodique bénéficient d'une très grande popularité aussi bien au laboratoire qu'en milieu industriel. Ils sont moins performants que le procédé CVD (Chemical Vapor Deposition) au niveau de la vitesse de dépôt, mais incontestablement, ils sont relativement simples à mettre en œuvre et ils permettent le dépôt de n'importe quel matériau solide à température ordinaire, surtout des matériaux réfractaires difficiles à évaporer.

1.2.1. Principe

Le principe de fonctionnement d'un système de pulvérisation cathodique (Figure II.8) peut être décrit succinctement comme suit. Le matériau à déposer (dans notre cas le nickel), appelé matériau cible, est introduit dans l'enceinte sous vide où la pression résiduelle de gaz d'argon est comprise entre 10^{-2} et 10^{-4} mbar. Le matériau cible est fixé sur une électrode (la cathode) que l'on porte à une tension négative de -3 à -5 kV. Une deuxième électrode (l'anode) est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques centimètres. Le champ électrique créé entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel (Argon).

Cette ionisation apparaît sous forme d'un nuage luminescent (plasma), localisé entre les deux électrodes.

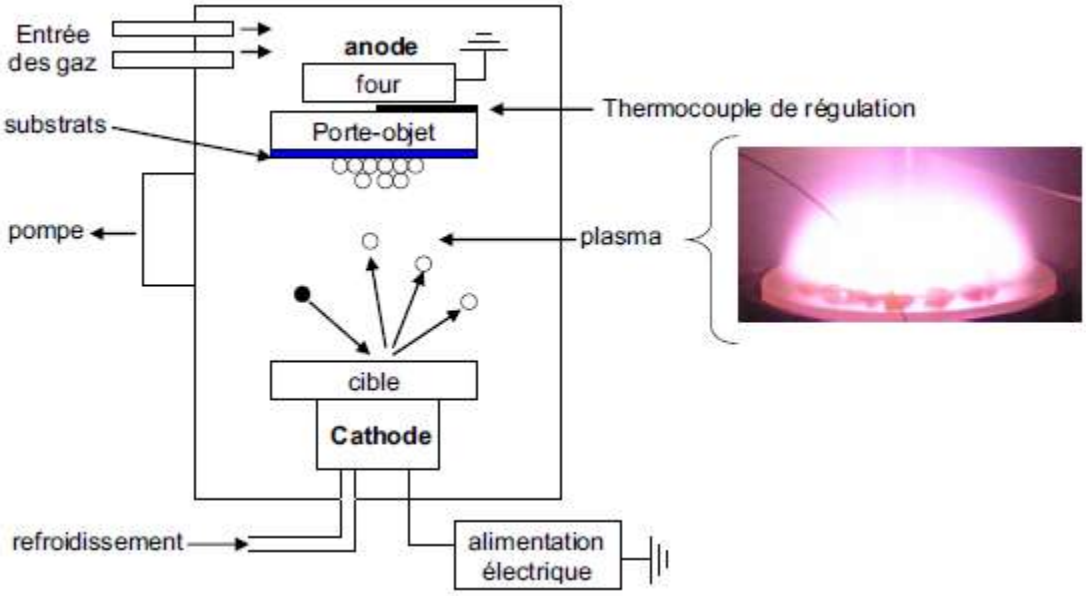


Figure II.8. Schéma de principe de la pulvérisation cathodique [72].

Le gaz résiduel contient :

• des électrons, qui sont attirés par l'anode ;

• des ions gazeux positifs qui sont attirés par la cible (cathode).

Ainsi, le dépôt représente la condensation d'atomes provenant de la cible, expulsés de celle-ci sous l'effet de l'impact d'ions positifs contenus dans le gaz luminescent, et attirés par la cible du fait de sa polarisation négative. Le taux de pulvérisation cathodique dépend de la masse des ions autant et de leurs énergies. Il est aussi très sensible à l'angle d'incidence des ions de bombardement de la cible [72].

1.3. Procédés d'élaboration des films minces de Y/Si et de Ni/Y/Si

1.3.1. Nettoyage des substrats

Des plaquettes commercialisées de silicium de type (p), d'orientation [111], sont utilisées comme substrat. Un nettoyage standard est effectué avant l'introduction des plaquettes dans le système à vide. Le traitement de nettoyage chimique consiste à faire tremper le substrat Si dans différents bain organiques pour une durée de 5min chacun. Il s'agit du méthanol et de l'acétone qui éliminent les impuretés, les contaminations organiques et les graisses.

A chaque changement de bain de solvant, on procède à un rinçage à l'eau bidistillée. Après ce nettoyage, les plaquettes sont manipulées à l'aide d'une pincette préalablement nettoyée afin d'éviter toute contamination. Ensuite, les substrats Si sont immergés dans un bain d'acide fluorhydrique dilué pendant 5 secondes pour éliminer l'oxyde natif SiO_2 de la surface. Ensuite, ils sont rincés dans de l'eau bidistillée avant d'être finalement séchés.

Après les processus de nettoyage et de décapage chimique de la couche SiO_2, le substrat est directement placé à l'intérieur de l'implanteur ionique pour recevoir la dose d'implantation.

1.3.2. Elaboration de siliciure Y/Si

Les échantillons Y/Si ont été élaborés par l'implantation d'un faisceau d'ions Y^+ à température ambiante avec une énergie de 195 keV et une dose égale à $2x10^{17}$ Y^+/cm^2 sous un vide environ 10^{-6} Torr dans un substrat de silicium d'orientation (111) et de type P nettoyé chimiquement au préalable. Un implanteur de haut courant a été utilisé au niveau du laboratoire de DANPHYSIK A/S du centre de recherche de Rossendorf-Dresde (Allemagne). Le courant de faisceau ionique d'intensité 3,15 μ A/cm^2 balaie une aire 2x2 cm^2 de la surface des échantillons.

1.3.3. Traitements thermiques.

Afin de promouvoir l'inter diffusion et la réaction à l'interface yttrium/silicium, les échantillons Y/Si ainsi préparés ont été traités thermiquement sous vide. Le recuit thermique des échantillons a été effectué dans un four chauffé par effet joule. Dès que la température du four atteint la valeur voulue pour un recuit donné, un tube en quartz renfermant l'échantillon et mis sous vide y est introduit. Les échantillons ont été recuits à des différentes températures (600, 800 et 1000 °C) et pour une durée fixe (1heure).

1.3.4. Elaboration de siliciure Ni/Y/Si

Les couches des siliciures Ni/Y/Si ont été préparés par implantation d'un faisceau d'ions yttrium dans un substrat Si(111) avec une dose de 8 x 10^{16} Y^{+}/cm^{2} à température ambiante. La source d'ions est un implanteur à courant élevé DANPHYSIK fonctionnant à 20-200 keV avec un balayage magnétique et une limite de courant inférieure à 10 mA. Une fois l'implantation terminée, les échantillons sont suivis d'un dépôt des couches minces de nickel à température ambiante par pulvérisation cathodique. Les échantillons obtenus sont ensuite recuits dans une atmosphère de N_2 à différentes températures comprises entre 150 et 400 °C pendant 1h.

2. Techniques de caractérisation

2.1. Diffraction des rayons X

2.1.1. Principe

La diffraction des rayons X (DRX) est utilisée principalement pour identifier les phases cristallines présentes dans un matériau et déterminer leurs structures. La diffraction est le résultat de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome.

Cette notion d'interférence prend toute son ampleur lorsque l'objet a une structure périodique avec un paramètre de réseau comparable à la longueur d'onde du rayonnement X.

La méthode générale consiste à irradier l'échantillon avec des rayons X monochromatiques, et mesurer ensuite l'intensité des rayons X diffusés élastiquement dans une direction donnée. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux et l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions (c'est-à-dire certains angles d'incidence); on parle alors de phénomène de «diffraction» [73].

La figure II.9 schématise le principe de la diffraction des rayons X. Il convient de se rappeler que la longueur d'onde du faisceau incident doit être de l'ordre de grandeur des distances inter réticulaires d.

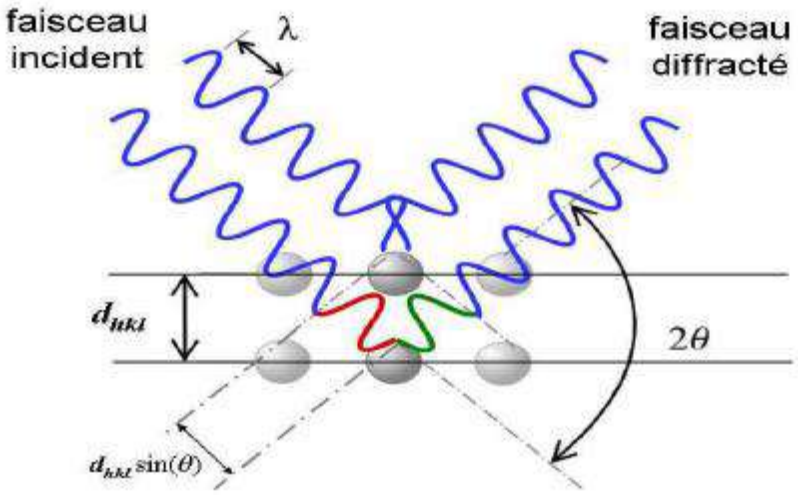


Figure II.9. Schéma de principe de la diffraction des rayons X.

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

$$2d_{hkl}.\sin(\theta)= n\,\lambda \qquad \textbf{(II.3)}$$

Où d_{hkl} est la distance inter réticulaire de la famille de plans d'indices de Miller (h k l), θ l'angle entre le faisceau incident des rayons X et la surface de l'échantillon, λ étant la longueur d'onde des rayons X et n l'ordre de diffraction.

2.1.2. Technique de mesure

Les diffractomètres actuels utilisent le montage dit de Bragg-Brentano (figure II.10). Le faisceau des rayons X émis par le tube est limité par une fente de divergence afin de contrôler la surface irradiée de l'échantillon situé au centre du goniomètre. Le faisceau est focalisé par une fente réceptrice placée devant le détecteur qui enregistre l'intensité. L'anode du tube à rayons X, les cristallites de l'échantillon participant à la diffraction et la fente du détecteur se trouvent sur le cercle de focalisation.

Le détecteur effectue une rotation 2θ tandis que celle de l'échantillon est θ. Les rayons X collectés par le détecteur sont convertis en impulsions électriques qui permettent de tracer les diagrammes de l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle de diffraction I=f (2θ) qui sont la base de l'analyse.

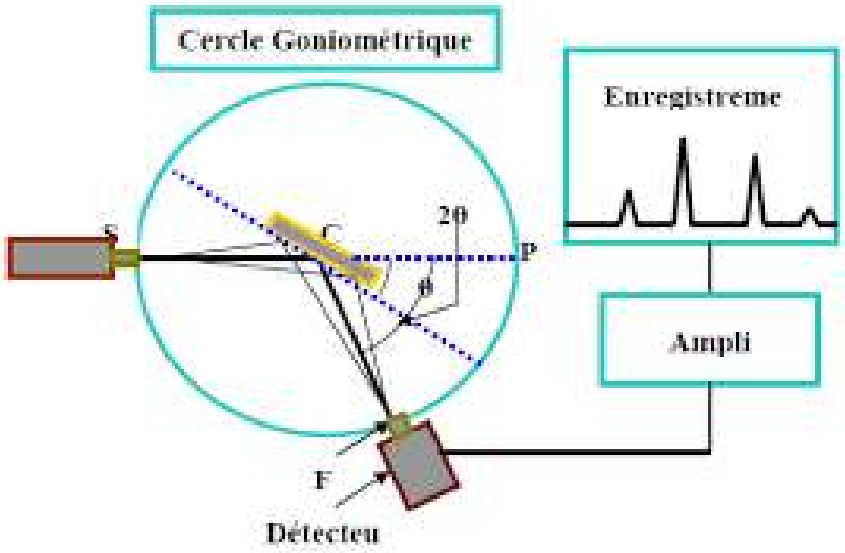


Figure II.10. Schéma d'un diffractomètre à compteur opérant selon la configuration de Bragg-Brentano.

S : source des rayons X ; F : fente limitant le diamètre du faisceau de RX.

C : cristal (échantillon)

Deux méthodes d'analyse ont été utilisées : un mode θ-2θ et un mode sous incidence rasante :

a- Mode θ-2θ

Le mode θ-2θ consiste à obtenir un diagramme de diffraction en faisant tourner l'échantillon qui est placé au centre d'un goniomètre, selon l'angle θ, tandis que le système de détection tourne à la vitesse double 2θ. Le montage est à focalisation selon la technique de Bragg-Brentano. La longueur d'onde utilisée dans notre cas est celle de la raie Kα du cuivre $Cu_{K\alpha}$ (1,5405Å) obtenu à l'aide d'un tube à anticathode Cu. Le tube est alimenté par un générateur fonctionnant sous une tension de 35 KV et un courant de 30 mA.

Durant l'expérience, l'échantillon tourne, pas à pas, à la vitesse de 0,025° en 4 secondes et le détecteur à la vitesse de 0,05° en 4 secondes.

L'étendue angulaire d'analyse est comprise entre 10° et 100° sur l'échelle 2θ. Ce mode permet d'obtenir les raies de diffraction des grains dont les plans sont parallèles à la surface de l'échantillon.

b- Analyse sous incidence rasante

Lors de l'analyse en incidence rasante, l'échantillon est fixe : il est placé sous un angle de 0,5° par rapport au faisceau incident. Le détecteur se déplace à la vitesse de 0,05° en 4 secondes. Ce mode permet d'accéder à des familles de plans réticulaires qui ne sont pas parallèles à la surface de l'échantillon. Il permet en outre d'augmenter le volume diffractant des couches minces grâce à la surface irradiée, plus importante sous incidence rasante que dans le cas du mode θ- 2θ.

2.1.3. Conditions expérimentales

L'enregistrement des diagrammes de diffraction des rayons X a été réalisé sur un diffractomètre de marque PANALYTICAL XRD type X'PERT PRO, en utilisant la raie Kα du cuivre de longueur d'onde λ= 1,5405 Å. Les mesures d'analyse des échantillons ont été effectuées avec un angle d'incidence fixe α= 0,5°. Les spectres angulaires ont été enregistrés pour des valeurs des angles 2θ compris entre 10 et 90°. Les diagrammes obtenus ont été confrontés aux fiches de la base de données PDF-2 de JCPDS.

2.2. Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford

2.2.1. Principe de la technique

La spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) est une technique nucléaire d'analyse qualificative et quantitative qui permet de déterminer le profil de composition chimique en fonction de la profondeur de la couche soumise à l'étude. Cette technique non destructive consiste à envoyer un faisceau d'ions, habituellement de l'hélium, sur un échantillon et à mesurer le nombre et l'énergie des ions rétrodiffusés après être entrés en collision avec des atomes de l'échantillon (figure II.11).

L'énergie initiale des ions du faisceau utilisé dépend du type de mesure. Elle peut aller de 100 keV à plus de 10 MeV. Les collisions peuvent être élastiques ou inélastiques, mais la technique RBS implique seulement des collisions élastiques.

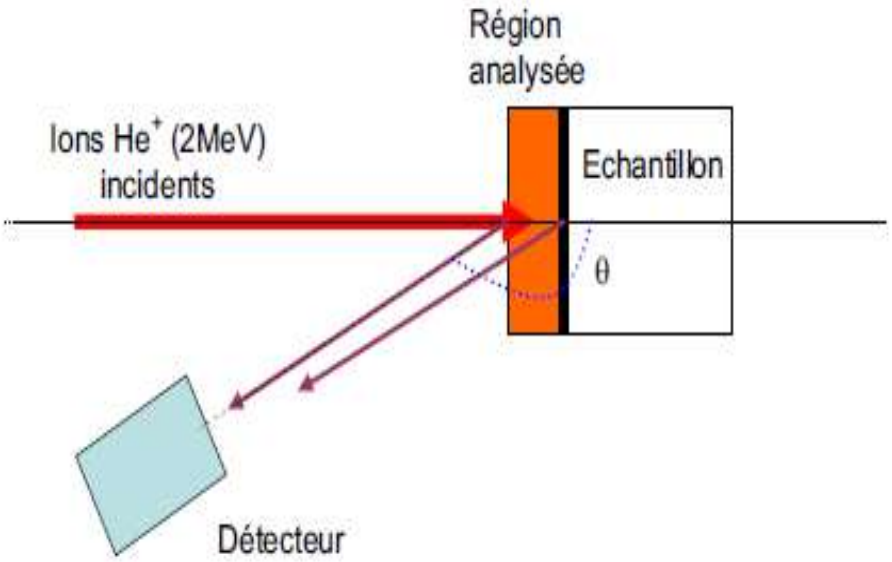


Figure II.11. Principe de l'analyse RBS.

2.2.2. Facteur cinématique

La technique RBS est basée sur le modèle de collision élastique entre la particule incidente et le noyau cible. Considérons un ion projectile de masse M_1 et de l'énergie E_0 qui entre en collision avec un atome cible au repos de masse M_2 ($M_2 > M_1$**)** (Fig. II.12):

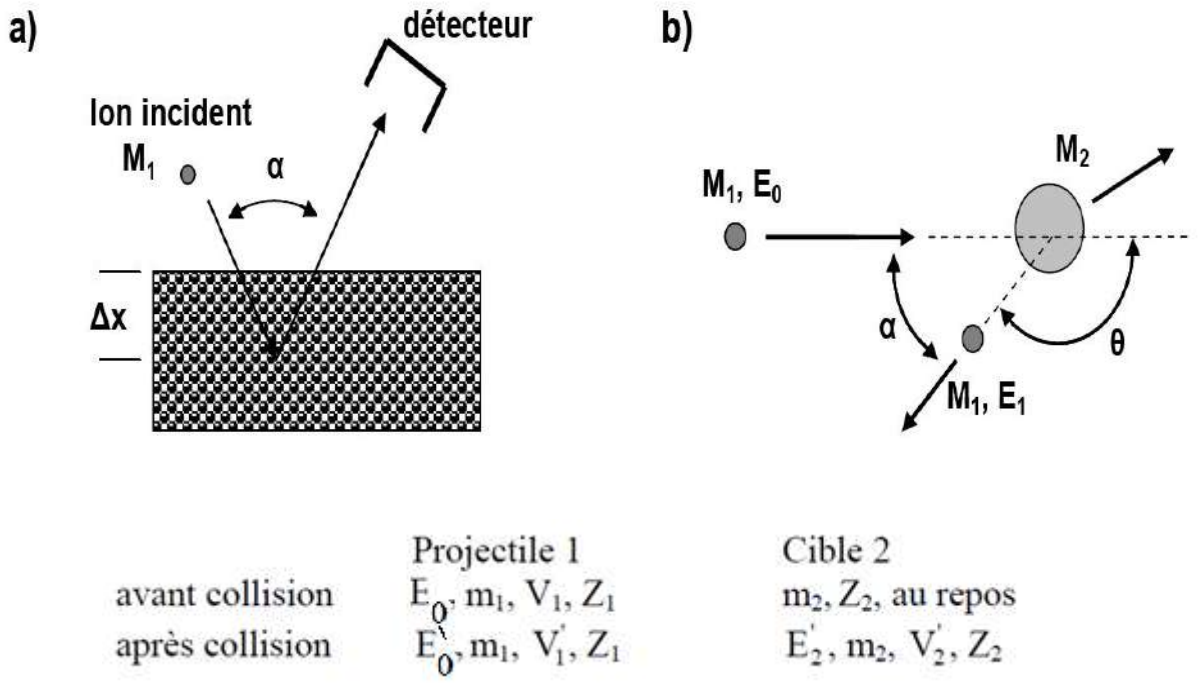


Figure II.12. Représentation schématique de la diffusion

Schéma de M. Guihard [74].

L'énergie E_1 de l'ion rétrodiffusé peut être mesurée et comparée avec l'énergie initiale E_0 de l'ion incident. Le rapport de ces deux énergies définit le facteur cinématique:

$$K(M_1, M_2, \theta) = E_1/E_0 \qquad \textbf{(II.4)}$$

$$K = \left(\frac{\sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2\theta} + M_1 \cos\theta}{M_2 + M_1} \right)^2 \qquad \textbf{(II.5)}$$

L'énergie E_1 est donc déterminée pour un angle d'observation θ (angle de rétrodiffusion) donné et par les caractéristiques du faisceau incident (E_0 et M_1) et la masse d'atome M_2 du noyau diffuseur [75].

2.2.3. Section efficace de diffusion

La section efficace de diffusion coulombienne sert à déterminer (pour une analyse quantitative) le nombre d'atomes cibles par unité de surface à partir de la mesure du nombre de particules diffusées dans un angle solide (dΩ) à l'angle moyen θ par rapport à la direction incidente (figure II. 13) [76].

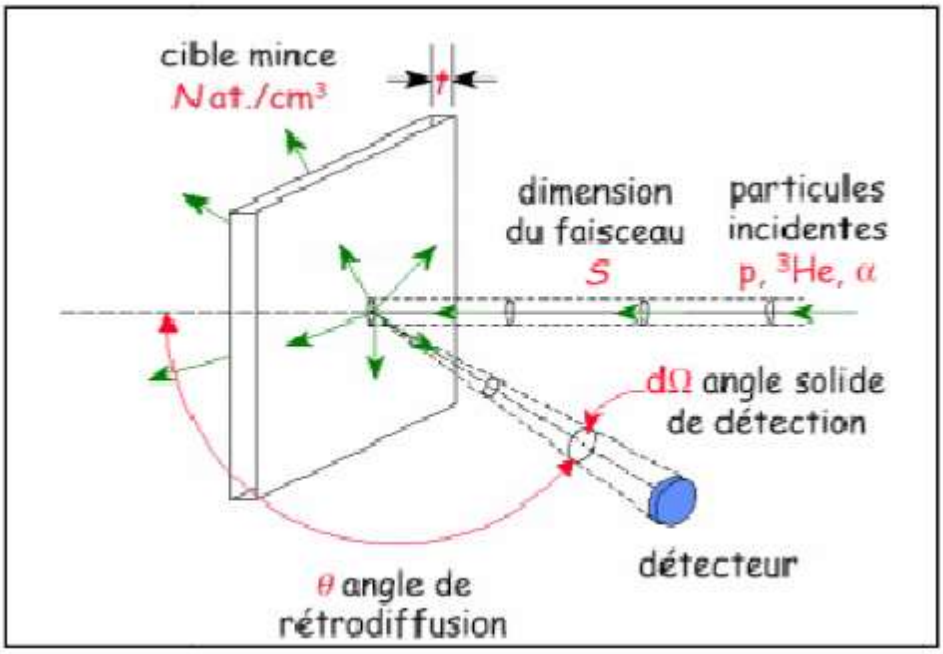


Figure II.13. Section efficace différentielle**.**

Connaissant la masse M_1 et l'énergie E_0 de la particule incidente, ainsi que l'angle de rétrodiffusion θ, il est possible de déterminer la masse M_2 de l'atome cible grâce à la mesure de E_1.

La densité d'atomes par unité de surface $(Nt)_i$ de l'élément i est donnée par:

$$(Nt)_i = \frac{A_i \cos\theta_1}{Q\Omega\sigma_i(E_0,\theta)} \qquad \textbf{(II.6)}$$

où A_i est l'aire du pic pour Q ions incidents, Ω est l'angle solide de détection, θ_1 l'angle entre le faisceau incident et la normale à l'échantillon et $\sigma_i(E_0, \theta)$ la section efficace différentielle.

Dans le cas où la diffusion est une diffusion élastique d'ions légers sur des atomes lourds, on peut admettre que l'interaction est coulombienne (diffusion de Rutherford), et la section efficace est donnée par:

$$\frac{d\sigma(E_0,\theta)}{d\Omega} = \left[\left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0}\right)\right]^2 \times \frac{4\left[\left(1-\left(\left(\frac{M_1}{M_2}\right)Sin\theta\right)^2\right)^{\frac{1}{2}} + Cos\,\theta\right]}{Sin^4\left[1-\left(\left(\frac{M_1}{M_2}\right)-Sin\theta\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}} \qquad \textbf{(II.7)}$$

E_0 : énergie du projectile juste avant la rétrodiffusion.

Z_1 : numéro atomique du projectile.

M_1: masse atomique du projectile.

Z_2 : numéro atomique de l'atome-cible.

M_2 : masse atomique de l'atome-cible.

e : la charge électronique.

On remarque que $\sigma_i(E_0, \theta)$ est proportionnelle à $1/(E_0)^2$ d'où l'intérêt à opérer à basse énergie. Toutefois, il y a une limite car à basse énergie, l'interaction n'est plus coulombienne par suite de l'effet d'écran des couches électroniques et la relation précédente n'est plus valable. Cependant, la section efficace reste proportionnelle à $1/(E_0)^2$. Donc la sensibilité est meilleure pour les ions lourds que pour les ions légers [77].

Dans le cas d'une interaction à une profondeur x en volume, l'énergie de rétrodiffusion est modifiée par les pertes d'énergie du faisceau incident sur ses trajets aller et retour dans la cible.

2.2.4. Perte d'énergie

Les ions légers, tels que les ions d'hélium, perdent leurs énergies par collision non élastique avec les électrons liés des atomes de la 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 [78].

$$\Delta E = KE_0 - E = X\left[K\varepsilon(E_0) + \frac{1}{cos\theta}\varepsilon(E_1)\right] \qquad \textbf{(II.8)}$$

X : la profondeur où le projectile est diffusé.

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

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

La relation (II.7) montre clairement que la perte d'énergie augmente si la profondeur de pénétration des particules chargées augmente. On note que la profondeur maximale déterminée avec la technique RBS est définie comme étant la profondeur pour laquelle les particules rétrodiffusées possèdent une énergie nulle.

2.2.5. Straggling.

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

$$\Omega_B^2 = 4\pi\, Z_1^2 e4Z^2 N\Delta\, x \qquad \textbf{(II.9)}$$

N : Nombre d'atomes cible par cm^3

Z_1 : numéro atomique de la particule incidente.

Z_2 : numéro atomique de la particule cible

e : charge de l'électron

2.2.6. Spectre RBS

Le principal phénomène responsable de la perte d'énergie de l'ion incident dans cette technique est l'interaction de ce dernier avec les électrons du matériau. La collision élastique elle-même fait apparaître un pic dans le spectre RBS mais les phénomènes causant la perte progressive de l'énergie de l'ion étalent ce pic vers les plus basses énergies. Cette perte d'énergie électronique permet donc de déterminer la profondeur à laquelle ont eu lieu les collisions élastiques et donc la profondeur des atomes cibles.

On obtient ainsi la distribution des ions rétrodiffusés en fonction de leurs énergies. En conséquence, le spectre RBS d'une couche mince contenant différents éléments atomiques apparaîtra comme une série de plateaux successifs tels que représentés à la figure II.14.

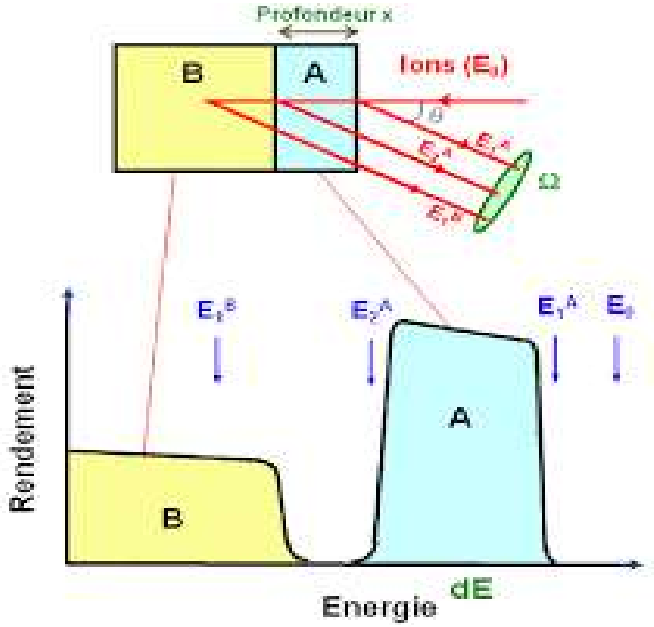


Figure II.14. Schéma représentatif du spectre RBS d'énergie d'ions rétrodiffusés (m_1, Z_1, E_0) d'un échantillon composé d'un substrat (m_2, Z_2) et d'une couche en surface (m_3, Z_3) d'une épaisseur d [79].

Le processus d'analyse d'un spectre RBS se fait en général grâce à un logiciel de simulation. On y décrit la structure et la composition attendues de l'échantillon. Celles-ci sont ajustées de manière à reproduire le mieux possible le spectre expérimental.

Cette procédure permet donc de remonter à la structure et la composition théoriques de l'échantillon représentées par une combinaison de couches. Les deux logiciels les plus populaires pour la simulation des spectres RBS sont RUMP et SIMNRA. Le premier est le plus ancien, mais il est encore très utilisé, quoiqu'il possède une interface par commandes directes. Le second, plus récent, utilise une interface plus conviviale. Il permet en outre de prendre en compte des effets tels que la dispersion en énergie, les collisions multiples et la rugosité.

2.2.7. Conditions expérimentales

L'analyse expérimentale par la spectrométrie de rétrodiffusion des particules chargées de Rutherford (RBS) a été réalisée avec un accélérateur de type Van de Graaf du centre de recherche de Rossendorf-Dresde (Allemagne). Ce dernier fournit un faisceau de particules He^+ d'incidence normale et d'énergie E_0 =1,8 MeV avec un diamètre du faisceau suffisamment réduit (environ 0,5 mm). Le courant du faisceau est de l'ordre de 20 µA. Les échantillons sont placés dans une chambre d'analyse de forme cylindrique, dans laquelle on peut réaliser un vide primaire de 10^{-2} Torr puis secondaire de 10^{-7} Torr. Les ions He^+ rétrodiffusés sont détectés par un détecteur à barrière de surface de silicium placé à 10° par rapport au faisceau incident (angle de rétrodiffusion θ =170°) sous un angle solide Ω =1,2 mSr. La résolution énergétique est égale à 14 keV à mi-hauteur de la largeur maximale (FWHM). Les spectres RBS expérimentaux sont enregistrés en mode aléatoire (Random) et simulés à l'aide du programme universel RUMP (*Rutherford Universal Manipulation Program*).

Pour réalise une simulation d'un spectre RBS, le programme RUMP considère chaque couche de l'échantillon comme étant assimilée à un empilement de sous couches d'épaisseur élémentaire, de composition uniforme et suffisamment fine pour que la section efficace de diffusion Rutherford en cible mince puisse être utilisée. La simulation s'effectue par sous couches successives à partir de la surface de la cible. Le spectre final est établi comme une superposition des contributions de chaque élément de chaque sous couche.

2.3. Spectroscopie Raman

2.3.1. Principe

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre le photon excitateur et le photon diffusé renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion.

La spectroscopie Raman utilise le principe de la diffusion inélastique de la lumière par la matière. L'excitation est monochromatique et possède donc une énergie fixe supérieure à celle des vibrations moléculaires. Lors de l'interaction, la molécule est portée dans un état

énergétique élevé et de courte durée de vie : il est appelé « état virtuel » (figure II.15). Lors de la désexcitation de la molécule, trois cas peuvent être envisagés [80] :

- La désexcitation se fait à la même fréquence que l'excitation : c'est la diffusion Rayleigh élastique.
- La désexcitation se fait à une fréquence inférieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion Raman inélastique Stokes.
- La désexcitation se fait à une fréquence supérieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion Raman inélastique anti-Stokes.

Pour les deux derniers cas, la différence énergétique correspond à un écart d'énergie vi Sur un spectre Raman, ceci se traduit par une bande Rayleigh à la même fréquence (énergie) que le rayonnement incident, des bandes à plus faible fréquence « les bandes Stokes » et d'autres bandes à plus forte fréquence « les bandes anti-Stokes ».

Comme les fréquences Stokes et anti-Stokes dépendent de la fréquence d'excitation, la convention est de considérer le «déplacement Raman» (Raman shift) qui correspond directement à la fréquence de vibration.

Cependant, cette appellation est de moins en moins utilisée laissant place au terme «nombre d'onde» exprimé en cm-1 (wave number).

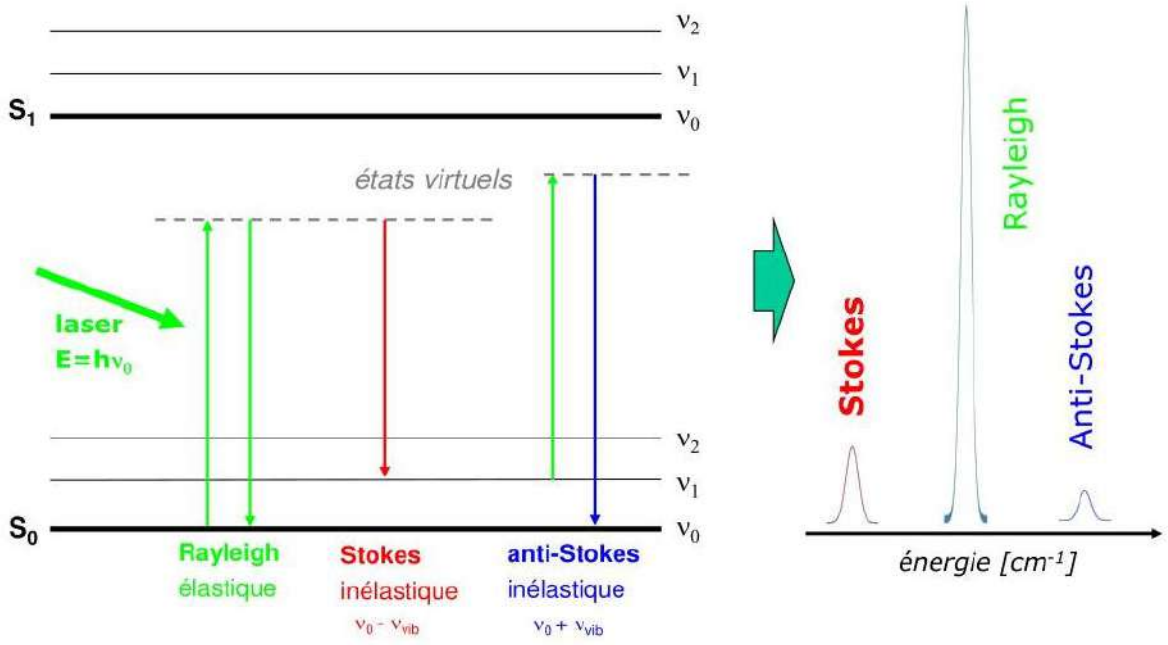


Figure II.15. Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman. ν_0 correspond à la fréquence d'excitation du laser, ν_{vib} correspond à la fréquence de vibration de la molécule analysée.

L'intensité d'une raie de diffusion Raman est proportionnelle à radiation excitatrice, à l'inverse ($1/\lambda^4$), et au carré de la variation de polarisabilité lors de la vibration. Ainsi, elle dépend du nombre de molécules présentes dans l'état initial figure II.15, l'excitation dans le cas de la diffusion anti-Stokes fait à partir d'un niveau énergétique supérieur à celui de la diffusion Stokes.

Etant donné la répartition des molécules suivant la loi de Boltzmann, la probabilité d'avoir des molécules dans un état vibrationnel excité est plus faible que celle de les avoir dans un état stable. Les bandes Stokes sont donc plus intenses que les bandes anti-Stokes, et elles sont mieux enregistrées [81].

La spectroscopie Raman peut être considérée comme non destructive car elle ne nécessite aucun prélèvement, et même aucun contact avec l'échantillon. Cependant, un critère d'analyse est essentiel : la puissance du laser. En effet, une puissance trop élevée pourrait chauffer et dégrader l'échantillon. Cette dégradation n'est pas toujours visible à l'œil nu et peut correspondre à des modifications structurales du matériau : le spectre résultant peut alors être celui des produits transformés. Une attention particulière est donc systématiquement portée aux spectres obtenus par rapport aux puissances du laser utilisées.

La mise en œuvre de la technique Raman est relativement simple. L'analyse nécessite la focalisation du faisceau laser à l'aide de lentilles ou de miroirs concaves. Si une interface dite « macro » est utilisée, une lentille ou un objectif macroscopique permet la focalisation.

Autrement, un couplage du spectromètre Raman avec un microscope optique permet d'analyser des microéchantillons grâce à des objectifs permettant une résolution spatiale de l'ordre du μm^2. Ces systèmes de focalisation permettent des analyses à distance, sans contact avec l'échantillon ou l'objet [82]. Il est donc ainsi possible d'analyser, grâce au microscope, tous types de matériaux, des poudres, des liquides, des gaz en focalisant le rayonnement à travers des tubes contenant les produits à analyser, ainsi que des échantillons hétérogènes complexes.

2.4. Analyse par MEB et EDX

2.4.1. Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse basée sur les interactions électrons-matière, permettant de produire des images en haute résolution de la surface ou de la tranche d'un échantillon.

Le principe de fonctionnement est le suivant : dans une enceinte sous vide, un faisceau d'électrons accélérés par un champ électrique et focalisés à l'aide des lentilles magnétiques balaye la surface de l'échantillon qui, en réponse, remet, des électrons secondaires, rétrodiffusés, Auger et des rayons X, (Fig. II.16). De, par leurs faibles énergies (environ 50eV), les électrons secondaires (SE) sont émis dans les couches superficielles proches de la surface. Ils peuvent être facilement déviés avec une faible différence de potentiel et recueillis par les détecteurs pour former une image topographique de la surface de l'échantillon (la forme, la taille des grains et la microporosité des céramiques) dans une large gamme de grossissements.

Les électrons rétrodiffusés (BSE) sont des électrons résultant de l'interaction quasi-élastique des électrons du faisceau primaire avec les noyaux des atomes de l'échantillon et qui sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine. Ils possèdent une énergie relativement élevée et beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires (jusqu' à 30 keV).

Ce type d'électrons est généralement sensible au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. En effet, les zones formées d'atomes lourds ont la particularité de réémettre plus d'électrons que celles formées d'atomes légers et apparaissent ainsi plus brillantes [83].

On parle donc, de contraste chimique ou de numéro atomique. Ainsi, les électrons rétrodiffusés peuvent fournir des images permettant une analyse chimique qualitative d'un échantillon (homogénéité chimique) [84].

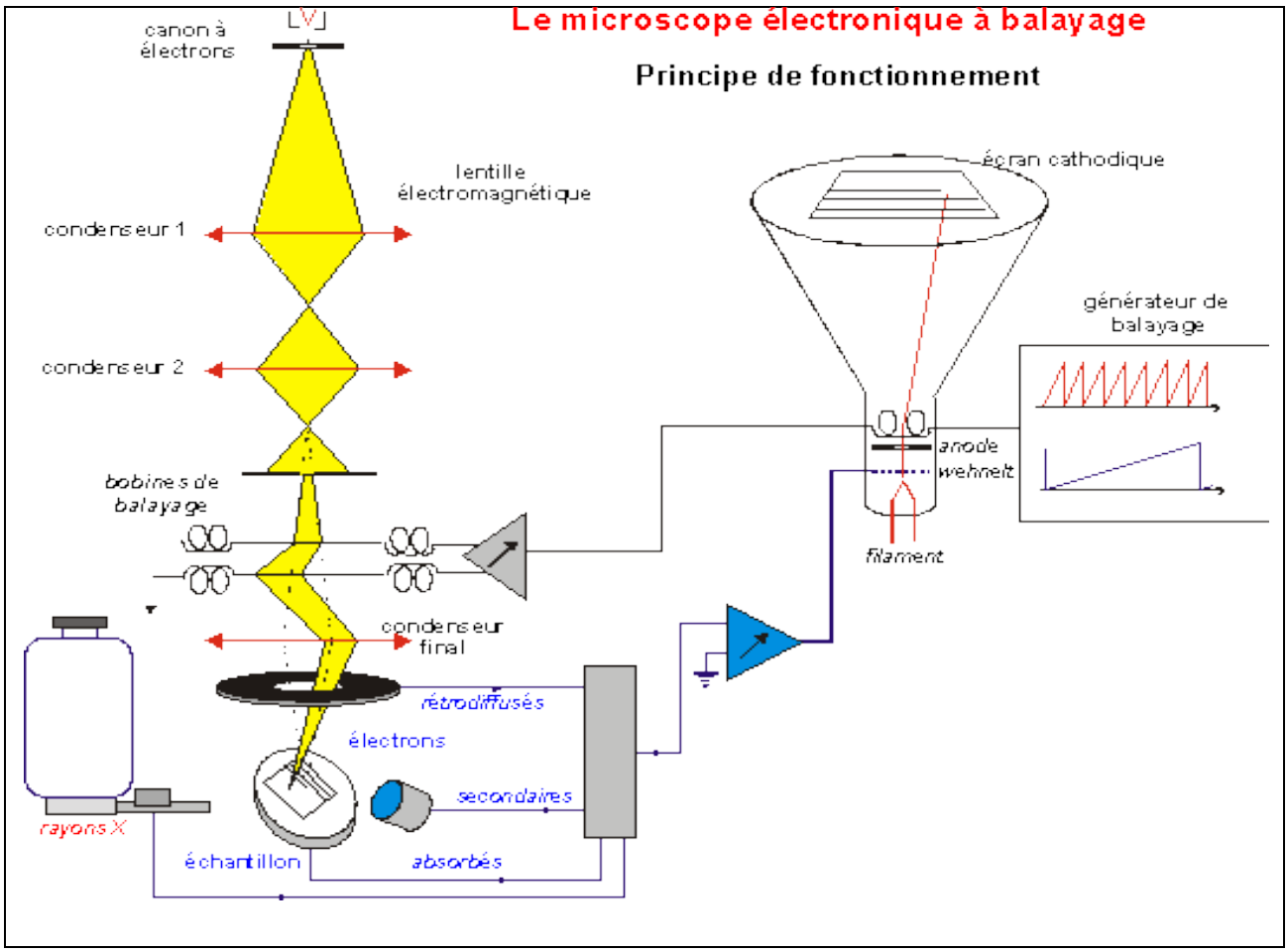


Figure II.16. Schéma de principe de fonctionnement du MEB [85].

La microanalyse utilise le système EDS (Energy Dispersive X ray Spectroscopy) dont le principe repose sur le fait que l'échantillon irradié émet également des photons X (rayons X) qui proviennent du réarrangement du cortège électronique des atomes après ionisation et qui sont caractéristiques des atomes émetteurs : cette méthode permet donc de faire une analyse chimique locale. L'intensité du rayonnement X, proportionnelle à la quantité d'atomes présents dans le matériau, permet après étalonnage, l'analyse semi-quantitative [81].

2.4.2. Conditions expérimentales

L'analyse de la morphologie et la microstructure de nos échantillons a été effectué au niveau du laboratoire d'Electronique Avancée (LEA) de l'université de Batna en utilisant un microscope électronique à balayage de type Phenom Pro X (Fig. II.17).

Figure II.17. Microscope à balayage électronique de type Phenom ProX.

2.5. Microscopie à force atomique (AFM)

2.5.1. Principe

Nous avons utilisé cette technique pour étudier la rugosité de surface de nos couches. Le principe de la microscopie à force atomique repose sur le potentiel répulsif qui se crée entre deux atomes lorsque ceux-ci sont très proches l'un de l'autre. Ce phénomène est en pratique observé lorsqu'on approche de la surface de l'échantillon une pointe métallique extrêmement fine, supposée être idéalement constituée d'un seul atome. Dans une position de quasi contact, les atomes de la pointe et ceux de la surface de l'échantillon se repoussent naturellement. Les vibrations de la tête qui se déplace sur l'échantillon sont alors transformées en variations lumineuses par réflexion d'un faisceau laser sur le bras du levier. Ces variations sont à leur tour détectées par un récepteur photosensible qui les traduit en impulsions électriques (figure II.18). Le système d'acquisition informatique couplé au microscope permet de former une image de la surface de l'échantillon.

Le principe du microscope à force atomique (AFM) consiste à faire déplacer une pointe fixée au bout d'un levier le long de la surface de l'échantillon qui peut être conducteur ou isolant (figure II.18)

L'AFM est une technique d'observation qui permet de fournir une image à très haute résolution de la surface analysée. Pour éviter l'endommager l'échantillon, le microscopie AFM utilise le plus souvent ce que l'on appelle le mode oscillant (Tapping). Dans ce mode d'analyse, il n'ya pratiquement pas de contact entre la pointe et la surface de l'échantillon.

L'AFM permet d'obtenir une image topographique de l'état de la surface, c'est-à-dire sa rugosité atomique.

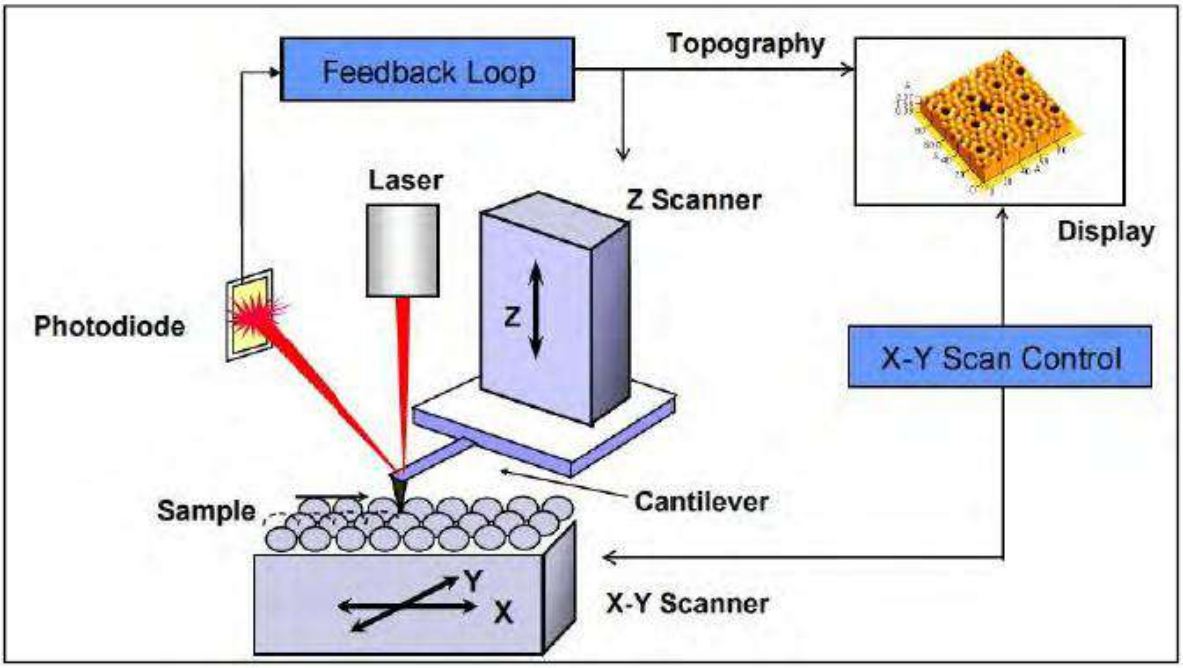


Figure II.18. Schéma de principe d'un AFM.

La déflexion du levier, résultant des forces d'interaction atomes de la pointe/atomes de la surface analysée est enregistrée à l'aide d'un laser et d'un détecteur [86].

On distingue deux modes d'utilisation de du microscope AFM et qui sont schématisés sur la figure II.19.

- **Le mode contact**

Il consiste à mettre en contact la pointe et la surface de l'échantillon, les nuages électroniques des atomes de la pointe appuient sur les nuages électroniques des atomes situés en surface de la zone analysée créant une force répulsive. Les variations des forces de répulsion imposées par le relief sont alors exploitées pour enregistrer des images.

❖ **Le mode vibrant**

Dans ce mode, la sonde frôle la surface sans la toucher. Le cantilever oscille sur la surface de l'échantillon à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. Le gradient des forces de van der Waals, dues à l'interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon modifie alors la réponse en fréquence et l'amplitude d'oscillation du ressort. Dans ce cas, la morphologie est obtenue soit en enregistrant la modification d'amplitude d'oscillation à une fréquence donnée (technique de modulation d'amplitude), soit le déplacement de la fréquence de résonance (technique de modulation de fréquence).

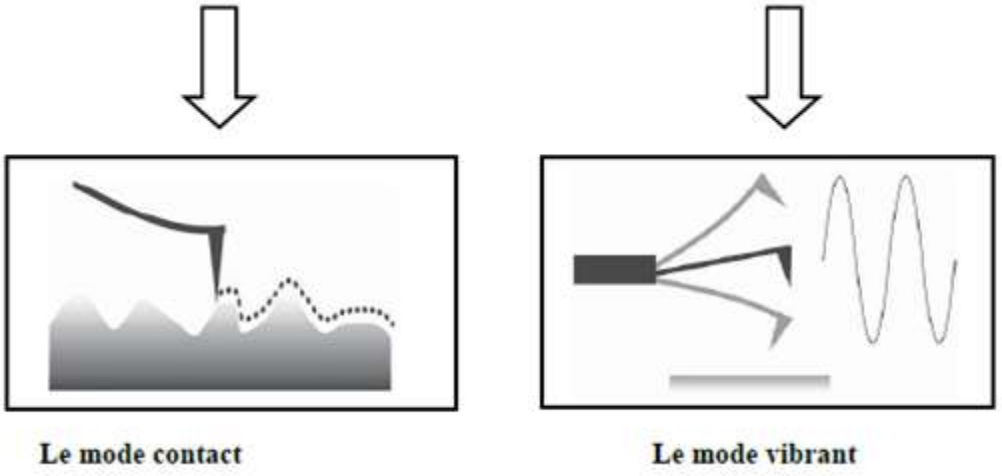


Figure II.19. Mode vibratoire (a) et mode contact (b) en AFM.

2.5.2. Conditions expérimentales

La morphologie de surface des couches élaborées a été analysée à l'aide d'un microscope à force atomique « PACIFIC NANOTECHNOLOGY » opérant en mode contact. La résolution de l'appareil est de 8µm en X et Y. Les leviers utilisés sont en nitrure de silicium.

Chapitre III

Résultats et discussion

Ce chapitre regroupe les principaux résultats obtenus dans le cadre de ce travail concernant la formation et la croissance des siliciures binaires (Y/Si) et ternaires (Ni/Y/Si). Il convient de rappeler que les couches d'yttrium de la première série d'échantillons étudiés Y/Si sont obtenues par implantation ionique de Y sur un substrat de silicium monocristallin Si(111) ont subi ensuite un recuit thermique entre 600 et 1000°C.

Les échantillons du système Ni/Y/Si ont été préparés en trois étapes successives. La première étape consistait en l'implantation d'ions Y^+ avec une dose de $8x10^{16}$ Y^+/cm^2 et une énergie de 200 keV à la température ambiante (RT) sur Si(111) de type P. Cette opération a été suivie par le dépôt d'une couche mince de nickel par pulvérisation cathodique à la température ambiante. Ensuite, les échantillons de ce système ternaire Ni/Y/Si ainsi obtenus ont été soumis à des recuits thermiques sous vide dans l'intervalle des températures 150 - 400°C pendant une heure. Les résultats expérimentaux de cette étude sont obtenus à l'aide de différentes techniques d'analyse mises en œuvre. Les résultats sont interprétées et discutées.

1. Système binaire Y/Si

1.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'identification des phases présentes dans les échantillons sous forme de couches minces en utilisant les fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), peut être compliquée en raison de possible décalage des pics, de la faible quantité de certaines phases, de possibles superpositions de pics de différentes phases.

1.1.1. Echantillon non recuit du système Y/Si(111)

Les figures suivantes représentent les spectres de diffraction X correspondant aux échantillons Y/Si (111) recuits à différentes températures.

La figure III.1 représente le spectre de DRX de l'échantillon de silicium (111) implanté par des ions d'yttrium avec une énergie de 195 keV et une dose de $2X10^{17}$ Y^+/cm^2 à température ambiante (l'échantillon de référence).

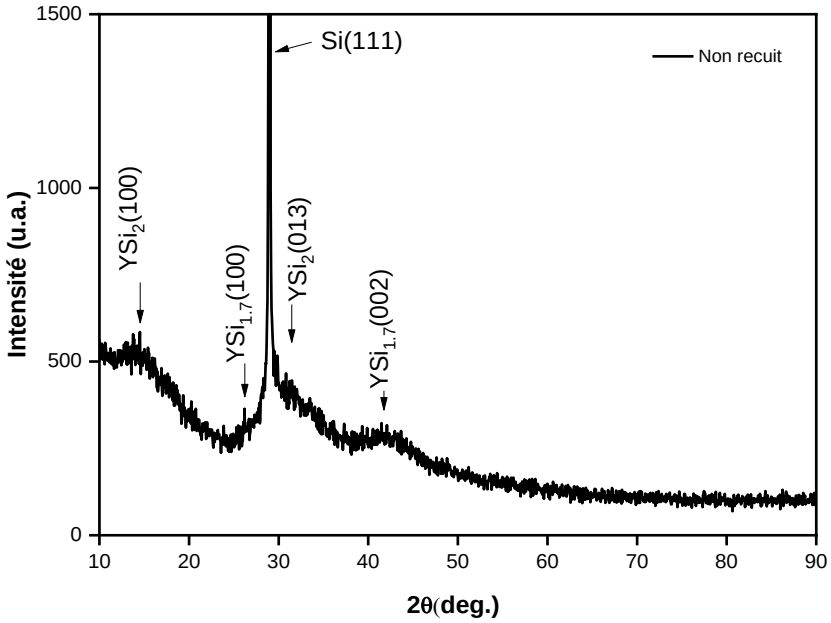


Figure III.1. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Y/Si(111) non recuit.

Un pic intense à 28.4° peut être clairement observée, et il est attribué au substrat Si(111). Nous pouvons aussi constater la formation de siliciures YSi_{2-x} au cours de l'implantation ionique à température ambiante. En effet, on remarque l'apparition de deux raies de diffraction attribuées à la phase hexagonale $YSi_{1.7}$ (100) et $YSi_{1.7}$ (002) positionnées aux angles $2\theta = 26.23°$ et $42.24°$ respectivement.

Ce résultat atteste du début de la croissance de cette phase à température ambiante et montre que la couche de siliciure $YSi_{1.7}$ est en épitaxie par rapport au plan (111) du substrat de silicium. On peut remarquer aussi que l'analyse par la DRX révèle également la présence des pics (100) et (103) enregistré à $2\theta = 14.69°$ et $2\theta = 29.85°$ respectivement, qui indiquent la formation de la phase orthorhombique YSi_2 dans l'échantillon implanté.

Il est important de noter l'absence des raies de diffraction associées à l'yttrium pur, ce qui traduit la réaction de ce dernier avec les atomes Si pour former des siliciures YSi_{2-x}.

La formation des siliciures à température ambiante est en partie tributaire de l'apport d'énergie des ions décélérés dans le substrat Si au cours de l'implantation ionique.

1.1.2. Echantillon du système Y/Si(111) recuit à 600°C, 800°C et 1000°C

Après un recuit thermique effectué à la température de 600°C (figure III.2), il semble l'apparition des raies des mêmes phases avec seulement un changement d'intensité en comparaison avec l'échantillon non recuit. Nous notons la présence des raies de diffraction relatives aux deux phases formées $YSi_{1.7}$ et YSi_2.

De plus, la position angulaire de la raie (002) de la phase $YSi_{1.7}$ enregistrée sur le spectre DRX a subi un léger déplacement vers les faibles angles de diffraction, par rapport à la base des données JCPDS qui indique une position angulaire de 43.69°. Ce déplacement est probablement dû à l'existence de contraintes créées par la diffusion des atomes d'yttrium lors du recuit thermique pendant 1 h. On rappelle que ces deux phases (YSi_2 et $YSi_{1.7}$) se forment simultanément par nucléation.

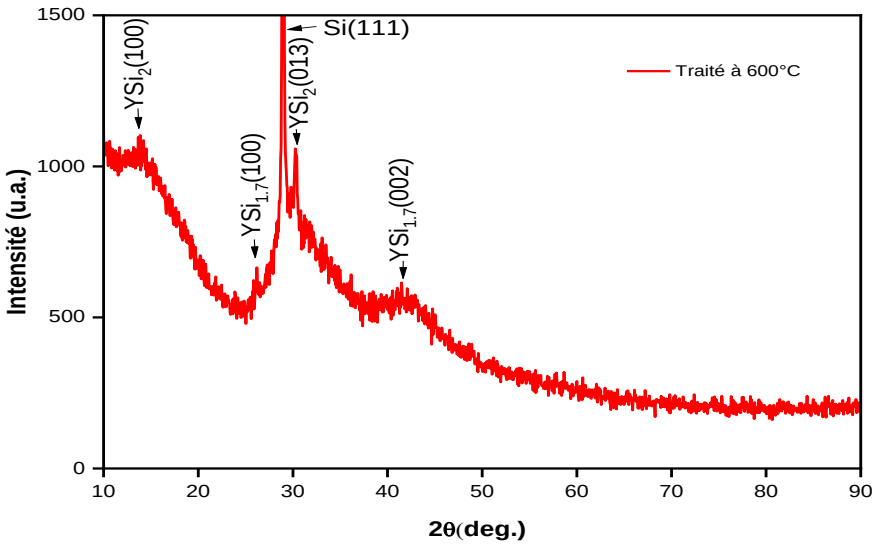


Figure III.2. Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon Y/Si (111) recuit à 600°C pendant 1 h.

Après un recuit effectué à la température de 800°C (figure III.3) et à la température de 1000°C (figure III.4), on ne voit aucun changement dans la nature des phases formées en fonction de la température de recuit. En plus de la présence du pic intense (111) du substrat Si, nous notons la présence des raies de diffraction relatives aux deux phases formées $YSi_{1.7}$ et YSi_2 avec un changement dans l'intensité de ces raies.

Les trois figures montrent que l'implantation favorise la formation de siliciures YSi_2 et $YSi_{1.7}$. Il apparaît donc de manière certaine que des composés ont été formés lors de l'implantation.

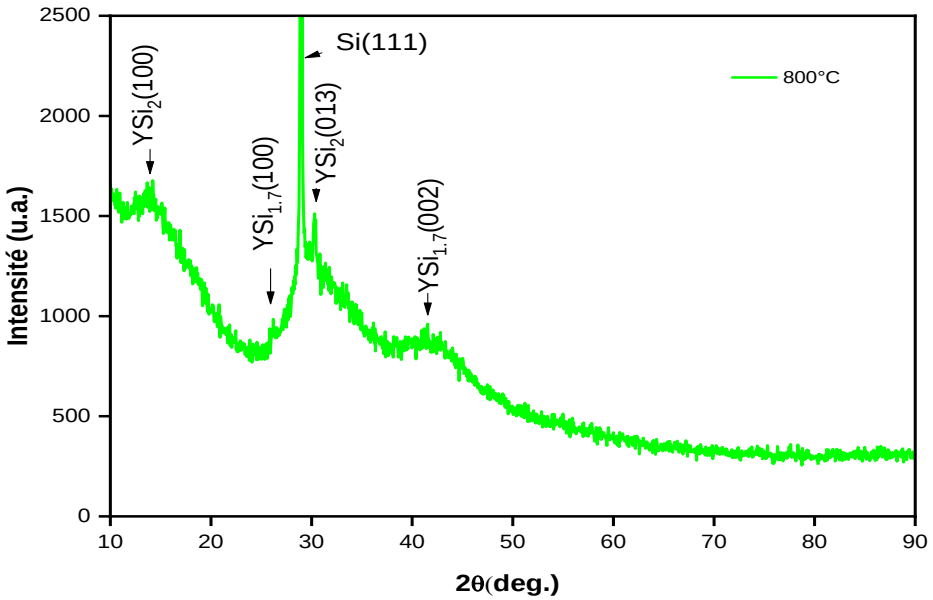


Figure III.3. Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon Y/Si (111) recuit à 800°C pendant 1 h.

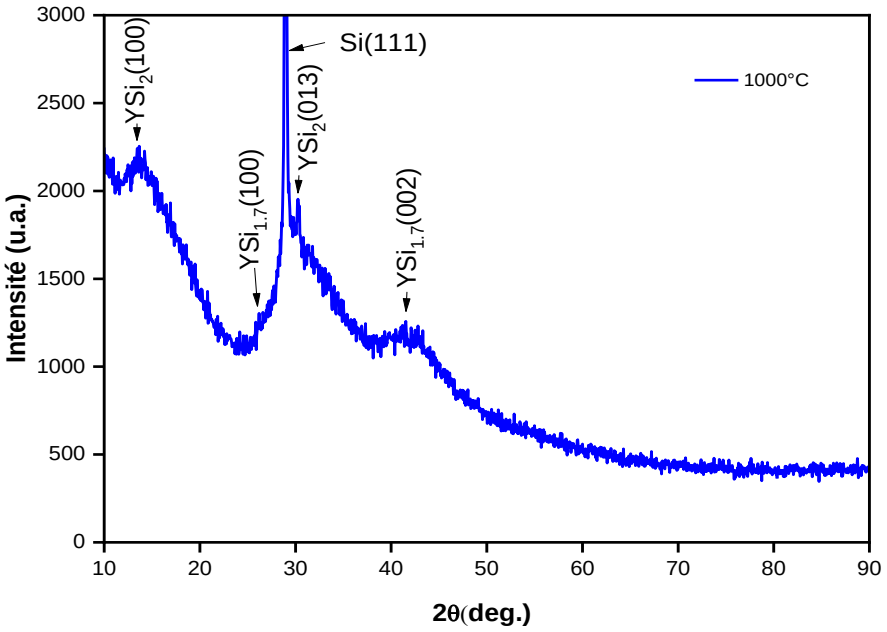


Figure III.4. Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon Y/Si (111) recuit à 1000°C pendant 1 h.

Les spectres DRX des films de siliciure d'yttrium sont enregistrés en fonction de la température de recuit (Fig.III.5). Tous les spectres montrent des distributions d'intensité qualitativement similaires. Par conséquent, on peut conclure que la relation d'orientation ne varie pas avec la température de recuit et le traitement thermique est nécessaire pour la recristallisation de la surface du substrat endommagée au cours de l'implantation d'yttrium dans du silicium. Ces résultats indiquent la présence de couches minces cristallines préférentiellement orientées, et les phases YSi_{2-x} sont épitaxiées sur le substrat Si.

L'apparition des mêmes pics enregistrés dans les échantillons non recuit et recuit indique que les deux siliciures YSi_2 et $YSi_{1.7}$ demeurent toujours stables après les différents traitements thermiques effectués. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats publiés par R. Ayache et al. [46]. Le rapport des concentrations relatives et les profondeurs de formation des deux siliciures $YSi_{1.7}$ et YSi_2 identifiés par DRX sont examinés et analysés à l'aide de la technique spectroscopique RBS.

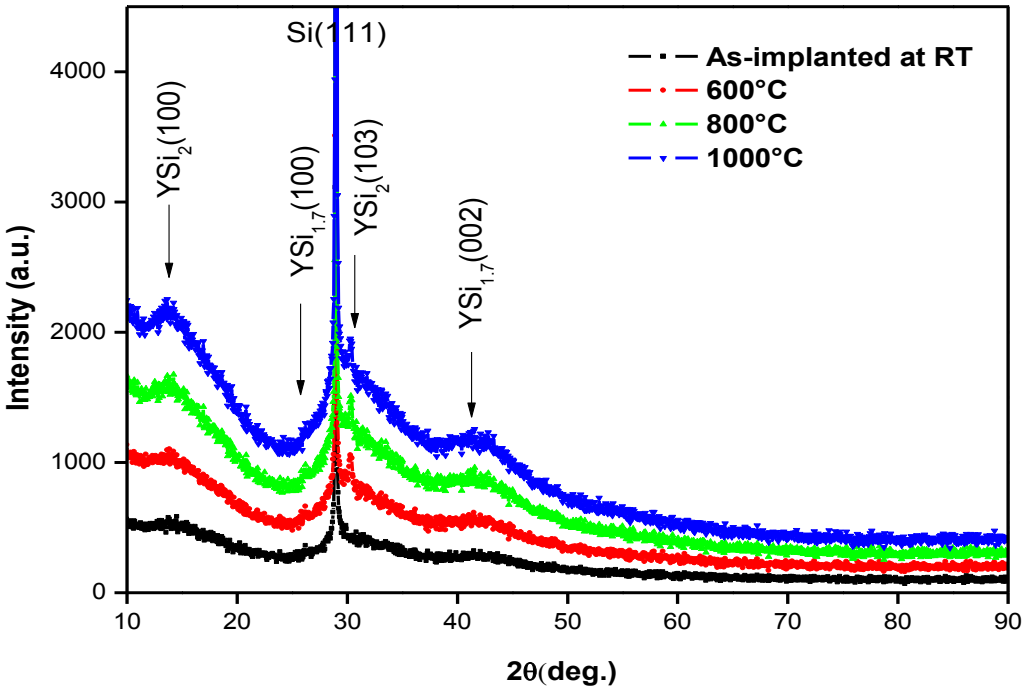


Figure III.5. Diagrammes de diffraction de rayons X des échantillons Y/Si (111) non recuit et recuits.

1.2. Analyse du système Y/Si (111) par RBS

L'interprétation qualitative d'un spectre RBS simple est immédiate alors que l'analyse quantitative peut se limiter à la seule détermination des hauteurs et des largeurs des pics, qui conduit directement à l'épaisseur et à la concentration atomique.

Dans le cas des spectres RBS complexes, il est nécessaire de recourir à des codes de calcul dont le principe est d'engendrer, à partir d'une structure supposée au préalable, un spectre théorique qui est comparé au spectre expérimental. Le spectre simulé s'obtient par superposition des contributions de chaque élément dans chaque couche. La qualité de la simulation dépend principalement de l'évolution de la perte d'énergie dans une couche et de l'interpolation finale du spectre.

1.2.1. Etalonnage expérimental du détecteur RBS

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

$$E = a\,C + b \quad \text{(III.1)}$$

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

C est le numéro de canal à la surface (à mi hauteur), a et b représentent les constantes de conversion.

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

$$K_{Si}E_0 = aC_{Si}+b \quad \text{(III.2)}$$

$$K_YE_0 = ac_Y+b \quad \text{(III.3)}$$

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

Ainsi, les paramètres de calibrage pour les éléments Y et Si sont les suivants :

$E_0 = 1{,}8\text{MeV}$ $K_Y = 0{,}8362$ $C_Y = 842$ $K_{Si} = 0{,}5657$ $C_{Si} = 562$

Les constantes de conversion associées sont donc :

a = 1,74 keV/C b = 40 keV

1.2.2. Echantillon Y/Si non recuit

Le spectre énergétique RBS relatif à l'échantillon non traité thermiquement présente deux parties distinctes correspondant au signal d'yttrium pour les énergies élevées (~1,507 MeV) et au signal de silicium pour les faibles énergies (~1,146 MeV), comme le montre la figure III.6.a. Le signal de Si est situé entre les canaux 200 et 550 et le signal de Y est située entre les canaux 750 et 850. Le signal Y apparait en premier, ceci s'explique par le fait que son facteur cinématique K_Y est plus grand que celui de Si (K_{Si}), c'est-à-dire $K_Y E_0 > K_{Si} E_0$.

D'après la forme de ce spectre, on remarque l'apparition d'un plateau du coté des hautes énergies par rapport au Si, et du coté des basses énergies par rapport au Y.

Donc, nous pouvons dire que l'interface Y/Si est formée d'un mélange d'espèce (Y/Si), ce qui indique des interactions entre l'yttrium et le substrat du silicium durant l'implantation ionique à la température ambiante (formation des phases). Ce résultat est bien en accord avec les résultats de la DRX qui ont mis en évidence la formation et la croissance des deux phases de siliciures YSi_2 et $YSi_{1.7}$.

La simulation du spectre RBS, à l'aide du logiciel RUMP, montre la présence de deux sous couches à l'interface d'épaisseurs 70Å et 40Å avec les concentrations de 67 % at. Si, 33 % at. Y et 64 % at. Si, 36% at. Y correspondant aux composés $Y Si_2$ et $YSi_{1.7}$ respectivement.

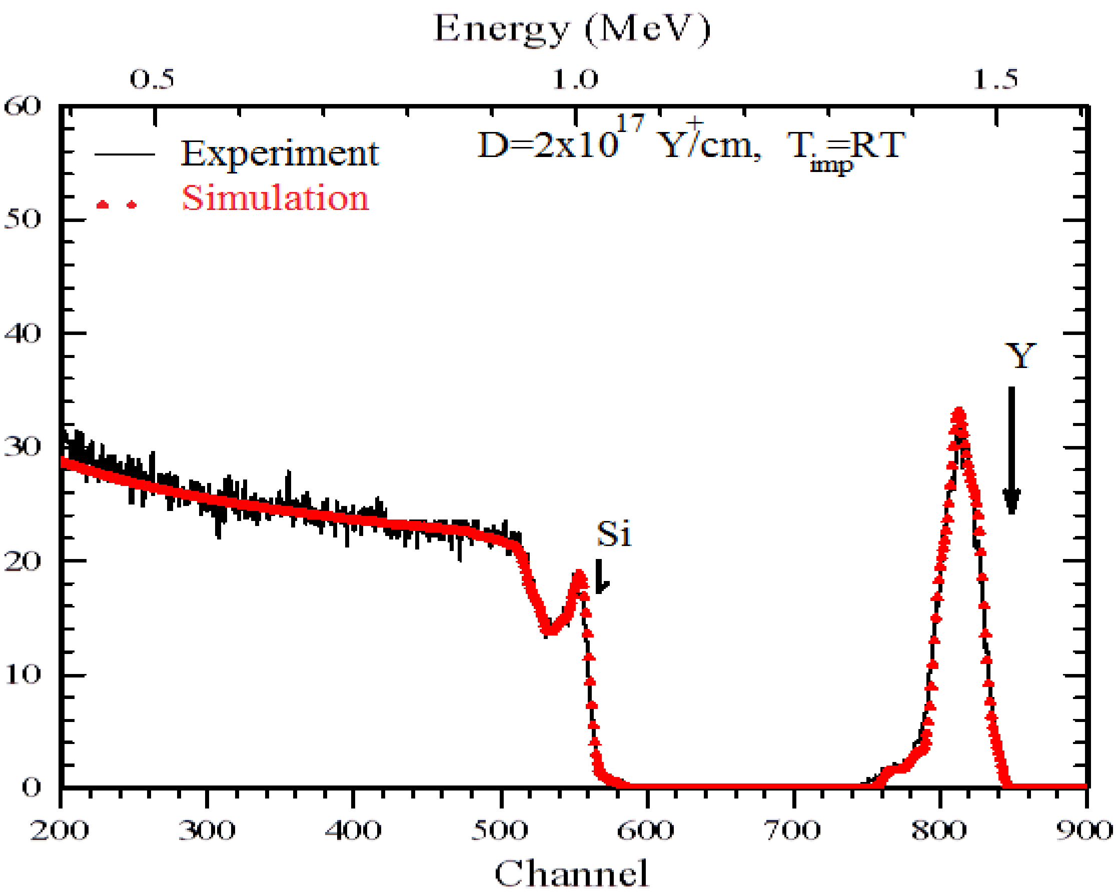
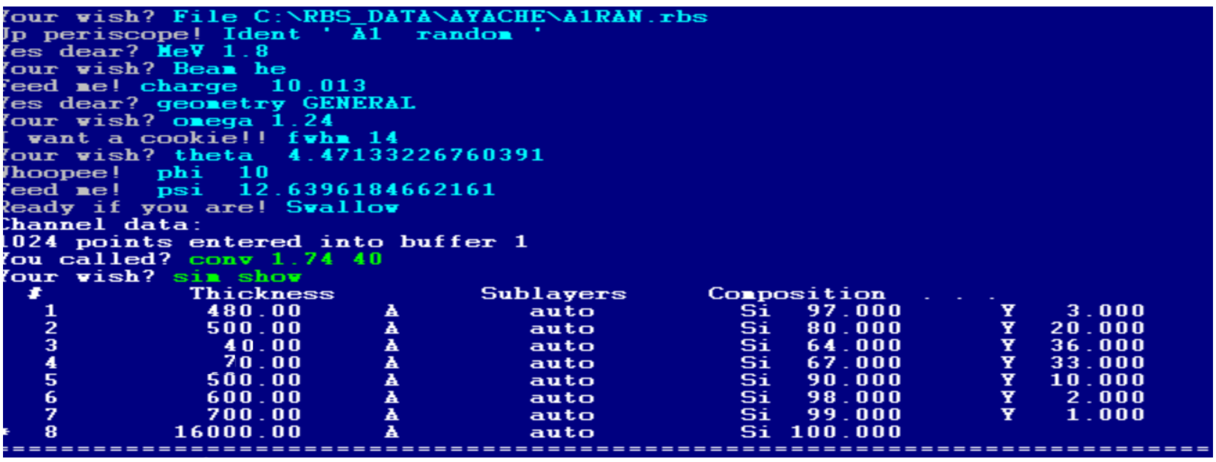


Figure III.6a. Spectre RBS de l'échantillon Y/Si (111) non recuit.



```
Your wish? File C:\RBS_DATA\AYACHE\A1RAN.rbs
Up periscope! Ident ' A1  random '
Yes dear? MeV 1.8
Your wish? Beam he
Feed me! charge  10.013
Yes dear? geometry GENERAL
Your wish? omega 1.24
I want a cookie!! fwhm 14
Your wish? theta  4.47133226760391
Whoopee!  phi  10
Feed me!  psi  12.6396184662161
Ready if you are! Swallow
Channel data:
1024 points entered into buffer 1
You called? conv 1.74 40
Your wish? sim show
  #          Thickness          Sublayers      Composition . . .
  1            480.00     A        auto         Si   97.000        Y    3.000
  2            500.00     A        auto         Si   80.000        Y   20.000
  3             40.00     A        auto         Si   64.000        Y   36.000
  4             70.00     A        auto         Si   67.000        Y   33.000
  5            500.00     A        auto         Si   90.000        Y   10.000
  6            600.00     A        auto         Si   98.000        Y    2.000
  7            700.00     A        auto         Si   99.000        Y    1.000
* 8          16000.00     A        auto         Si  100.000
==========================================================================
```

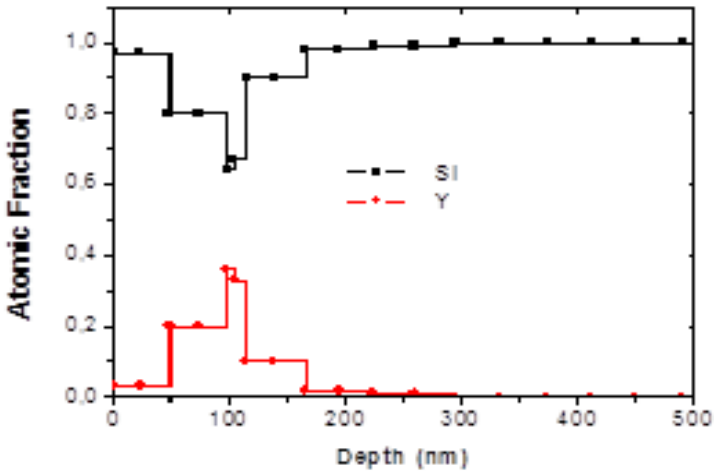


Figure III.6b. Profils de concentrations atomiques des éléments Y et Si de l'échantillon non recuit.

Les profils de concentrations atomiques en profondeur sont déduits par simulation des spectres RBS et ils sont reportés dans la figure III.6b. Cette dernière montre clairement la présence d'yttrium et du silicium sur une étendue qui avoisine environ 100 nm formée d'un mélange de phases de siliciures.

1.2.3. Echantillon Y/Si(111) recuit à 600°C

Le spectre RBS de l'échantillon Y/Si (111) traité à 600°C pendant une heure est illustré dans la figure III.7a. L'analyse de ce spectre, en comparaison avec celui de l'échantillon implanté et non recuit, montre que l'intensité du signal de Y subit une diminution en hauteur et un élargissement à mi- hauteur. La diminution du signal signifie que la pureté de l'élément dans la couche décroît, c'est à dire qu'il y a de plus en plus de mélange d'espèces, alors que l'élargissement suggère que la couche formée s'est épaissie.

Du côté du silicium, on observe un étalement de la largeur du plateau formé correspondant au signal de Si avec un abaissement dans l'intensité.

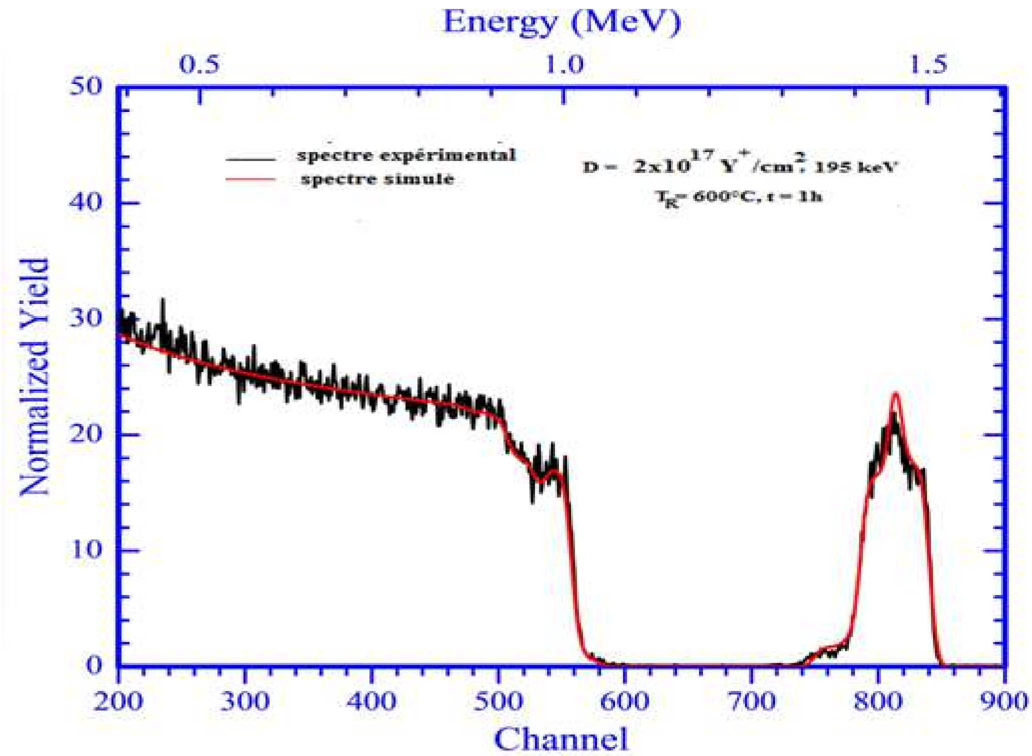
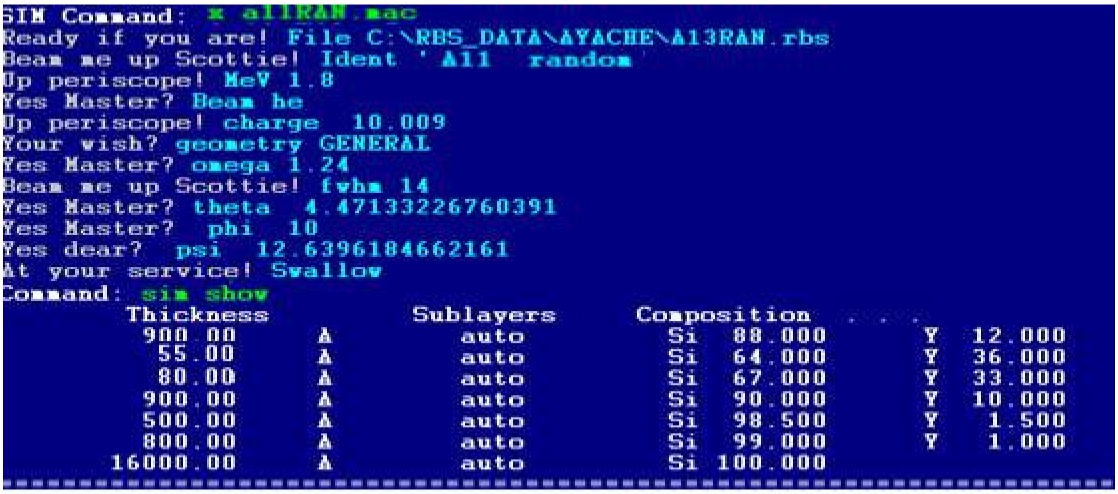


Figure III.7a. Spectre RBS de l'échantillon Y/Si (111) recuit à 600°C, pendant 1h.



```
SIM Command: x allRAN.mac
Ready if you are! File C:\RBS_DATA\AYACHE\A13RAN.rbs
Beam me up Scottie! Ident ' A11  random '
Up periscope! MeV 1.8
Yes Master? Beam he
Up periscope! charge  10.009
Your wish? geometry GENERAL
Yes Master? omega 1.24
Beam me up Scottie! fwhm 14
Yes Master? theta   4.47133226760391
Yes Master?  phi  10
Yes dear?  psi  12.6396184662161
At your service! Swallow
Command: sim show
      Thickness          Sublayers     Composition  . . .
        900.00      A       auto         Si   88.000        Y   12.000
         55.00      A       auto         Si   64.000        Y   36.000
         80.00      A       auto         Si   67.000        Y   33.000
        900.00      A       auto         Si   90.000        Y   10.000
        500.00      A       auto         Si   98.500        Y    1.500
        800.00      A       auto         Si   99.000        Y    1.000
      16000.00      A       auto         Si  100.000
```

La simulation du spectre est réalisée en subdivisant la couche correspondante en deux sous couches étalées sur des épaisseurs de 80 Å et 55 Å avec des compositions atomiques de 67% at. Si, 33% at. Y et, 64% at. Si, 36% at. Y respectivement. Ces compositions concordent parfaitement avec celles des phases YSi_2 et $YSi_{1.7}$ respectivement. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats obtenus par DRX relatifs à l'identification des phases formées et à la variation de l'intensité des pics de diffraction. Enfin, il est utile de relever que la présence de

l'oxygène et du carbone n'est pas évidente. Ceci témoigne de la propreté de la surface de Si et de l'interface.

La simulation du spectre RBS par RUMP a permis d'établir les profils de concentrations des éléments Si et Y (Figure III.7b**)** et confirmer la formation d'une couche enterrée de $YSi_{1,7}$ lors de l'implantation ionique.

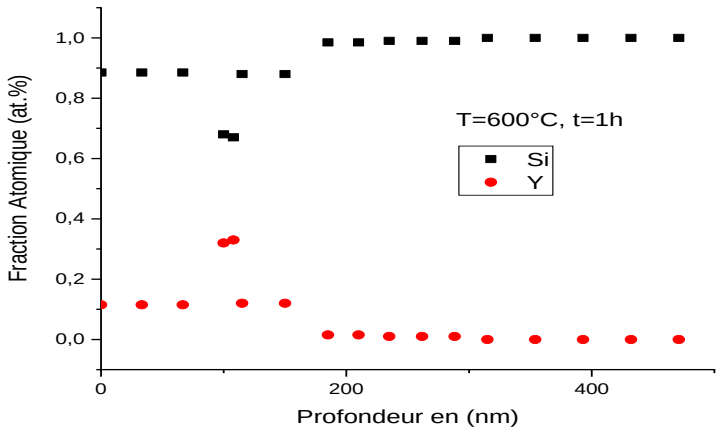


Figure III.7b. Profils de concentrations atomiques des éléments Y et Si de l'échantillon traité à 600°C pendant une heure.

I.2.4. Echantillons Y/Si(111) recuits à 800°C et à 1000°C

L'analyse des spectres RBS des échantillons recuits respectivement aux températures 800 et 1000°C pendant une heure (figures III.8a et III.9a) montre que le signal RBS d'yttrium diminue d'une façon remarquable en hauteur quand la température de recuit augmente, ce qui traduit la consommation de Y par réaction avec Si pour former les composés binaires YSi_{2-x}.

D'après ces spectres, nous remarquons aussi un élargissement à mi-hauteur du signal de Y d'une part et, d'autre part, un accroissement de la largeur du plateau formé sur le signal de Si. Ceci prouve la présence des composés intermédiaires et l'augmentation de l'épaisseur de la couche formant la zone de diffusion. La simulation RUMP met en évidence la présence simultanée des siliciures YSi_2, $YSi_{1.7}$ formant ainsi des couches nanométriques superficielles d'épaisseurs estimées à 90Å et 100 Å pour YSi_2, 60 Å et 65 Å pour $YSi_{1.7}$ pour des recuits effectués à 800 et à 1000°C respectivement. La formation des deux phases

déduite de l'analyse RBS est confirmée par DRX. Les spectres RBS des échantillons recuits à 800 et 1000°C permettent de constater clairement que la présence d'oxygène est traduite par l'apparition d'un petit signal RBS situé au canal 350, indiquant la diffusion des atomes d'oxygène à partir de la surface des échantillons à l'intérieur du substrat Si.

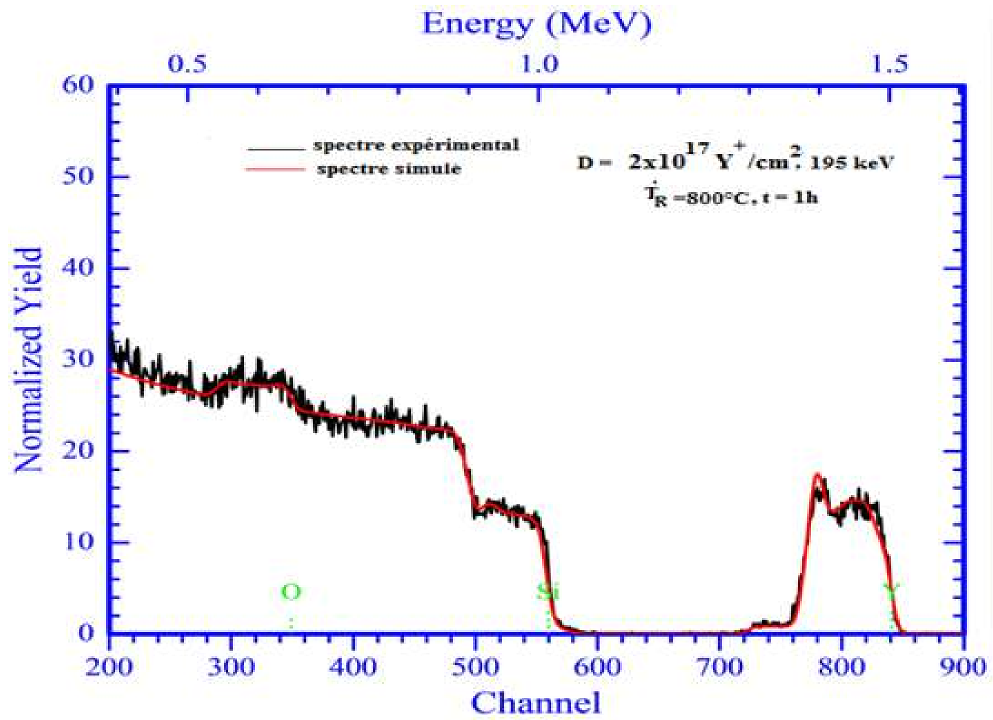


Figure III.8a. Spectre RBS de l'échantillon Y/Si (111) recuit à 800°C pendant 1h.

```
Command: x A12RAN.MAC
re I am! File C:\RBS_DATA\AYACHE\A12RAN.rbs
u called? Ident ' A12  random '
y. man. what next? MeV 1.8
am me up Scottie! Beam he
ed me! charge   10.01
u called? geometry GENERAL
y. man. what next? omega 1.24
oopee! fwhm 14
ur wish? theta   4.47133226760391
ur wish? phi   10
 your service!  psi   12.6396184662161
u called? Swallow
Command: sim show
                Thickness            Sublayers      Composition . . .
                 600.00       A         auto          Si  55.000         Y    6.000
                                                       O  39.000
                1100.00       A         auto          Si  60.000         Y    9.000
                                                       O  31.000
                 300.00       A         auto          Si  66.000         Y    8.000
                                                       O  26.000
                 400.00       A         auto          Si  65.000         Y    8.000
                                                       O  27.000
                  90.00       A         auto          Si  40.000         Y   20.000
                                                       O  40.000
                  60.00       A         auto          Si  34.000         Y   20.000
                                                       O  46.000
                 350.00       A         auto          Si  72.000         Y    6.000
                                                       O  18.000
                1600.00       A         auto          Si  99.500         Y    0.500
               16000.00       A         auto          Si 100.000
=======================================================================
```

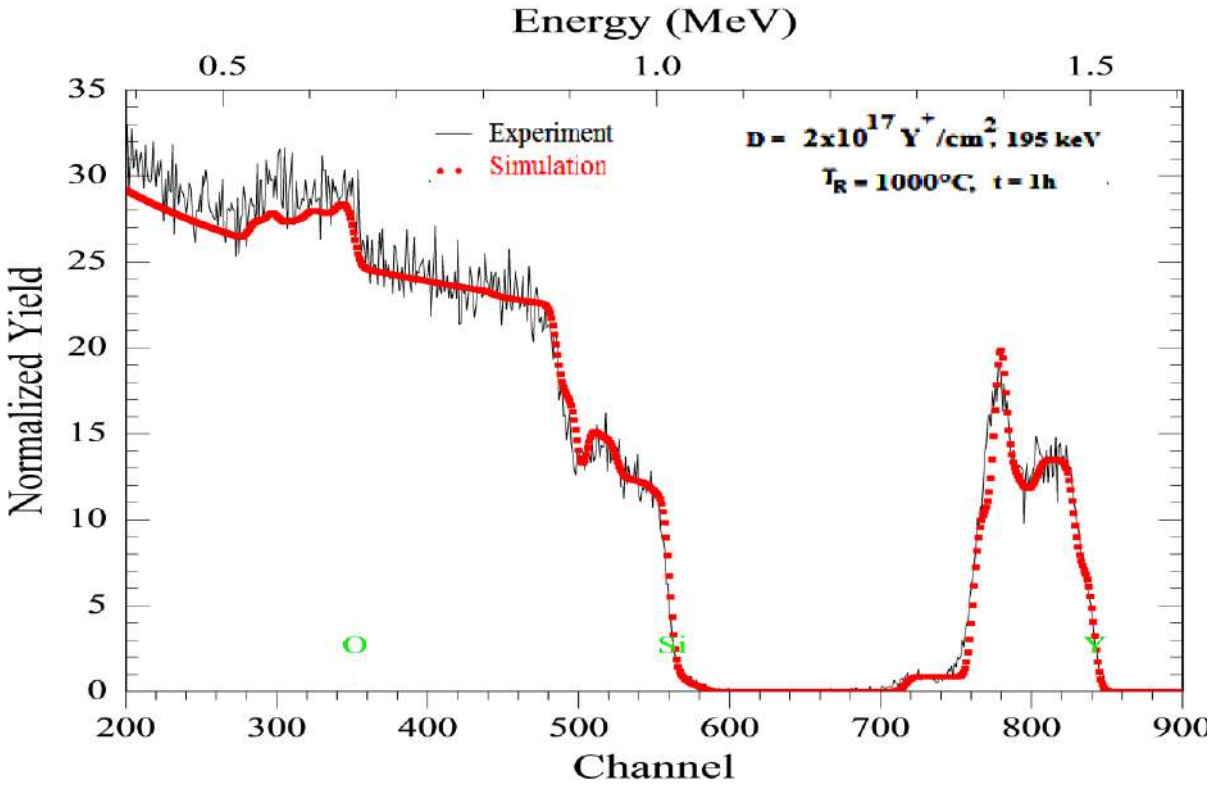


Figure III.9a. Spectre RBS de l'échantillon Y/Si (111) recuit à 1000°C pendant 1h.

```
I want a cookie!! File C:\RBS_DATA\AYACHE\A11RAN.rbs
Ready if you are! Ident   A13  random
I want a cookie!! MeV 1.8
Yes Master? Beam he
You called? charge  10.001
Your vish? geometry GENERAL
Hey, man, what next? omega 1.24
Your vish? fwhm 14
Next command: theta  4.47133226760391
Up periscope!  phi  10
I want a cookie!!  psi  12.6396184662161
I want a cookie!! Swallow
Channel data: conv 1.74 40
SIM Command: sim show
  #        Thickness          Sublayers     Composition . . .
  1         600.00     A        auto        Si  48.000     Y   4.000
                                            O  48.000
  2        1000.00     A        auto        Si  54.000     Y   8.000
                                            O  38.000
  3         500.00     A        auto        Si  66.000     Y   7.000
                                            O  27.000
  4         400.00     A        auto        Si  70.000     Y   8.000
                                            O  22.000
  5         100.00     A        auto        Si  40.000     Y  20.000
                                            O  40.000
  6          65.00     A        auto        Si  34.000     Y  20.000
                                            O  46.000
  7         600.00     A        auto        Si  72.000     Y   6.000
                                            O  18.000
  8        1600.00     A        auto        Si  99.500     Y   0.500
* 9       16000.00     A        auto        Si 100.000
```

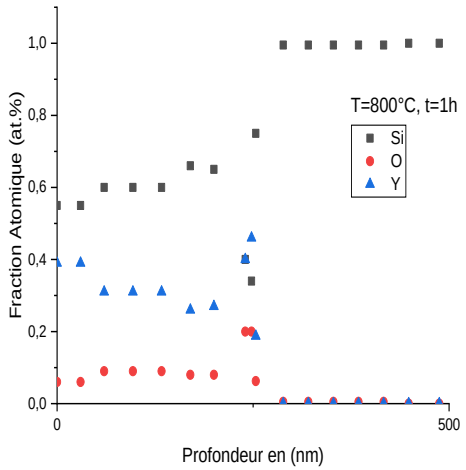


Figure III.8b. Profils de concentrations atomiques des éléments Y, O et Si de l'échantillon traité à 800°C pendant une heure.

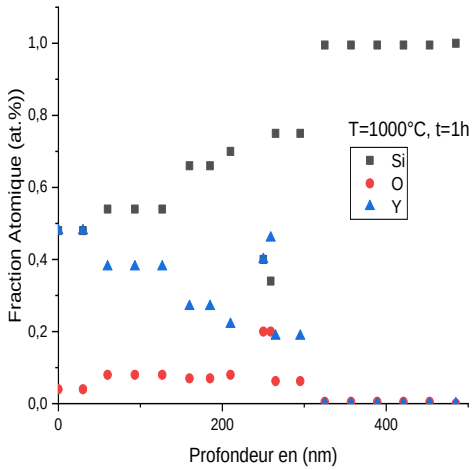


Figure III.9b. Profils de concentrations atomiques des éléments Y, O et Si de l'échantillon traité à 1000°C pendant une heure.

Les profils de concentrations atomiques des éléments, simulés à l'aide du programme RUMP, en est une parfaite illustration (figures III.8b et III.9b). Les deux figures montrent clairement la présence de l'oxygène en surface, et le mixage ionique d'yttrium et du silicium sur une étendue qui avoisine environ 250 nm formée d'un mélange de phases de siliciures d'yttrium.

La figure III.10 illustre la superposition des quatre spectres énergétiques de rétrodiffusion d'ions He^{+} (RBS) des échantillons Si(111) implantés Y (195 keV) avec une dose de $2X10^{17}$ Y^{+}/cm^{2} non recuit et recuits à différentes températures (T_R=600, 800, 1000°C). La superposition des spectres montre clairement la formation des siliciures binaires (Y/Si) et la cinétique de la réaction entre le film de Y et le substrat de silicium.

On constate que le signal RBS yttrium est caractérisé par une hauteur décroissante avec l4augmentation de la température de recuit. La réduction du signal Y signifie que l'yttrium réagit avec l'élément Si. Ce résultat révèle à l'évidence les interactions entre les atomes d'yttrium et de silicium lors de l'implantation ionique à température ambiante, et il est en bonne corrélation avec l'analyse XRD.

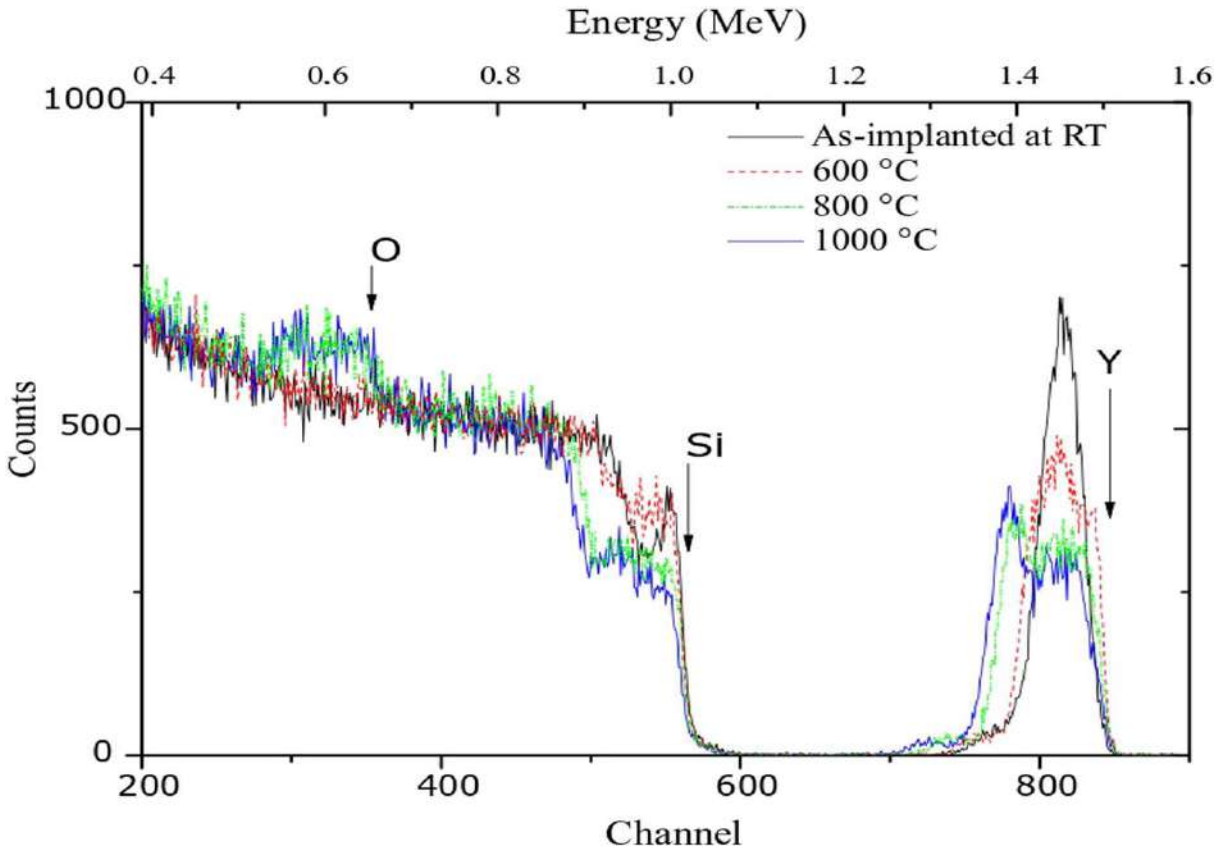


Figure III.10. Spectres expérimentaux RBS des échantillons du système Y/Si non recuit et recuits pendant 1h à 600, 800 et 1000°C.

1.3. Analyse par Spectroscopie Raman

La figure III.11 regroupe les spectres de spectroscopie Raman de différents échantillons du système Y/Si obtenus à température ambiante. La raie Raman localisée à 520 cm^{-1} est typique au cristallin [87, 88].

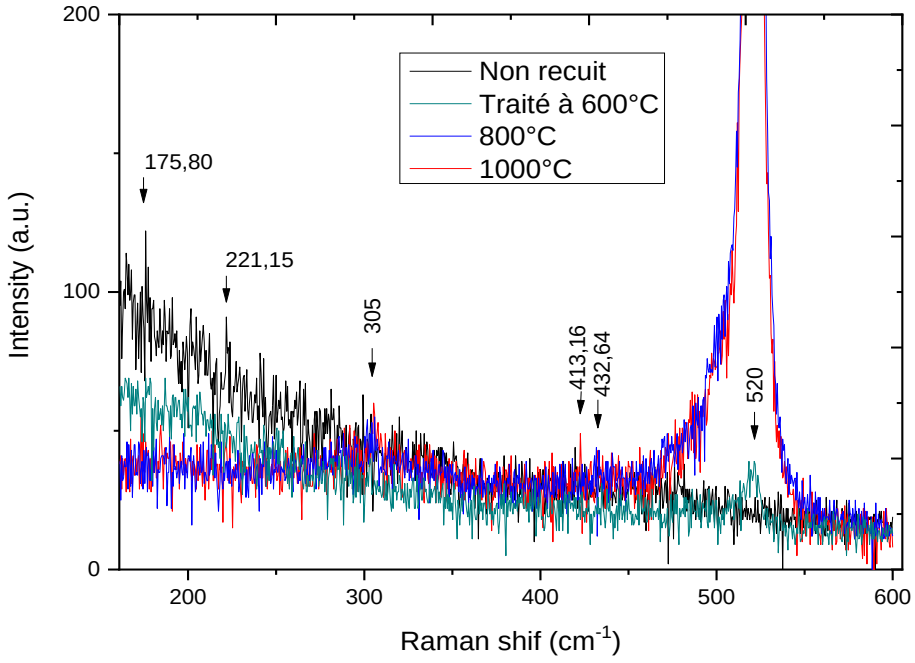


Figure III.11. Spectres Raman des échantillons du système Y/Si non recuit et recuits pendant 1h à 600, 800 et 1000°C.

Les intensités des pics Raman de la bande à 520 cm^{-1} augmentent avec la température du recuit thermique, traduisant donc la recristallisation de la zone superficielle du substrat de silicium. L'analyse Raman des échantillons Y/Si recuit à différentes températures fait apparaître plusieurs pics Raman localisés à 175,8; 221,15; 305;413,16 et 432,64 cm^{-1}, correspondant aux siliciures binairesY/Si.

En somme, nous estimons que les résultats de l'analyse Raman concordent parfaitement avec ceux obtenus par DRX et RBS. Ils confirment la formation et la croissance des différents siliciures d'yttrium résultant de l'implantation ionique et des différents recuits thermiques.

1.4. Analyse par microscopie électronique à balayage MEB

Des images typiques obtenues par microscope électronique à balayage des deux échantillons non recuit et recuit à 600°C sont montrées sur les figures III.12 et III.13.

La figure III.12 représente la micrographie MEB de la surface de l'échantillon Y/Si(111) non recuit. On remarque que cette surface est parsemée par une sorte de petits grains sombres et blanchâtres. Ce contraste (blanc) correspond très probablement à une ségrégation d'atomes d'yttrium et/ou d'atomes de silicium en surface sous l'effet d'implantation ionique. La micrographie de surface montre la formation des grains, traduisant la formation de cristallites dont l'analyse élémentaire ponctuelle par l'EDX (figure III.12) donne une estimation du pourcentage atomique sur ces sites qui est de : Si = 64,081% et Y =35, 919%.

La micrographie MEB enregistrée sur l'échantillon recuit à 600°C pendant 1 h (figure III.13) montre toujours l'aspect approximativement uniforme gris avec la présence des grains. Ces grains correspondent très probablement aux disiliciures d'yttrium (YSi_2, $YSi_{1.7}$). L'analyse par EDX montre que la surface est composée de 67,225 % at. Si et 32, 775 % at. Y. Ce résultat est confirmé par RBS (couche en surface).

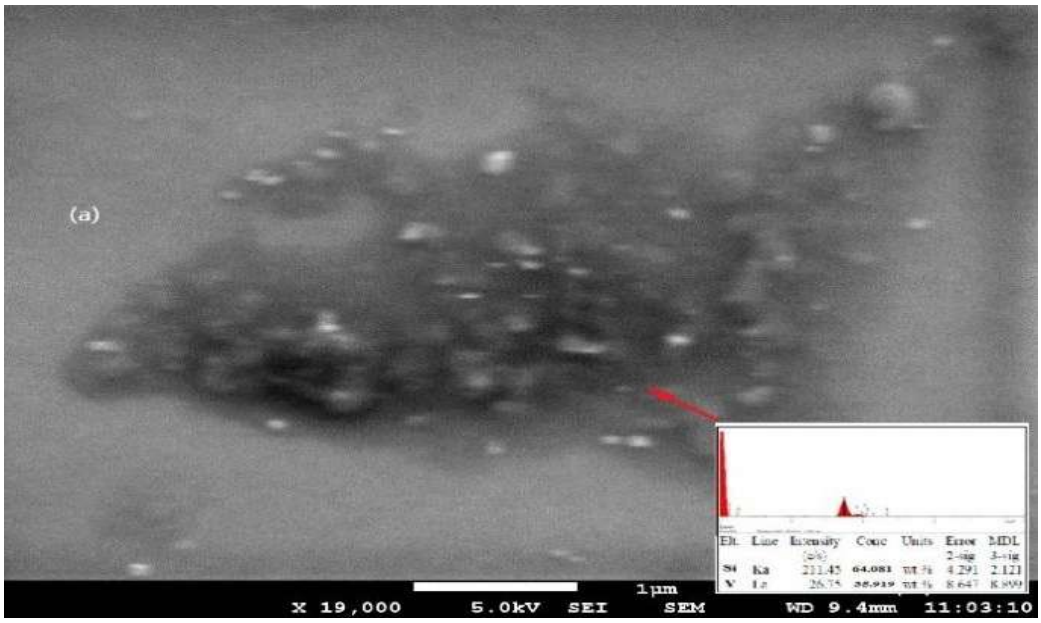


Figure III.12. Micrographie MEB de l'échantillon Y/Si (111) non recuit.

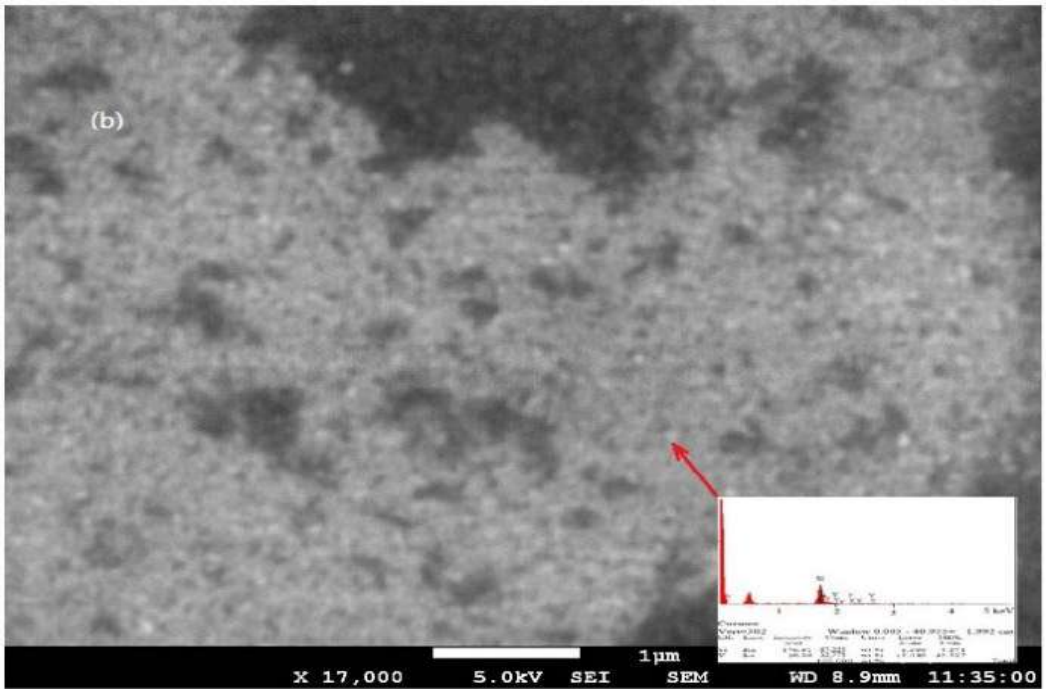


Figure III.13. Micrographie MEB de l'échantillon Y/Si (111) recuit à 600°C pendant 1 h.

1.5. Analyse par microscopie à force atomique (AFM)

L'observation AFM permet d'obtenir des images bidimensionnelles et/ou tridimensionnelles de la surface d'un échantillon (rugosité, morphologie) en maintenant une force constante entre la pointe et la surface.

Des images AFM 2D et 3D ont été obtenues pour les échantillons Y/Si non recuit et recuits à 600 et à 800°C (Fig III.14 a, b, c).

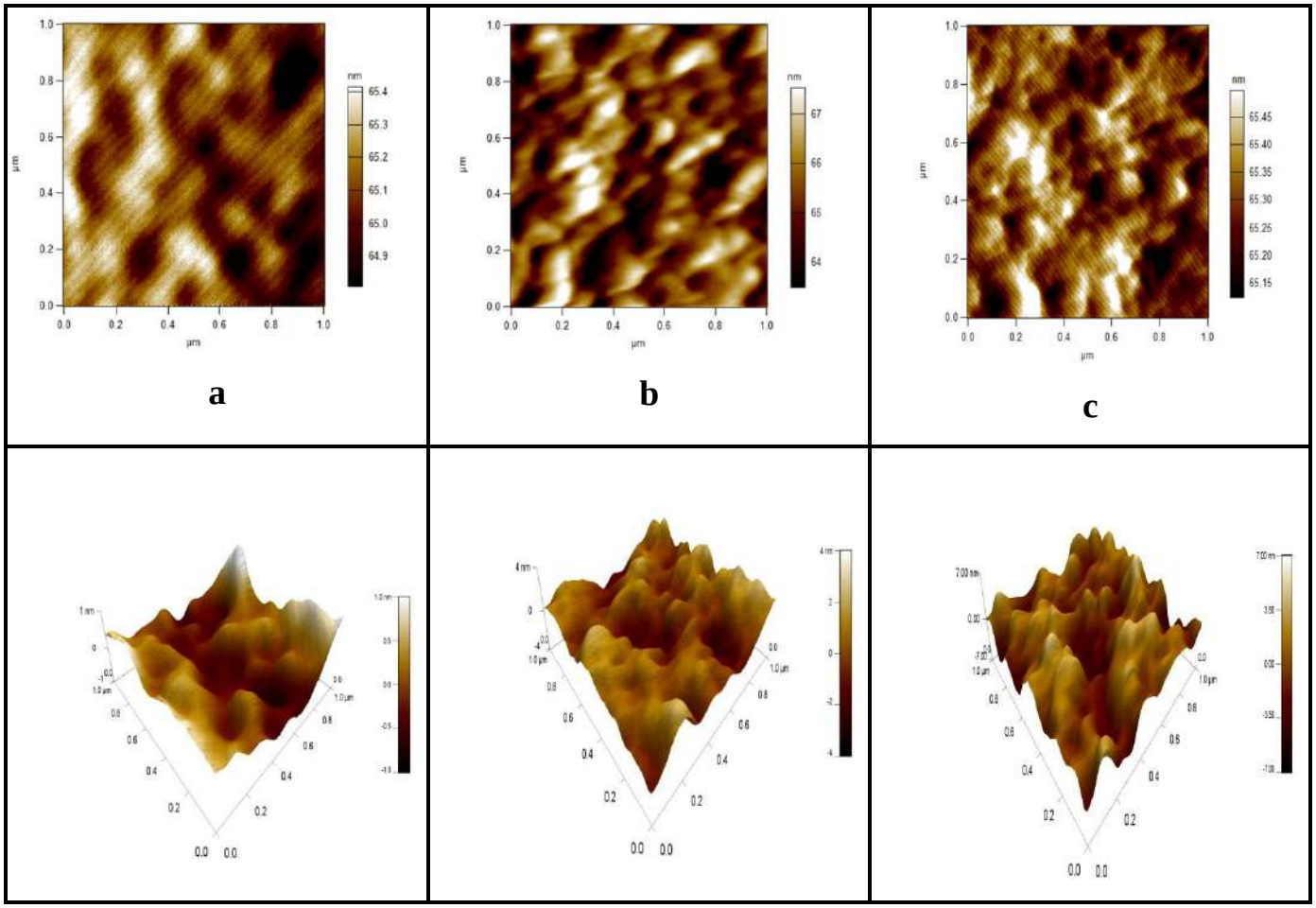


Figure III.14. Images AFM des surfaces d'échantillons Y/Si(111) non recuit (a) et recuits à 600°C (b) et 800°C (c).

La rugosité Rms (Root-Mean-Square) des différents échantillons est calculée à partir des images AFM en utilisant le logiciel "NanoRule". Les valeurs Rms ainsi obtenues sont données dans le tableau ci-dessous.

Echantillon	Implanté non recuit	Implanté et recuit (600°C – 1h)	Implanté et recuit (800°C – 1h)
Rugosité (Rms) (nm)	0.341	0.889	1.635

La figure III.14 montre l'évolution de la rugosité de surface des échantillons avec l'augmentation de la température (de la température ambiante à 800°C). L'analyse AFM montre que la rugosité Rms, ou hauteur moyenne quadratique, des échantillons augmente avec la température de recuit pour les trois échantillons étudiés, et la taille des nanoparticules à la surface évolue différemment. Pour les films synthétisés à 600 et à 800°C, nous observons deux types de grains à la surface des couches minces. La taille des nanoparticules est très homogène. Ainsi, nous notons que ces observations AFM corrèlent bien avec les observations MEB.

2. Système ternaire Ni/Y/Si

2.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

2.1.1. Analyse de l'échantillon non recuit du système Ni/Y/Si(111)

La figure III.15 représente le spectre de DRX de l'échantillon Ni/Y/Si non traité thermiquement. On remarque à l'évidence la présence du pic (111) qui correspond bien à l'orientation [111] du silicium monocristallin. Quant au nickel, un seul pic aussi y figure, il s'agit du pic (111) situé à 2θ=44.69°.

Nous remarquons aussi qu'en plus des pics de Ni (111) et de Si (111), d'autres raies avec différentes intensités apparaissent sur le spectre DRX. Ces pics sont situés aux angles 2θ=23.57°, 30.16° et 31.08°, et ils sont attribués à la phase polycristalline YSi_2 dont les raies de diffraction (011), (013) et (200) respectivement.

Ces résultats mettent en évidence la formation du composé YSi_2 sous forme de deux phases de structures différentes (hexagonale et orthorhombique). Un pic située 2θ= 58.75°à correspondant de de la phase $YSi_{1.7}$.

On peut aussi noter l'apparition de deux pics située à 2θ= 25.75° et 58.80°qui corresponde au siliciure ternaire $Ni_3Y_2Si_5$, traduisant la réaction à l'interface du système Ni/Y/Si à température ambiante.

D'autre pics localisée à 2θ = 27.54°, est assignée à la réflexion (102) du siliciure ternaire YNiSi. La formation des siliciures ternaires se font par la diffusion du nickel dans le silicium implanté par l'yttrium. La caractérisation à l'aide de la diffraction des rayons X de l'échantillon sans recuit montre qu'il ne se forme aucune phase entre le Nickel et le Silicium. On rappelle que ces deux phases (YSi_2 et $YSi_{1.7)}$ se forment simultanément et c'est ce qui explique leur coexistence, par contre les siliciures de métaux de transition apparaissent après une séquence de plusieurs phases riches en métal (ex : $Ni_2Si \longrightarrow NiSi \longrightarrow NiSi_2$).

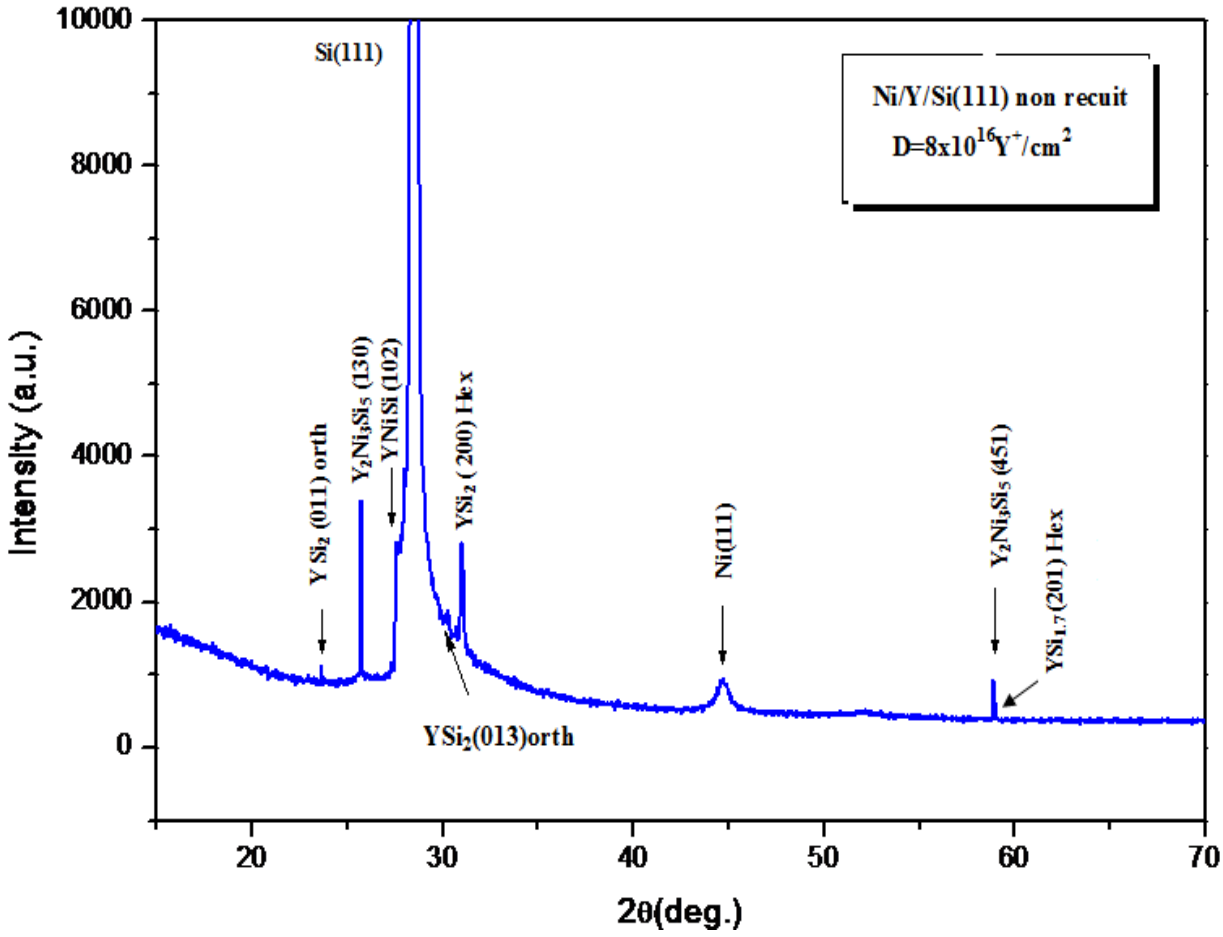


Figure III.15. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Ni/Y/Si(111) non recuit.

2.1.2. Analyse de l'échantillon du système Ni/Y/Si(111) recuit à 400°C

Les échantillons Ni/Si(Y) ont été soumis à un traitement thermique contenu effectué entre 150 et 450°C et caractérisés in-situ en temps réel par diffraction des rayons X (DRX) en géométrie Bragg-Brentano. Cette méthode expérimentale permet de suivre la séquence de formation des phases présentes au cours des recuits de film de nickel déposé sur le silicium (111) implanté Y.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) de l'échantillon Ni/Y/Si(111) recuit à 400°C (Figure III.16) montre l'apparition d'un grand nombre de pics de diffraction qui correspondent aux composés binaires et ternaires.

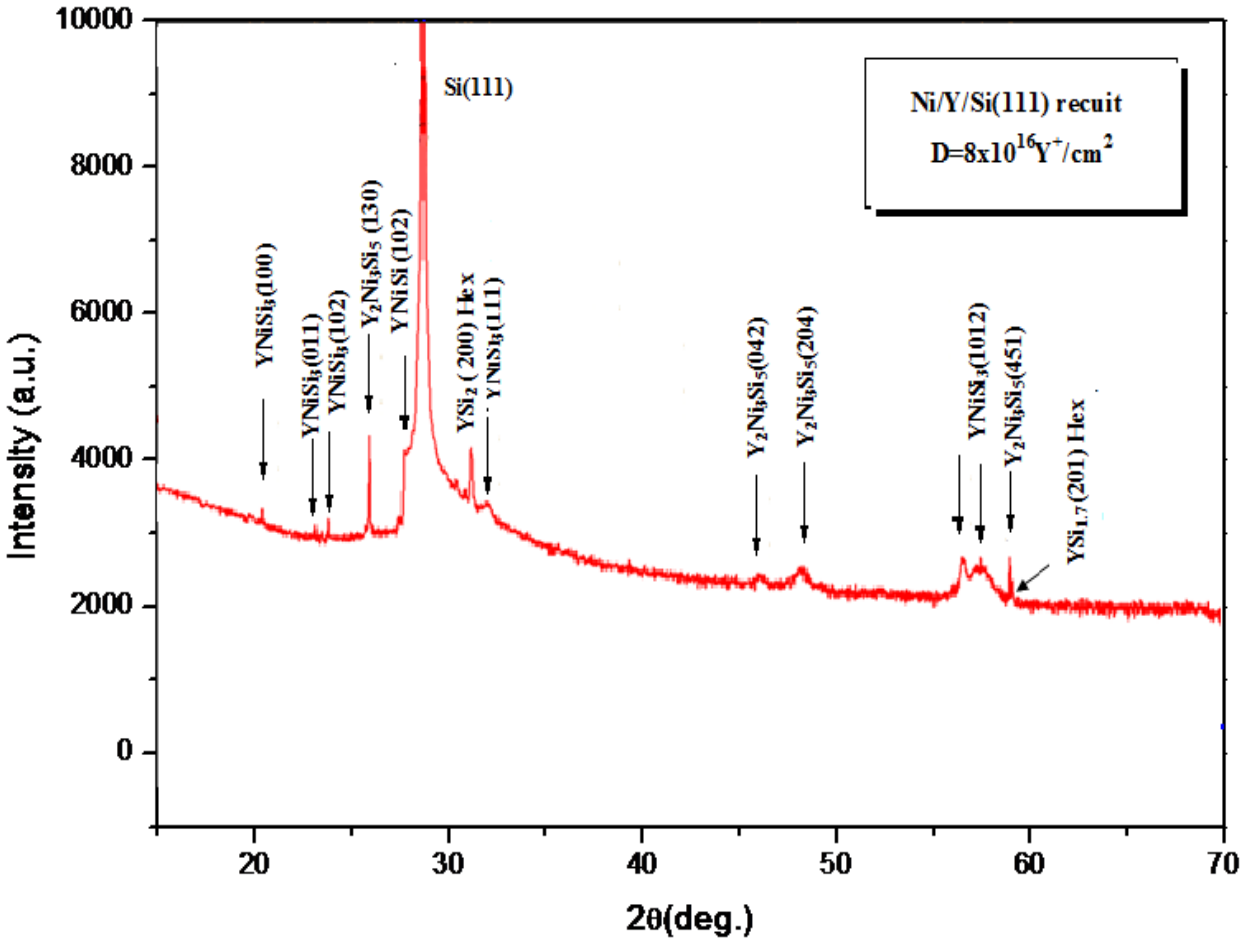


Figure III.16. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon recuit à 400°C

Pour pouvoir calculer le paramètre de maille, nous avons relevé les valeurs des angles de diffraction avec précision en utilisant le logiciel High Score Plus ; lequel permet d'affiner le diffractogramme en considérant la déconvolution des pics de diffraction.

Le tableau ci-dessous présente les réflexions collectées, les distances interatomiques et les angles de diffraction.

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Phase	Reflection (hkl)
22,9799	170,18	0,0384	3,87025	0,01	$YNiSi_3$	(100)
23,6720	278,38	0,0512	3,75863	0,02	$YNiSi_3$	(011)
25,8960	3081,70	0,0640	3,44066	0,26	$YNiSi_3$	(102)
27,5443	1995,71	0,0640	3,23840	0,17	$Y_2Ni_3Si_5$	(130)
28,5163	1177235,00	0,0468	3,12760	100,00	Si	(111)
30,9878	2260,20	0,0624	2,88354	0,19	$YNiSi_3$	(015)
31,0709	1817,92	0,0624	2,87603	0,15	$YNiSi_3$	(111)
45,9594	67,44	0,3744	1,97308	0,01	$Y_2Ni_3Si_5$	(042)
47,9648	115,34	0,4368	1,89516	0,01	$Y_2Ni_3Si_5$	(204)
57,4073	234,16	0,9984	1,60386	0,02	$YNiSi_3$	(1012)
58,8879	367,14	0,0468	1,56701	0,03	$Y_2Ni_3Si_5$	(451)

Les deux tableaux suivants rassemble les valeurs de ces paramètres ainsi que certaines caractéristiques physiques.

Formule chimique	$YNiSi_3$
Masse molaire	231.87
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Amm^2
Paramètres de la maille	a = 4.010 Å, b =3.947 Å, c =20.957 Å, α =90.00°, β =90.00°, γ =90.00°
Volume ($Å^3$)	331,71
Z : nombre de motifs par maille	4

Tableau III. . Les caractéristiques physiques de la phase $YNiSi_3$

Formule chimique	$Y_2Ni_3Si_5$
Masse molaire	494.34
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Ibam
Paramètres de la maille	a = 9.565 Å, b =11.12 Å, c =5.645 Å, α =90.00°, β =90.00°, γ =90.00°
Volume ($Å^3$)	600,91
Z : nombre de motifs par maille	4

Tableau III. . Les caractéristiques physiques de la phase $Y_2Ni_3Si_5$

On remarque d'une part l'absence du pic de nickel, ce qui signifie que la couche de Ni déposée est consommée totalement durant ce recuit pour former les différentes phases ternaires, et d'autre part l'absence de la phase Ni_2Si qui se forme normalement à basse température. Ce qui confirme que le yttrium fait un barrière de formation des phases Ni/Si par leur accumulation durant l'implantation ionique.

Le recuit à la température 400°C engendre un changement appréciable,des pics supplémentaires apparaissent sur le diffractogramme. On peut noter aussi l'apparition des pics situés à 2θ=22.97°, 23.67°, 25.89°, 31.08° et 57.40° qui sont attribués à la phase ternaire polycistalline $NiYSi_3$. Le spectre DRX renferme des pics de diffraction qui sont attribués à la phase ternaire $Y_2Ni_3Si_5$, et il s'agit des raies (130), (042), (204) et (451) positionnées respectivement à 2θ = 27.54°, 45.95°, 47.96° et 58.88°.

L'analyse in-situ est réalisée à l'aide d'un diffractomètre de marque «Philips X'pert » dont la source de rayons X est en cuivre. Ce diffractomètre possède par ailleurs deux détecteurs optiques : l'un servant à la géométrie classique Bragg-Brentano (ou encore θ -2 θ), l'autre servant à la géométrie des couches minces (Seeman-Bohlin) optimisée pour la caractérisation des films très minces. Nous n'avons pas utilisé souvent cette deuxième géométrie, car elle conduit à l'apparition des pics parasites. Il est équipé de trois supports :

- un spinner permet d'obtenir des diffractogrammes de poudres ou de couches minces à température ambiante,
- une chambre de basses températures TTK450 permet d'obtenir des diffractogrammes jusqu'à 400°C.

Dans les chambres de basses et de hautes températures, les analyses sont réalisées sous ultra vide (de l'ordre de 10^{-6} mbar) pour éviter l'oxydation du matériau étudié. Les vitesses de chauffe sont 5°C et 10°C/min, et des paliers en températures (en général tous les 5°C et tous les 20°C) ont été réalisés pour enregistrer les diffractogrammes. Des isothermes ont également été effectuées pour certains échantillons. La température est maintenue constante pendant plusieurs heures, des scans sont réalisés en continu.

Dans la plupart des cas, l'analyse des échantillons a été réalisée dans un domaine angulaire en 2 théta allant de 30° à 60°. On évite d'aller au-delà de 60° car à 69° apparait un pic très intense du silicium qui peut masquer les pics caractéristiques de l'échantillon analysé. Il existe également des pics de diffraction du silicium dans le domaine angulaire étudié mais ils sont moins intenses que celui de 69° et l'utilisation d'un « offset » permet de les faire disparaitre. La valeur du pas utilisé dans l'enregistrement des diffractogrammes a été dans la plupart des cas 0.04°. Le temps d'acquisition par pas est de 50 secondes [89].

Des mesures de DRX in situ ont été réalisées sur un échantillon de Ni/Y/Si(111) en rampe par paliers de 5°C, de 150 à 400°C dans une gamme angulaire (30-60°). Nous avons représenté ces diagrammes de DRX en vue planaire. La température est précisée sur l'axe des ordonnées, en abscisses, nous trouvons l'angle de diffraction, et les couleurs (rouge pour le maximum et cyan pour le minimum) traduisent l'intensité diffractée.

Cette technique nous permet de suivre l'évolution dans le temps des différentes phases d'un système. En examinant l'apparition et la disparition des pics associés aux différentes phases, on peut déterminer les températures associées à ces mécanismes de formation et de transformation des phases.

La figure III.17 met en évidence plusieurs transitions de phases. On remarque l'absence de pic de Ni (111) ce qui signifie la consommation rapide de nickel pour former la phase $Y_2Ni_3Si_5$ caractérisée par trois pics (042) à 45°, (204) à 48° et (451) à 58° et la phase $YNiSi_3$caractérisée par les pics (111) à 31° et (1012) à 57°. D'après cette figure, on note que la phase $Y_2Ni_3Si_5$ est la première phase ternaire formée et que cette phase est reste stable à haute température. La forte intensité des rayons X observée autour de 28° - 30° est attribuée à deux pics caractéristiques de Si(111). À partir de 300°C, le siliciure $YNiSi_3$ commence à se former.

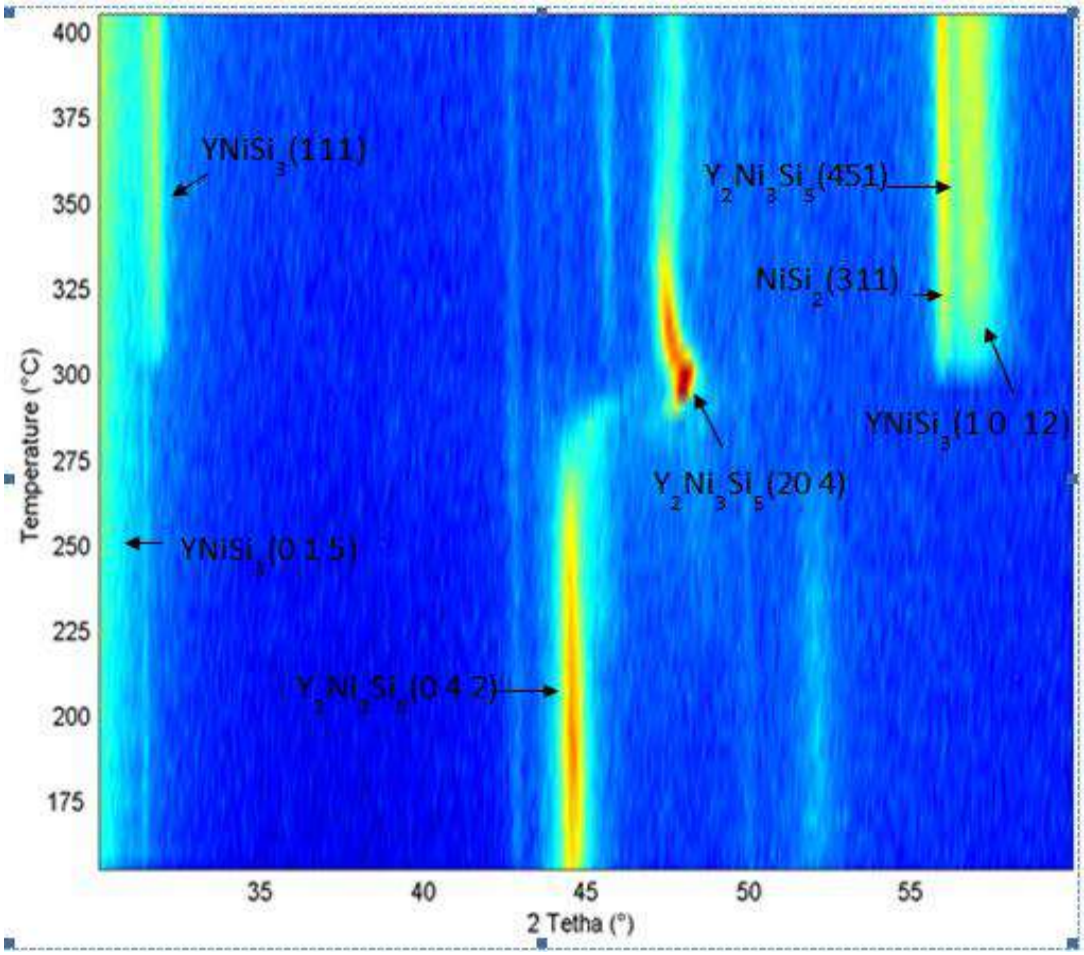


Fig. III.17. Courbes de DRX in-situ de Ni/Y/Si(111) durant une ramp de température entre 150 et 400°C avec un pas de 5°C.

2.2. Analyse par microscopie électronique à balayage MEB

La microstructure des surfaces des ~~nos~~ couches étudiées à été analysée par microscopie électronique à balayage. L'étude des surfaces des films ~~en~~ par MEB a permis de vérifier l'homogénéité des films, d'observer la forme des grains et des agrégats et de réaliser une analyse en éléments. Les figures III.18 et III.19 montrent les images MEB du système Ni/Y/Si à température ambiante et et recuit à 400°C respectivement.

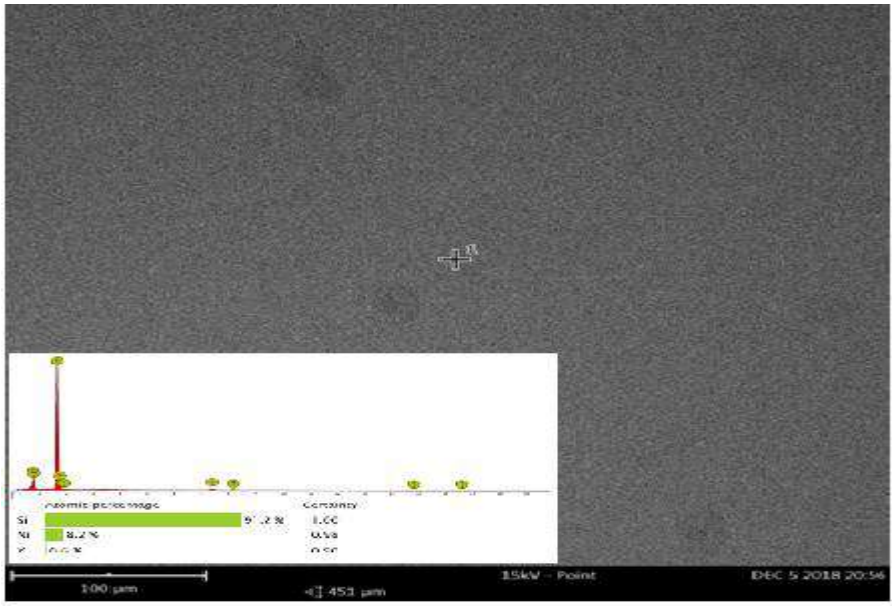


Figure III.18. Micrographie MEB et analyse EDX de l'échantillon Ni/Y/Si (111) non recuit.

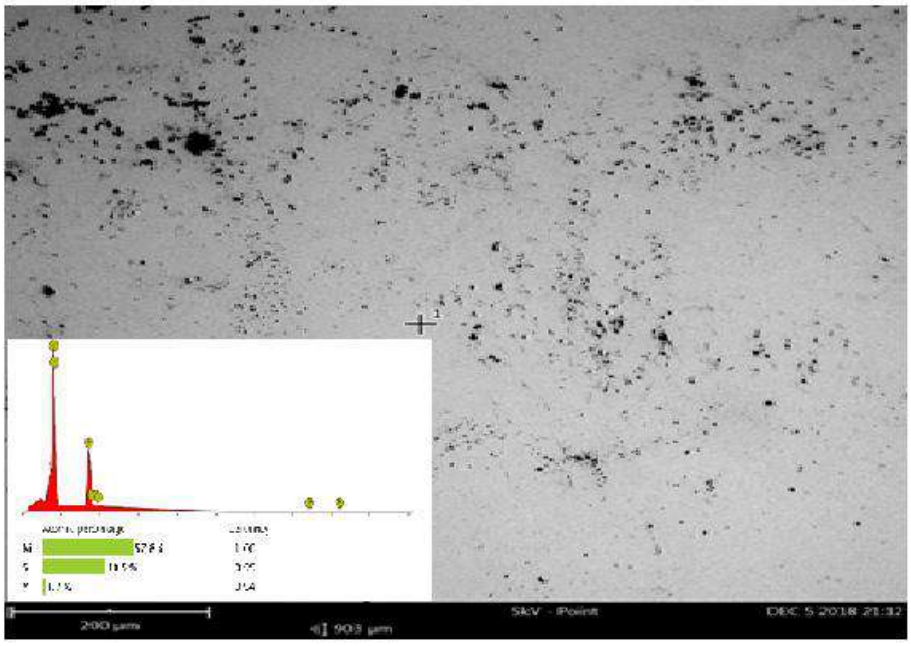


Figure III.19. Micrographie MEB et analyse EDX de l'échantillon Ni/Y/Si (111) recuit à 400°C

La micrographie MEB correspondant au système Ni/Y/Si(111) non recuit fait apparaitre une surface approximativement uniforme. Après le recuit, la morphologie de la surface de Ni/Y/Si a changé considérablement .On observe la croissance de petits ~~es~~ cristallites de formes quelconques parsemés par des petits grains sombres. Ces grains correspondent aux siliciures binaires ou ternaires.

2.3. Analyse par microscopie à force atomique

Les analyses AFM du système Ni/Y/Si ont été réalisées sur des surfaces carrées de l'ordre de 1µm ×1µm, et les images sont présentées dans les figures III.20. On remarque que la taille des grains varie à la surface. Les surfaces sont composées de grains ayant une forme sphéroïdale. Les résultats obtenus révèlent que la surface de l'échantillon Ni/Y/Si(111) non recuit est moins rugueuse que la surface de l'échantillon Ni/Y/Si(111) recuit à150 -400°C.

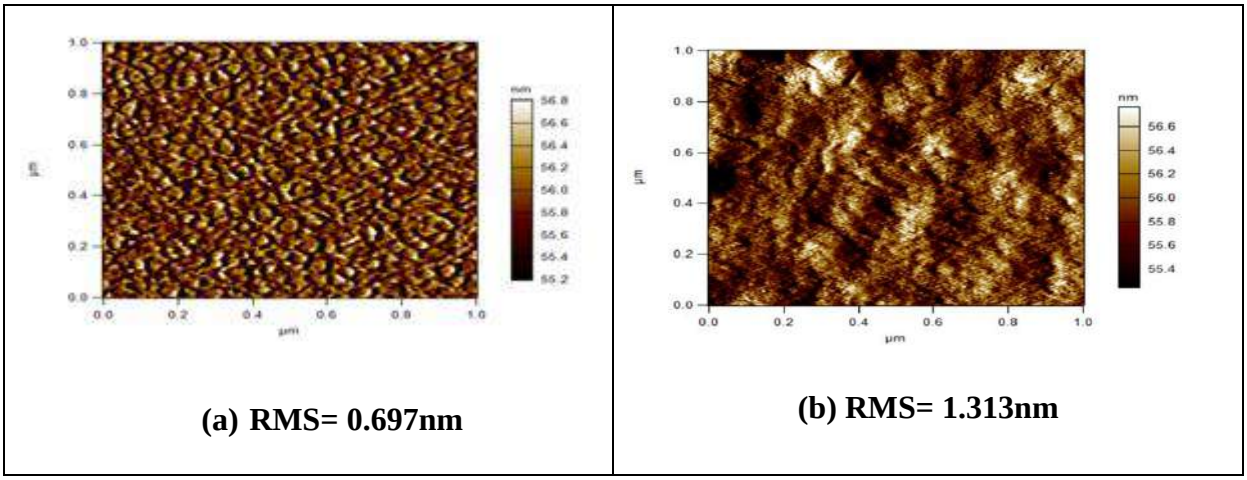


Figure III.20. Images AFM des surfaces d'échantillons Ni/Y/Si(111)

(a) non recuit, (b) recuit à 400°C.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons étudié la formation et la croissance de couches nanométriques de siliciures binaires (Y/Si) et ternaires (Ni/Y/Si). Les couches de siliciures d'yttrium formée du système Y/Si ont été élaborées par implantation d'ions Y^+ avec une dose de $2x10^{17}$ Y^+/cm^2 et une énergie de 195 KeV à la température ambiante (RT) sur un substrat monocristallin Si(111) de silicium de type P. Ensuite, l'implantation a été suivie d'un recuit thermique sous atmosphère inerte d'azote à 600, 800 et 1000°C pendant 1 heure. Les échantillons du système Ni/Y/Si ont été préparés en trois étapes successives. La première étape consistait en l'implantation d'ions Y^+ avec une dose de $8x10^{16}$ Y^+/cm^2 et une énergie de 200 KeV à la température ambiante sur un substrat du Si(111) de type P. Cette opération a été suivie par le dépôt d'une couche mince de nickel par pulvérisation cathodique à la température ambiante. Ensuite, les échantillons de ce système ternaire Ni/Y/Si ainsi obtenus ont été soumis à des recuits thermiques sous vide dans l'intervalle des températures 150 - 400°C pendant une heure.

La première séries d'échantillons préparée a été analysée expérimentalement par les techniques de la diffraction des rayons X (DRX), Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS), Spectroscopie Raman, Microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM). Alors que, la deuxième série a été analysé en utilisant la DRX, et DRX in situ dans l'intervalle des température susmentionné.

Les principaux résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

Pour le système Y/Si, la diffraction des rayons X de l'échantillon non traité et des échantillons recuits, après implantation ionique, a mis en évidence la formation simultanée des deux siliciures YSi_{2-x} et $YSi_{1.7}$ de structures hexagonale et orthorhombique respectives. L'analyse des spectres DRX a révélé une croissance texturée suivant une orientation préférentielle des couches de siliciures d'yttrium.. Après les différents traitements thermiques, il n'y a eu aucun changement dans la nature des phases formées, Cependant une légère augmentation dans l'intensité de chacun a été constaté. Par conséquent, on peut conclure que la relation d'orientation n'a pas changé avec la température de recuit. La simulation des spectres RBS a

indiqué la formation de deux sous-couches Y-Si à l'interface avec les concentrations de 64 % at. Si, 36 % à. Y et 67 % à. Si, 33 % à. Y. Les résultats obtenus de cette analyse RBS correspondent parfaitement aux phases $YSi_{1.7}$ et YSi_2. Il a été constaté que la hauteur du signal RBS d'yttrium RBS diminue quand la température de recuit augmente, ce qui permet d'attester que les atomes d'yttrium ont réagi avec le Si. Aussi, les spectres RBS des échantillons traités ont révélé clairement la présence d'un faible pic RBS attribué à l'oxygène, indiquant la diffusion des atomes O depuis la surface libre des échantillons vers l'intérieur du substrat Si.

Les observations MEB et AFM de la surface des échantillons ont montré la formation de grains sous forme de cristallites de taille micrométrique et de distribution apparente uniforme. Les données de l'analyse quantitative EDX effectuée sur les grains de surface des échantillons corrèlent parfaitement avec les résultats d'analyse obtenus par DRX et RBS.

Pour le système Ni/Y/Si, l'enregistrement des spectres de diffraction des rayons X a fait apparaitre plusieurs pics de diffraction correspondant aux siliciures binaires et ternaires, traduisant la réaction à l'état solide à l'interface entre les atomes Ni et les siliciures du système Y/Si.

Le dépouillement des spectres a confirmé la formation des siliciures d'yttrium YSi_2, $YSi_{1.7}$, et les siliciures ternaires $YNiSi_3$, $Y_2Ni_3Si_5$ de structure Orthorhombique.. L'absence des siliciures de nickel confirme que le yttrium retarde la formation des phases Ni/Si par leur accumulation durant l'implantation ionique. L'analyse in-situ met en évidence que la phase $Y_2Ni_3Si_5$ est la première phase ternaire qui se forme par la diffusion de nickel dans les siliciures d'yttrium.

La micrographie MEB correspondant au système Ni/Y/Si(111) non traité a montré une surface globalement uniforme. Après le recuit, la morphologie extérieure de Ni/Y/Si a changé considérablement. Il a été observé la croissance de petits cristallites de formes variables parsemées de grains de taille plus faible. Il est suggéré que ces grains correspondent très probablement aux siliciures binaires ou ternaires formés.

Finalement, on peut conclure que, au terme de cette étude, on est arrivé à élaborer de couches minces de siliciures de Y/Si et de Ni/Y/Si. Les résultats de l'étude montrent que les phases de siliciures formées possèdent une bonne qualité cristalline, sont homogènes, et thermiquement stables. Ils peuvent donc trouver de larges perspectives d'applications technologique dans le domaine de la nano- et micro-électronique.

Références bibliographiques

Références

[1]. R. Boudissa, Thèse de magister, Université de Constantine, (2011).

[2]. P.Gas and F، M.d'Heurle, Journal of Materials Research, Vol. 1, 205, (1986).

[3]. N. Bouaouadja, Matériaux métalliques, Office Des Publications Universitaires.

[4]. Koen Vanormelingen, Thèse de doctorat, K.U.Leuven, (2004).

[5]. Karen Maex and Marc Van Rossum, Properties of metal silicides, no. 14, INSPEC (EDS.), (1995).

[6]. Dries Smeets Nucleation, diffusion and texture during growth of CoNi-silicides, thèse de doctorat,Université de Leuven, (2007).

[7]. C. K. Lau, Y. C. See, D. B. Scott, J. M. Bridges, S. M. Perna, R. D. Davies, Tech. Dig., Int. Electron Devices Meet, 714, (1982).

[8]. C. Lavoie, F. M. d'Heurle, C. Detavernier, C. Cabral, Journ. Microelectronic Engineering. 70, 144–157, (2003).

[9]. Gambino J.P. et Colgan E.G., Materials chemistry and physics 52, 99-146, (1998).

[10]. Maex K. et Rossum V., Materials science and engineering R, Report 11, (1993).

[11]. B. Imbert, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, (2009).

[12]. René Pretorious, Christiaan C. Theron, André Vantomme, andJamse W. Mayer, Crit. reviews in sol. st. and mat. sc. 24, 1-62, (1999).

[13]. J.E. Baglin, F.M. d'Heuler and C.S. Petersson, Appl. Phys. Lett 36, 594, (1980).

[14]. K.N. Tu, R.D. Thompson and B.Y. Tsaur, Appl. Phys. Lett 38, 626, (1981).

[15]. H. Norde, J. Pires de Sousa, F.M. d'Heuler, F. Pesavento, S. Petersson and P.A. Tove, Appl. Phys, 865, (1981).

[16]. M.H. Unewisse and J.W.V. Storey J. Appl. Phys 72, 2367, (1992)

[17]. S.S. Lau, C.S. Pai, C.S. Wu, T.F. Kuech and B.X. Liu, Appl. Phys. Lett 41 77, (1982).

[18]. J.A. Knapp, S.T. Picraux, C.S. Wu and S.S. Lau, Appl. Phys. Lett 44, 747, (1984).

[19] C.Polop, C. Rogero, J.L. Sacedon and J.A. Martin-Gaco, Surf. Sci., 482-485, 1337- 1342, (2001).

[20]. F. Palmino, E. Ehret, L. Mansour, J.C. Labrune, G. Lee, H. Kim and J.M. Themlin, Phys. Rev. B67, 195413, (2003).

[21]. R. Pretorious, C. Theron, A. Vantomme, and J.W. Mayer, Crit. reviews in sol. st. and mat. sc. 24, 1-62, (1999).

[22]. A. Vantomme, S. Degroote, J. Dekoster, and G. Langouche, Appl. Surf. Sci. 91, 24-29, (1995).

[23]. R. Pretorious, Appl. Phys. Lett 74, (1999).

[24]. W. Kaplan " , A. Mouroux b, S.-L. Zhang b, C.S. Petersson b, Microelectronic Engineering 37/38, 461-466, (1997).

[25]. K. Hoummada, Thèse de doctorat, Université de Paul Cezanne, (2007).

[26]. T. Yu,a S. C. Tan, Z. X. Shen, L. W. Chen, and J. Y. LinA. K. See, Applied Physics Lett 80, (2002).

[27]. W. Baomin, R. Guoping, J. Yulong, Q. Xinping, L. Bingzong, and L. Ran, Journal of Semiconductors, 30, (2009).

[28].M.Nicols. Breil, Thèse de doctorat, Université de science et technologie de Lille, (2009).

[29]. P.Gas et F.M.d‟‟Heurle, Applied sur face science, 73, 153-161, (1993).

[30]. O. Thomas, EDP Sciences 277–286, (2009).

[31]. D. Aimé, Thèse de doctorat, Université INSA de Lyon, (2007).

[32]. M. Razeghi, 2nd edition Springer, 384-392, (2004).

[33]. P. Gas and F.M. d'Heurle, Appl. Surf.Sci. 73, 153-161, (1993).

[34]. M**.** Benjamin, Thèse de doctorat, l'Institut National Des Sciences Appliquées De Toulouse, (2002).

[35]. R. Labbani*, R. Halimi, A. Bouabellou, A. Bouguerra, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 480 223–228, (2002).

[36]. R. Pretorius, Thin solid films, 290-291, (1996).

[37]. A. Boileau, Thèse de doctorat Sciences des Matériaux, Université De Lorraine, (2013).

[38]. S .L. Cheng, J.J. Jou, L.J. Chen, B.Y, Materials Chemistry and Physics, 53316-350 (1998).

[39]. C. Benazzouz, Thèse de doctorat en sciences physique, Université Mentouri Constantine, (2007).

[40]. M. Benlatreche, Thèse de doctorat en science physique, Université Boumerdès, (2013).

[41]. F.M. Heurle, et P. Gas, Journal of Materials Research, Vol1, 205-221, (1986).

[42].F. M. Heurle, Material Science Forum, 1, 155-156, (1994).

[43]. U. Gösele et K. N. Tu. J. Appl. Phys. 51, 3252, (1982).

[44]. R. Pretorious, M.A.E.Wandt, J.E. McLeod, A.P. Botha, and C.M.Comrie,J.Electrochem. Soc. **136**, 839-842, (1989).

[45]. J.W. Christian, The theory of transformation in metals and alloys.PART1: Equilibrium and general kinetic theory, PergamonPress,Oxford, (1975).

[46]. R. Ayache, A. Bouabellou and F. Eichhorn. International Journal of Nanoscience, Vol. 9, 549-552, (2010).

[47]. H, Okamoto, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 741-746, (2002).

[48]. A.B. Gokhale, G.J. Abbaschian, Bull. Alloy Phase Diagram, Vol. 7, 485, (1986).

[49]. T.W. Button, I.J. Colm and J.M. Ward. j. Less Common Met, Vol. 159, 205, (1990).

[50]. J.E.E. Baglin, H.A. Atwater, D. Gupta, and F.M. d'Heurle, ,Thin solid films 93, 225-264, (1982).

[51]. R. Ayache, A. Bouabellou , F. Eichhorn , E. Richter and A. Mücklich. Materials Science and Engineering, Vol. C 27, 1479–1481, (2007).

[52]. W.H. Guo-Ping, R. Detavernier, R.L. Van Meirhaeghe, Y. Jiang , X.P. Qu and B.Z. Li**.** Microelectronic Engineering, Vol. 85, 131–135, (2008).

[53]. W.Wang, E. Xie, N. Jiang and D. He. Applied Surface Science, Vol. 1, 199, (2002).

[54]. S.Y. Zhu, H.Y. Yu, S.J. Whang, J.H. Chen, C. Shen, C. Zhu, S.J.Lee, M.F. Li, D.S.H. Chan, W.J. Yoo, A. Du, C.H. Tung, J. Singh,A. Chin and D.L. Kwong. IEEE Electron Dev. Vol. 25, 268, (2004).

[55]. M.P. Siegal, F.H. Kaatz, W.R. Graham, J.J. Santiago and J. Van der Spiegel. Journal. Applied Physics, Vol. 66, 2999, (1989).

[56]. T. B. Massalski, P. R. Subramanian, H. Okamoto, and L. Kacprzak, Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed. ASM International, Materials Park, OH, (1990).

[57]. F. M. d'Heurle, C. S. Petersson, J. E. E. Baglin. Journal of Applied Physics, Vol. 55, 4208-4218, (1984).

[58]. P. Knauth, A. Charai, C. Begman, and P. Gas, Journal of Applied Physics, 76 p 5195, (1994).

[59]. O. Cojocaru Miredin, Thèse de doctorat, Université de Rouen, (2009).

[60]. K. Xu ,K. Chang , Y. Du , L. Wang, Journal of Materials Science & Technology . Vol 88, 66-78, (2021).

[61]. F. Abbas, Thèse de magister, Université Mentouri Constantine, (2009).

[62]. http://www.scei-concours.fr/tipe/sujet_2002/si_psi_2002.pdf

[63]. J. P. Rivier, Thèse de doctorat, Université Hermes, (2001).

[64]. R. Legros, Technologie-diodes, Tome 1, Eyrolles, (1974).

[65]. R, Bouterbiat kherief, Thèse de Magistère, Université de Oran, (2009).

[66]. A, Ferdi, Thèse de Magistère, Université de Tebessa, (2012).

[67]. J. Blakemore, J.ournal Applied Physics. Vol. 53, 10, (1982).

[68]. http://www.materiatechcarma.net/html/pdf/clubmat19%20ion%20beam%20services.pdf

[69]. J. Dudognon, Thèse de doctorat, Université D'Orléans, (2006).

[70]. R. Belguet, Thèse de master, Université Ferhat Abbas Sétif, (2013).

[71]. Ziegler, J.P. Piersack**.** *SRIM.* (2010).

[72]. N.Vivet**,** Thèse de doctorat, Université de Caen, (2008).

[73]. C. Sedrati, Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri Constantine 1, (2015).

[74]. M. Guihard, Mémoire de Maîtrise, Université de Montréal Canada, (2009).

[75]. J.F. Zeigler, W.K. Chu and J.S.Y, Journal Applied Physics, Lett. 27, 387, (1975).

[76]. J. Perrière; Vacuum, **77,** 429-432, (1987).

[77]. C. Benazzouz, Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, (2007).

[78]. J. M. Poate. K. N. Tu, and J. W. Mayer., Wiley- interscience, New York (1978).

[79]. C. Coia, Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal Canada, (2009).

[80]. Long D.A. Raman Spectroscopy, Eds., Mcgraw-Hill International Book Compagny, New York, 276,(1977).

[81]. Smith G.D. et Clark R.J.H, Journal of Archaeological Science, 31, 1137-1160, (2004).

[82]. F.M. d'Heurle, C. S. Petersson, L. Stolt ET B. Strisker, 53, 5678-5681, (1982).

[83]. W. Huang, Y.L. Min, G.P. Ru *, Y.L. Jiang, X.P. Qu, B.Z. Li, Applied Surface Science, 254, 2120–2123, (2008).

[84]. J. Demeulemeester, W. Knaepen, D. Smeets, A. Schrauwen, C. M. Comrie, N. P. Barradas, A. Vieira, C. Detavernier, K. Temst, and A. Vantomme1, Journal of Applied Physics, 111, 043511, (2012).

[85]. Liu and D.L. Kwong, Appl. Physics Lett. 88, 052109, (2006).

[86]. F. Kermiche, Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri Constantine, (2015).

[87]. C.Sedrati, A.Bouabellou, A.Derafa, M.Boudissa, C.Benazzouz, A.Hammoudi, Vacuum, 117, 4-7, (2015).

[88]. W. Huang, Y.L. Min, G.P. Ru , Y.L. Jiang, X.P. Qu, B.Z. Li, Applied Surface Science 254, 2120–2123, (2008).

[89]. S. Cichoň, P. Macháč , B. Barda , V. Machovič, P. Slepička , Thin Solid Films, 520 4378–4388, (2012).

Silicon (2021) 13:2271–2274
https://doi.org/10.1007/s12633-020-00759-w

ORIGINAL PAPER

Formation of Nanometric Yttrium Silicides Layers onto Si (111) Substrate by Ion Implantation

H. Fiad[1] · R. Ayache[1,2] · A. Bouabellou[1] · C. Sedrati[3]

Received: 26 June 2020 / Accepted: 5 October 2020 / Published online: 17 October 2020
© Springer Nature B.V. 2020

Abstract
Nanometric YSi_{2-x} yttrium silicides layers have been formed onto a Si(111) single-crystal substrate by implantation at room temperature (RT) of Y ions using an energy of 195 keV and a dose of 2×10^{17} Y^+/cm^2 followed by a thermal annealing in a nitrogen atmosphere. The process of the silicidation has been investigated at a function of the annealing temperatures ranging from 600 to 1000 °C for duration of one hour. The characterization of the samples has been performed using X-ray diffraction (XRD), Rutherford backscattering spectrometry (RBS), and scanning electron microscopy combined with energy dispersive X-ray spectrometer (SEM-EDS) techniques. Studies have shown that the YSi_{2-x} layer is epitaxially grown on the Si (111) surface, and after thermal annealing at a temperature of 600–1000 °C, no change in the properties of the formed phase is found.

Keywords Yttrium silicide · Ion implantation · RBS

1 Introduction

Rare earth (RE) and transition metal silicides grown on Si(111) substrates have attracted recently a great attention for their technological potential applications in microelectronic devices [1–4]. Indeed, the interfaces of RE silicides with Si(111) have very small lattice mismatches [5], sharp interfaces, and low Schottky barrier heights [6, 7], making them ideal materials in many devices, such as infrared detectors and rectifying contacts [8]. It is established that on p-type silicon substrates the Yttrium silicide is a good choice to produce low Schottky barrier height [9]. In addition, the comparatively low resistivity of the established (YSi_{2-x}), It is essential to reduce the requirements of MOS devices parasitic resistance [10]. Epitaxial YSi_{2-x} films can be fabricated on Si by solid phase reaction followed by annealing [1, 10]. The development of optimal techniques to fabricate high-quality epitaxial YSi_{2-x} films has attracted actually much attention. Ion beam synthesis (IBS) is the most promising technique to synthesize nanometricYSi_{2-x} films with a high degree of crystallinity as the used dose and energy of the implanted metal atoms are easily controlled [11].

In a previous paper [12], which has concerned conditions affecting the growth of YSi_{2-x} epitaxial layers on Si (111), it was reported that ion implantation was carried out at 500 ° C, and the results have shown that the yttrium silicide layer was grown on the Si(111) substrate with epitaxial relationship.

In this paper, the formation of nanometric YSi_{2-x} films at room temperature onto Si (111) by means of IBS method, with subsequent high-temperature (600–1000 °C) annealing, was studied. The formed silicide films were characterized by X-ray diffraction (XRD), Rutherford backscattering spectrometry (RBS) and scanning electron microscopy (SEM) techniques.

2 Material and Methods

P-type Si(111) wafers were used as substrates. Buried YSi_{2-x} layers were formed by high-dose Y^+ implantation into the substrates at room temperature (RT) with a dose of 2×10^{17} Y^+/cm^2 and energy of 195 keV. The ion source is a DANPHYSIK high current implanter with magnetic scan. After implantation, the samples were then annealed in N_2 atmosphere at different temperatures in the range of 600–

✉ C. Sedrati
charaf.eddine@hotmail.fr

[1] Thin Films and Interfaces Laboratory, University of Frères Mentouri Constantine 1, Constantine 25000, Algeria

[2] Pharmacy Department, University of Batna 2, Batna 05000, Algeria

[3] Mechanics and Advanced Materials Laboratory, Ecole Nationale Polytechnique de Constantine - Malek BENNABI- Constantine, El Khroub, Algeria

1000 °C for 1 hour. XRD analysis were carried out to identify the phases of the synthesized silicides by using a Bruker D8 - Advance with a CuK_{α} source operated at 35 kV and 30 mA in a glancing incidence geometry. To determine the layer thickness and the stoichiometry of the formed yttrium silicides layers, RBS measurements were performed on the as-implanted and annealed samples, with 1.8 MeV He^{+} ions at the scattering angle of 170°. Scanning electron microscopy (SEM) combined with EDS (Energy Dispersive X-ray spectrometer) was used to view the surface topography.

3 Results and Discussion

XRD was performed to investigate the formation of the Y silicide phases onto monocrystalline (111) orientation silicon. Figure 1 shows the XRD pattern of Y-implanted into Si (111) with an ion dose of 2×10^{17} Y^{+}/ cm^2 at room temperature. A strong peak at 28.4° can be clearly observed, which is attributed to Si(111) substrate. We can see that the silicide starts to form at room temperature, confirming the formation of YSi_{2-x} silicides during the ion implantation. We notice the appearance of two diffraction lines attributed to the hexagonal phase $YSi_{1.7}$ (100) and $YSi_{1.7}$ (002) respectively at 2θ diffraction angles of 26.23° and 42.24°. This result attests the beginning of the growth of this phase at room temperature and also it indicates that the $YSi_{1.7}$ silicide layer is epitaxially aligned with respect to the (111) plane of the silicon substrate. It can be noticed that the XRD analysis also reveals the presence of the peaks (100) and (103) recorded at $2\theta = 14.69°$ and $2\theta = 29.85°$ respectively, which indicate the formation of the orthorhombic phase (YSi_2) in the as-implanted sample. The relative ratio of these two yttrium silicides ($YSi_{1.7}/YSi_2$) in the samples after thermal annealing at high temperature was found equal to 0.66.

In addition, the XRD spectra of yttrium silicide films are recorded as a function of annealing temperature from the as-implanted at RT up to 1000 °C (Fig. 1). All samples show qualitatively similar intensity distributions. Therefore, it may be concluded that the orientation relationship does not vary with the post-annealing temperature. These results indicate the presence of preferentially oriented crystalline thin films, and YSi_{2-x} phases are grown epitaxially on Si substrate.

The layer thickness and the stoichiometry of the samples before and after a heat treatment were evaluated using RBS spectra associated with the RUMP simulation program [13].

The backscattering spectra of alpha particles corresponding to the yttrium layer implanted into silicon substrate consist of two signals. The first one at low energy between channels 200 and 550 is assigned to the silicon substrate and the second with high- energy located between channels 750 and 850 is characteristic of the yttrium element. Similarly, there is a pic located between channels 500 and 600, denoting a beginning of interdiffusion of the various elements.

Figure 2 shows RBS spectra of an as-implanted sample at room temperature (RT) and the annealed samples at different temperatures in the range of 600–1000 °C for 1 hour. A RBS simulation (not shown) of the random spectrum of the as-implanted indicates that the formation of two Y-Si sublayers at the interface of thicknesses 65 Å and 100 Å with the concentrations of 64% at. Si, 36% at. Y and 67% at. Si, 33% at. Y, corresponding to the $YSi_{1.7}$ and YSi_2 phases respectively. This result reveals in the evidence the interactions between yttrium and silicon atoms during the ion

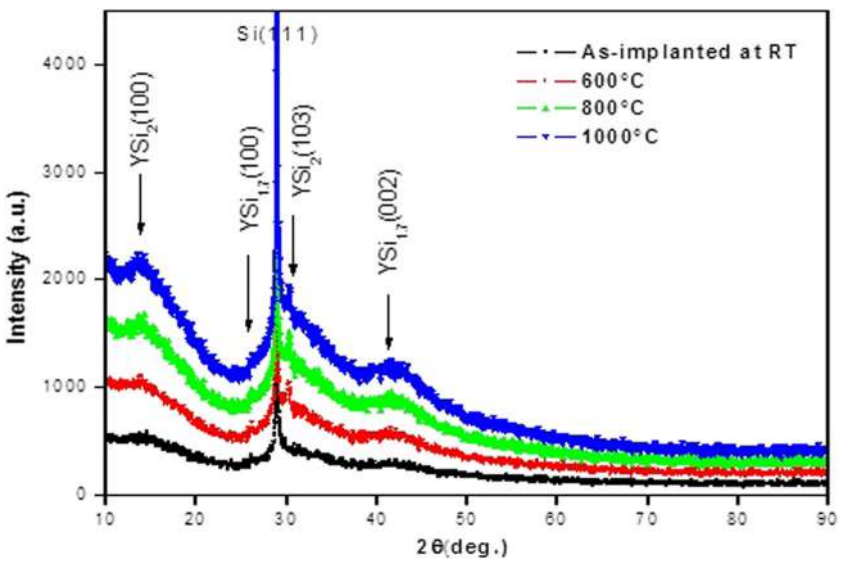


Fig. 1 XRD patterns of the as-implanted at RT and annealed samples at different temperatures for 1 hour

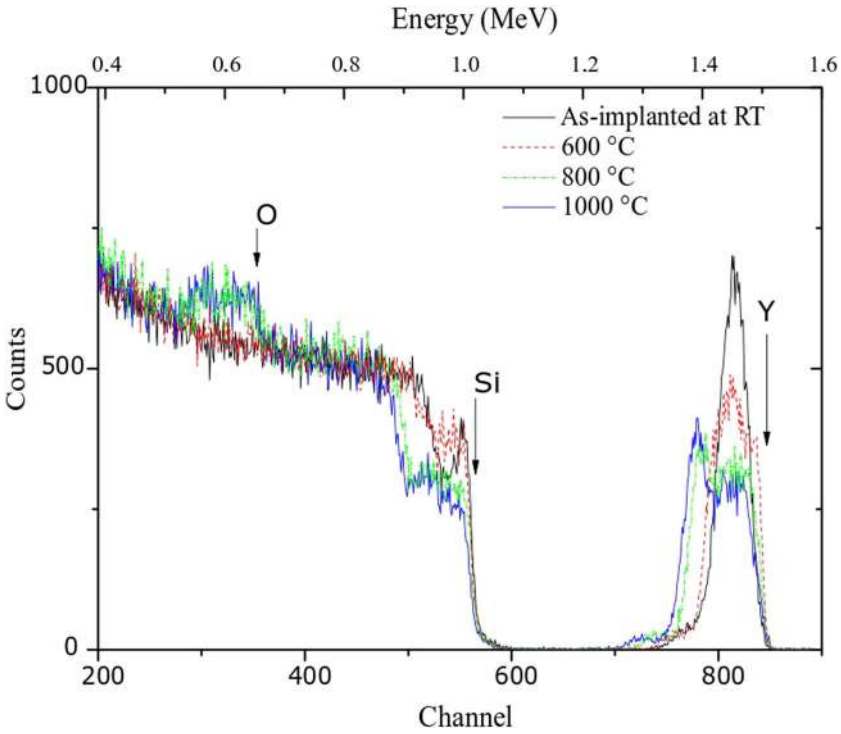


Fig. 2 RBS spectra of the as-implanted at RT and annealed samples at different temperatures for 1 hour

implantation at room temperature, and it is in a good agreement with XRD analysis.

The RBS spectra of the annealed samples allow to see clearly that the presence of oxygen is visible by the appearance of a small RBS signal located at the channel 350, indicating the diffusion of oxygen atoms from the samples surface to the interior of Si substrate. The yttrium RBS signal undergoes a decreasing in height as the temperature of annealing increases. The reduction in the Y signal means that yttrium was reacted with Si element.

Typical micrographic images obtained by scanning electron microscopy are represented on the Figs. 3(a-b). The surface is dotted with small whitish grains. This contrast most probably correspond to a segregation of yttrium and / or silicon atoms on the surface under the effect of ion implantation. The surface morphology shows the formation of grains, indicating the formation of crystallites whose point analysis by EDX gives an estimate of the atomic percent on these sites which is: Si = 64.081% at. and Y = 35.919% at. For the sample annealed at 600 °C, still shows the approximately uniform gray appearance with the presence of the grains. Most probably, these grains correspond to yttrium silicides ($YSi_{1.7}$, YSi_2). The EDX analysis shows that the surface is composed of 67.225% at. Si and 32.775 at. Y. This structure, corresponding

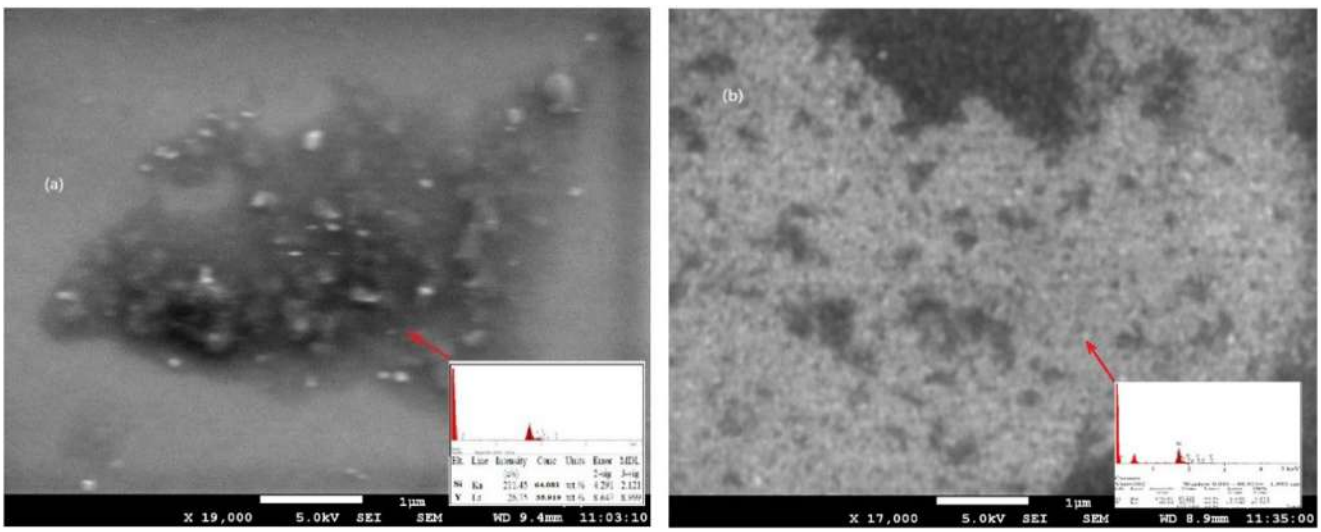


Fig. 3 SEM micrographs of the samples: (**a**) as-implanted at RT, (**b**) annealed at 600 °C for 1 hour

to YSi_{2-x} silicide, correlates very well with the XRD and RBS analysis.

4 Conclusion

Ion beam synthesis of yttrium silicides onto Si(111) substrate has been successfully realized. The study of the samples carried out using RBS, XRD and SEM-EDS techniques has shown that nanometric buried layers of YSi_{2-x} yttrium silicide were grown epitaxially onto Si(111) and has no revealed any change in the nature of the formed phases after thermal annealing performed during one hour at different temperatures (600–1000 °C). The SEM-EDX analysis has confirmed the formation of crystallites of yttrium silicides phases onto the Si substrate surface.

Acknowledgements We acknowledge the technical assistance of the IBC team at Helmholtz-Zentrum, (Dresden) for IBS and RBS measurements.

References

1 Knapp JA, Picraux ST (1986) Appl Phys Lett 48:466
2 Rogero C, de Andres PL, Martin-Gago JA (2005) Phys Rev B 71: 165306
3 Ayache R (2019) Int J Thin Film Sci Tec 8(2):37
4 Sedrati C, Bouabellou A, Derafa A, Boudissa M, Benazouz C, Hamoudi A (2015) Vacuum 117:4
5 Arnaud d'Avitaya F, Perio A, Oberlin JC, Compidelli Y, Chroboczek JA (1989) Appl Phys Lett 54:2198
6 Duboz JY, Bodoz PA, Perio A, Oberlin JC, Arnaud D'Avitaya F, Campidelli Y, Chrobeczek JA (1989) Appl Surf Sci 38:171
7 Isogai T, Tanaka H, Goto T, Teramoto A, Sugawa S, Ohmi T (2008) Jpn J Appl Phys 47(4):3138
8 Sagnes I, Campidelli V, Vincent G, Badoz PA (1993) Mater Sci Eng B 21:312
9 S, Chandola, E Speiser, N, Esser, S, Appelfeller, M, Franz, M, Dähne (2017) Appl Surf Sci 399:684
10 Geenen FA, Knaepen W, Demeulemeester J, De Keyser K, Jordan-Sweet JL, Lavoie C (2014) J Alloy Compd 611:,149
11 Vlachos D, Kamaratos M (2019) Thin Solid Films 673:104
12 Ayache R, Bouabellou A, Eichhorn F, Richter E, Mücklich. A (2007) Mater Sci Eng C 27:1479–1481
13 Doolittle LR (1985) Nucl Instr Meth B 9:344

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Elaboration and characterization of silicides of rares earths and transition metals

Abstract

The present work deals with the elaboration and characterization of nanometric thin layers of binary and ternary transition metals and rare earth silicides. The binary system samples were obtained by implantation of yttrium ions at room temperature (RT), with a dose of 2x 10 $^{17}Y^{+}$ / cm^2 and an energy equal to 195keV in a P-type Si (111) substrate , followed by thermal annealing at 600 ° C, 800 ° C and 1000 ° C for 1 hour. Ternary silicide layers Ni/Y/Si constituting the second series of samples, were formed by ion implantation at room temperature of yttrium ions into a Si(1 11) substrate with a dose of 8 x 10^{16} Y^{+}/cm^2 and an energy equal to 200 keV, followed by deposition the thin films of nickel at room temperature by magnetron sputtering. Then, these samples annealed under vacuum at temperatures varied between 150-400 °C for 1h. X- ray diffraction (XRD), Rutherford backscattering spectroscopy (RBS), Raman Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM) and the Atomic Force Microscopy (AFM) are the experimental techniques employed for samples characterization. For the Y/Si system the results show that the yttrium silicide layers YSi_{2-x} form and grown on the Si in a polycrystalline structure independently of the annealing temperature. All samples show qualitatively very similar intensity distributions. For the Ni/Y/Si(111) system, the study highlighted the formation of several binary and ternary silicides reflecting the reaction in the solid state at the interface of the Ni/Y/Si system.

Key Words : Rare earth, yttrium silicide, interface, IBS, XRD, RBS, SEM, AFM.

تحضير و دراسة خصائص السيليسيورات الترابية النادرة و للمعادن الانتقالية

ملخص

موضوع هذه الرسالة يتناول تحضير و دراسة الطبقات النانومترية الرقيقة للسيليسيورات الثنائية و الثلاثية للمعادن الانتقالية و الترابية النادرة. حيث تم الحصول على عينات النظام الثنائي بواسطة الغرس الايوني لايونات الإيتريوم في درجات حرارة الغرفة (RT) بجرعة $x2 10^{17} Y^{+}/cm^{2}$ و طاقة تساوي 195keV في مساند من السيليكون ذات الاتجاه (111) من النوعp, متبوعة بالمعالجة الحرارية عند درجات حرارة 600°C ،800°C و1000°C لمدة 1 ساعة.

تشكلت طبقات السيليسيورات الثلاثية Ni / Y / Si التي تشكل السلسلة الثانية من العينات ، عن طريق غرس أيونات الإيتريوم في ركيزة Si (111) بجرعة $8x10^{16} Y^{+}/cm^{2}$ عند الحرارة المخبرية وبطاقة مساوية إلى 200 كيلو فولت ، يتبعه ترسب طبقة من النيكل عن طريق الرش المغناطيسي في درجة حرارة الغرفة. بعد ذلك ، خضعت هذه العينات للمعالجة الحرارية عند درجات حرارة تتراوح بين150 °C و 400°C لمدة ساعة واحدة.

انعراج الأشعة السينية (XRD) و مطيافية التشتت الخلفي لروثرفورد (RBS) ، مطيافية Raman و المجهرالالكتروني الماسح (MEB) ومجهر القوة الذرية (AFM) هي التقنيات المستخدمة لدراسة خصائص العينات. بالنسبة للنظام Y/Si(111) أوضحت النتائج أن طبقات سيليسيورات الإيتريوم YSi_{2-x} تتشكل وتنمو على مساند السيليكون في بنية متعددة البلورات بشكل مستقل عن درجة الحرارة. بالنسبة لنظام Ni / Y / Si (111) ، سلطت الدراسة الضوء على تكوين العديد من السيليسيورات الثنائية والثلاثية التي تعكس التفاعل في الحالة الصلبة عند واجهة نظام Ni / Y / Si.

كلمات مفتاحية: العناصر الترابية النادرة، سلسيورات الإيتريوم ، الفاصل البيني، الغرس الأيوني ,DRX AFM, MEB, RBS

Résumé

Ce travail de thèse a porté sur l'élaboration et l'étude de couches minces nanométriques de siliciures binaires et ternaires de terre rares et de métaux de transition. Les échantillons de la série du système binaire Y/Si ont été obtenus par implantation d'ions d'yttrium à la température ambiante (RT), avec une dose de $2x10^{17} Y^+/cm^2$ et une énergie égale à 195 keV dans un substrat Si(111) de type P, suivie d'un recuit thermique sous atmosphère d'azote à des températures de 600, 800 et 1000°C pendant 1 heure. Les couches de siliciures ternaires Ni/Y/Si, constituant la deuxième série d'échantillons, ont été formées par implantation ionique à température ambiante d'ions yttrium dans un substrat Si(111) avec une dose de 8×10^{16} Y^+/cm^2 et une énergie égale à 200 keV, suivie d'un dépôt d'une couche de nickel par pulvérisation cathodique à température ambiante. Ensuite, ces échantillons ont subi des recuits thermiques sous vide à des températures variant entre 150 et 400°C pendant 1 heure.

La diffraction des rayons X, la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS), la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM) sont les techniques utilisées pour la caractérisation des échantillons. Pour le système Y/Si(111), les résultats montrent que des couches de siliciure d'yttrium YSi_{2-x} se forment et croissent sur le substrat Si dans une structure polycristalline indépendamment de la température de recuit. Pour le système Ni/Y/Si(111), l'étude a mis en évidence la formation de plusieurs siliciures binaires et ternaires traduisant la réaction à l'état solide à l'interface du système Ni/Y/Si.

Mots clés : Terre Rare, siliciures d'yttrium, interface, implantation ionique, DRX, RBS, MEB, AFM.