

A cœur vaillant rien d'impossible A consc<mark>ience tr</mark>anquille tout est accessible

Quand il y a la soif d'apprendre Tout vient à point à qui sait attendre

Quand il y a le souci de réaliser un dessein Tout devient facile pour arriver à nos fins

Malgré les obstacles qui s'opposent En dépit des difficultés qui s'interposent

Les études sont avant tout Notre unique et seul atout

Ils <mark>repr</mark>ésentent la lumière de <mark>notre existence</mark> L'étoile brillante de notre réjouissance

Comme un vol de gerfauts hors du charnier natal Nous partons ivres d'un rêve héroïque et brutal

Espérant des lendemains épiques Un avenir glorieux et magique

Souhaitant que le fruit de nos efforts fournis Jour et nuit, nou<mark>s mè</mark>nera vers le bonheur fleuri

Aujourd'hui, ici rassemblés auprès des jurys, Nous prions dieu que cette soutenance Fera signe de persévérance Et que nous serions enchantés Par notre travail honoré

Je dédie cette thèse à ... 🗷



A MA TRES CHERE MERE SORAYA

Affable, honorable, aimable: Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.

Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte.

Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études.

Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour.

Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur



À MON TRES CHER PERE RACHID

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement, le respect que j'ai toujours eu pour vous et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.

Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être.

Ce travail est le fruit de te<mark>s sacrifices que tu as co</mark>nsentis pour mon éducation et ma formation.

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.

Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de votre innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitterai jamais assez.

Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et <mark>longue vie</mark> et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive.





A MA TRES CHERE FEMME ABIR

Quand je t'ai connu, j'ai trouvé la femme de ma vie, mon âme sœur et la lumière de mon chemin.

Ma vie à tes cotés est remplie de belles surprises.

Tes sacrifices, ton soutien moral, ta gentillesse sans égal, ton profond attachement m'ont permis de réussir mes

études.

Sans ton aide, tes conseils et tes encouragements ce travail n'aurait vu le jour.

Que dieu réunisse nos chemins pour un long commun serein et que ce travail soit témoignage de ma reconnaissance et de mon amour sincère et fidèle.





Qui m'a accompagné par ses prières, sa douceur,

Puisse Dieu lui prêter longue vie

et beaucoup de santé et de bonheur dans les

deux vies.

A LA MEMOIRE DE MES GRAND-PERES ET MA GRANDE MERE

J'aurais tant aimé que vous soyez présents.

Que Dieu ait vos âmes dans son vaste paradis



Remerciements

Ce fut pour moi une grande chance de pouvoir préparer cette thèse au Laboratoire Couches Minces et Interfaces de l'Université Frères Mentouri 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 terminer ce travail.

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

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur S. Chekroud, professeur à l'Université Frères Mentouri Constantine de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Je remercie messieurs M. Boudissa et N. Benouattas, professeurs à l'Université de Sétif 1, de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'examiner mon travail.

Merci une autre fois au professeur M. Boudissa et à toute son équipe au sein du Laboratoire « Elaboration de Nouveaux Matériaux et leurs Caractérisations » (ENMC) pour m'avoir préparé les échantillons par la méthode de l'évaporation thermique.

Mes Sincères remerciements vont à Messieurs C. Benazzouz et A. Hammoudi du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) pour les analyses RBS.

Je tiens aussi à remercier les équipes des deux Laboratoires « Microstructure et défauts dans les matériaux » et « Thermodynamique et Traitement des surfaces des Matériaux » de l'Université Frères Mentouri Constantine pour respectivement les caractérisations par DRX en incidence rasante et par microscopie à force atomique.

J'exprime mes remerciements à Monsieur A. Kabir et à toute l'équipe du Laboratoire L.R.P.C.S.I de l'Université de Skikda pour les mesures électriques par la méthode des quatre pointes.

Enfin, Je remercie mes collègues F. Kermiche, A. Taabouche, S. Harouni, Y. Bouachiba, D. Guitoume, F. Ynineb, D. Daoudi, A. Mouatsi, C. Chettah, H. Filali et F.Z. Belounis qui ont partagé avec moi tant de moments, heureux ou ardus, et qui m'ont aidé et soutenu tout au long de ce travail.

Table des matières

Introduction générale					
laa i aa i ilaa i aa i da	Chapitre I : Généralités				
I. (Couches minces et siliciures				
1.	Concepts Généraux	4			
2.	Formation des couches minces	6			
3.	application des siliciures dans la microélectronique	7			
II.	Formation des phases siliciures par diffusion réactive	10			
1.	Equation de diffusion	10			
2.	Mécanismes de diffusion	11			
3.	Formation des phases	15			
•	a. Cas d'une seule phase	15			
i	i. La germination	16			
i	ii. Croissance linéaire- parabolique	20			
1	b. Cas de deux phases	22			
i	i. Croissance simultanée des phases	22			
i	ii. Formation séquentielle des phases.	23			
III.	Texture des couches minces	25			
1.	Différents types de texture	25			
:	a. Texture aléatoire (Random texture)	25			
1	b. Texture de fibre (Fiber Texture)	25			
(c. Epitaxie	25			
(d. Axiotaxie	26			
2.	Origine de la texture	27			
:	a. Cohérence géométrique dans les réseaux cristallins	28			
IV.	Siliciures binaires de Co et de Ni	30			
a.	Siliciures de cobalt	30			
i	i. Croissance des siliciures de cobalt limitée par la diffusion	33			
i	ii. Croissance des siliciures de cobalt limitée par la germination	34			
b.	Siliciures de nickel	35			
_	i. Croissance des siliciures de nickel limitée par la germination (cas de NiSi.)	de la phase			

ii. Croissance des siliciures de nickel contrôlée par la diffusion	39
V. Siliciures ternaires	40
1. Généralité	40
2. Siliciures ternaires de Co-Ni	
Chapitre II : Téchniques expérimentale	
Elaboration des échantillons	
1. Principe de l'évaporation thermique.	44
2. Procédés d'élaboration des films minces de siliciures de nickel et d 45	de cobalt.
a. Nettoyage des substrats	45
b. Déposition de couches minces de cobalt /nickel sur du silicium	46
3. Traitements thermiques.	47
II. Techniques de caractérisation	48
1. La diffraction des rayons X.	48
a. Principe de la diffraction.	48
b. Technique de mesure	49
c. Diffraction en incidence rasante (GIXRD)	50
d. Identification des phases.	51
e. Conditions expérimentales	52
2. Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS).	52
a. Principe de la technique	52
b. Concepts de base	53
i. Facteur cinématique	54
ii. Section efficace de diffusion.	55
iii. Pouvoir d'arrêt	57
iv. Perte d'énergie.	57
v. Straggling.	58
c. Dispositif expérimental associé à la RBS	58
d. Mesure de l'épaisseur des couches minces	60
e. Programme RUMP (Rutherford Universal Manipulation Program)	61
3. Spectroscopie Raman.	63
a. Introduction	
b. Principe général	63

C	. Applications.	65
d	L. Exemples d'applications :	66
e	. Appareillage.	66
i	source laser :	67
i	i. Microscope.	67
i	ii. Filtre de réjection.	67
i	v. Monochromateur.	67
V	. Détecteur.	68
f	. Imagerie Raman et profil	68
i	Imagerie Raman.	68
i	i. Profil	69
4.	Mesure de résistivité par la méthode des quatre pointes.	
a	. Principe de la méthode	69
b	1	
5.	Microscopie à force atomique (AFM).	
6.	Conclusion.	
	Chapitre III : Résultats et discussion	
I. I	Echantillons Co/Ni/Si recuits à différentes températures	
1.	Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	74
2.	Analyse par RBS.	80
3.	Analyse par spectroscopie Raman	92
4.	Mesure électrique par la technique des quatre pointes	94
II.	Echantillons Ni/Co/Si recuits à différentes températures	95
1.	Analyse par diffraction des rayons X	95
2.	Analyse par RBS	101
3.	Analyse par spectroscopie Raman.	111
4.	Mesure électrique par la technique des quatre pointes	112
5.	Analyse par microscopie à force atomique (AFM).	113
Conc	lusion générale	116
Anne	xe	120
Réféi	ences	131
	s des Publications et des Communication	
	o west assignations of west committeementallications	

Introduction générale

Les composés intermétalliques constituent une classe très vaste d'alliages, parmi lesquels il y a les siliciures de différents métaux qui présentent un grand intérêt pour les applications microélectroniques; en particulier leur adaptation pour les contacts ohmiques et la barrière de Schottky. Actuellement, plusieurs siliciures sont en compétition pour l'application du procédé d'auto alignement de siliciuration pour les composants de dimensions inférieures à 0,1 µm.

En raison de leurs vastes utilisations dans les dispositifs électroniques et l'optoélectronique, les siliciures des métaux de transition ont été largement étudiés. En effet, leurs propriétés électriques sont exploitées pour réaliser les contacts ohmiques et les interconnexions, car leur faible résistivité est nécessaire pour véhiculer rapidement les informations. De plus, ces siliciures présentent certains avantages comme la large possibilité de miniaturisation et la grande stabilité thermique. Les siliciures entrent dans la fabrication de nombreux composants et notamment dans les transistors CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) qui sont des éléments de base dans les circuits logiques. Initialement, les siliciures étaient utilisés dans les transistors pour abaisser la résistance carrée du silicium fortement dopé. En plus de leur stabilité thermique, ils se passivent très facilement dans l'atmosphère d'oxygène.

Le siliciure de titane TiSi₂ a été le premier siliciure utilisé dans ces applications. Mais avec la réduction de la taille des composants, ce siliciure atteint sa limite de fiabilité, ce qui impose l'intégration de nouveaux composés. Les siliciures de cobalt (CoSi₂) et de nickel (NiSi) sont choisis pour remplacer TiSi₂. Ce choix est justifié par ses propriétés électriques intéressantes ainsi que ses caractéristiques thermocinétiques et métallurgiques (stabilité thermique, espèce mobile). L'utilisation des siliciures de cobalt et de nickel dans l'industrie microélectronique est à l'origine de l'intérêt portés sur les aspects physiques de la formation de ces composés et leurs propriétés fondamentales.

En plus de leur intérêt technologique, les siliciures de nickel et de cobalt sont des siliciures de référence pour la physique dans le domaine de la formation des phases des couches minces et de l'épitaxie. Par exemple, pendant les premières étapes de la croissance des siliciures de nickel en couches minces, une seule phase de

siliciure est présente au lieu des multiples phases que l'on trouve dans les couples de diffusion massifs. En outre, l'étude de la formation des phases de siliciure de nickel a contribué de manière significative à la compréhension de ce phénomène. En plus, la transition de la phase NiSi vers la phase NiSi $_2$ est contrôlé par la germination, tandis que la transition $CoSi \rightarrow CoSi_2$ est contrôlée à la fois par la germination et la diffusion des atomes de Co. C'est pourquoi, les études sur ces deux transitions peuvent aider à mieux comprendre les phénomènes de la germination et de la diffusion durant la croissance des couches minces des siliciures des métaux de transition.

D'autre part, les phases CoSi₂ et NiSi₂ sont de très bons exemples que l'on considère pour étudier le phénomène de l'épitaxie. Les films épitaxiés ont une interface très lisse, qui peut jouer un rôle déterminant dans le cas de la barrière de Schottky. En outre, de tels films de siliciure lisses et homogènes pourraient devenir importants pour la mise en application pratique des films très minces dans la nano- et la micro-électronique.

Récemment, un grand intérêt est accordé aux siliciures ternaires $(Co_xNi_{1-x})Si_2$ pour exploiter en même temps les propriétés des siliciures de nickel NiSi et de cobalt $CoSi_2$. Ce composé ternaire $(Co_xNi_{1-x})Si_2$ est bon conducteur électrique avec une résistivité de 16– $20~\mu\Omega$ cm, il se forme et croît à une température plus basse que celle de $CoSi_2$, et il a une stabilité thermique plus haute que celle de NiSi. En plus de ces avantages, ce siliciure ternaire $(Co_xNi_{1-x})Si_2$ favorise la sauvegarde de la structure cristallographique de $CoSi_2$ avec pratiquement le même paramètre de réseau.

L'objectif de cette thèse est d'améliorer notre compréhension sur les conditions de formation des siliciures ternaires à partir d'un système de films bimétallique Co/Ni et Ni/Co déposés sur un substrat en silicium monocristallin d'orientation (100).

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

Le premier chapitre est consacré aux 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 de nickel et de cobalt les problématiques rencontrées pour cette nouvelle génération de siliciures. Un aperçu bibliographique

sur le système Ni/Si et Co/Si porte sur la cinétique de changement de phases et sur les différentes propriétés structurales de leurs siliciures.

Le deuxième chapitre est consacré aux procédures expérimentales d'élaboration et de caractérisation des échantillons. Les différentes méthodes de caractérisation utilisées, principalement la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie d'ions rétrodiffusés de Rutherford (RBS), la spectroscopie Raman, les mesures électriques par la méthode des quatre pointes et la microscopie à force atomique (AFM) sont y décrites.

Le troisième et dernier chapitre est consacré aux résultats expérimentaux, obtenus à l'aide des différentes techniques relatives à la formation et croissance de siliciures de cobalt et de nickel en fonction des températures de recuit.

Chapitre I **Généralités**

L'objectif de ce chapitre est, tout d'abord, de situer le sujet de cette thèse dans le contexte technologique actuel de la microélectronique. Il est ensuite destiné à rappeler les aspects fondamentaux nécessaires à la compréhension des résultats obtenus et à rassembler les aspects bibliographiques sur les différents systèmes étudiés.

Dans la première partie de ce chapitre, une introduction générale sur les siliciures et ses applications dans le domaine de la microélectronique seront présentés. La deuxième partie consiste à illustrer les méthodes de la formation et de la croissance des phases siliciures lors de réactions à l'état solide. L'accent sera mis sur le phénomène de la diffusion atomique dans les processus de la croissance qui a une importance majeure dans le développement de ce travail. La troisième partie est consacrée à la structure des couches minces et aux principales caractéristiques physiques de siliciures.

I. Couches minces et siliciures

1. Concepts Généraux

La croissance des siliciures 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_xSi_y [1] (figure I.1.).

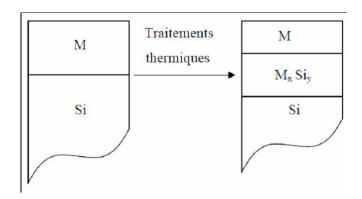


Figure I.1. Formation des siliciures.

Le tableau I.1 donne un aperçu de la grande quantité de siliciures qui peuvent se former. Les phases $M_x \mathrm{Si}_y$ obtenues présentent une grande variété de propriétés électriques, magnétiques, optiques et structurales. La possibilité de former ces composés sur un substrat de silicium a largement abouti à la mise en œuvre des

applications pratiques des siliciures, notamment dans la technologie ULSI (ultra large scale integrated circuits) [2].

Tableau I.1. Principaux siliciures pouvant être formés à partir des éléments du tableau périodique [3].

IA H4Si	IIIA											IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII
Li22Si5 J15Si4 J21Si8 J2Si												B6Si B4Si B3Si	Csi	N4Si3	Osi O2Si	F4Si	
NaSi NaSi2	Mg2Si	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA		VIIIA		IB	IIB	AlSi	Si	PSi PSi2	S2Si Ssi	Cl4Si	
KSi KSi6	Ca2Si CaSi CaSi2	Sc5Si3 ScSi Sc2Si3 Sc3Si5	TisSi3 TisSi4 TiSi TiSi2 (C49) TiSi2 (C54)	V3Si V5Si3 V6Si5 VSi2	CraSi CrsSia CrSi CrSi2	Mn6Si Mn9Si2 Mn3Si Mn5Si2 MnSi Mn15Si26 Mn27Si47 Mn11Si19	Fe3Si Fe2Si Fe5Si3 FeSi FeSi2	Co3Si Co2Si CoSi CoSi2	Ni3Si Ni31Si12 Ni2Si Ni3Si2 NiSi NiSi2	Cu5Si Cu15Si4 Cu3Si				As2Si AsSi	SeSi SeZSi	Br4Si	
Rb2Si RbSi RbSi6 RbSi8	SrSi SrSi2	Y ₅ Si ₄ Y ₅ Si ₃ YSi Y3Si ₅	ZrgSi ZrgSi3 ZrgSi2 ZrgSi ZrSi ZrSi2	Nb3Si Nb5Si3 NbSi2	Mo ₃ Si Mo ₅ Si ₃ MoSi ₂	Tc4Si Tc5Si3 TcSi TcSi2	Ru ₂ Si Ru ₅ Si ₃ Ru ₄ Si ₃ Ru ₅ i Ru ₂ Si ₃	Rh ₂ Si Rh ₅ Si ₃ Rh ₂ OSi ₁ 3 Rh ₃ Si ₄ Rh ₄ Si ₅ Rh ₃ Si ₄	PdsSi PdgSi2 Pd4Si Pd3Si Pd2Si PdSi Pd4Si20						Te ₃ Si ₂ Te ₂ Si TeSi	l4Si	
OsSi OsSi3	BaSi BaSi2	LaSSi3 LaSSi2 La3Si2 (*) LaSi LaSi2	Hf2Si Hf8Si2 Hf8Si3 Hf3Si2 Hf8Si4 HfSi HfSi2	Ta3Si Ta2Si Ta5Si3 TaSi2	W5Si3 WSi2	ResSi3 ReSi ReSi2	OsSi Os2Si3 OsSi1,8 OsSi2	Ir3Si Ir2Si Ir4Si5 Ir3Si4 IrSi1,75 IrSi3	Pt3Si Pt12Si5 Pt2Si Pt6Si5 PtSi								
		(**)		Ē			•			0.	- A	-		*		**	
Métaux de transition Terres rares (**)				Ce3Si2 Ce5Si3 CeSi CeSi2	PraSiz PrSia PrSi PrSiz	Nd5Si3 NdSi NdSi2		Sm5Si3 SmSi SmSi2	EuSi EuSi2	Gd5Si3 GdSi GdSi2	Tb5Si3 TbSi TbSi2	DysSi3 DySi DySi2	Ho5Si3 HoSi HoSi2	ErsSi3 ErSi ErSi2	Tm5Si3 TmSi TmSi2	Yb5Si3 YbSi YbSi2	Lu5Si3 LuSi LuSi2
			5000	Th3Si2 ThSi Th3Si5 ThSi2		U3Si2 Usi U2Si3 USi2 USi3	NpSi3 NpSi2	PusSi3 PusSi2 Pu ₂ Si3 PuSi PuSi2	AmSi AmSi2	CmSi Cm2Si3 CmSi2							

Les siliciures des métaux sont les plus utilisé dans ce domaine et leurs propriétés ont été brièvement rappelées dans la référence [4]. 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 [2].

2. Formation des couches minces

Les couches minces des siliciures des métaux sont généralement formées en amenant un métal en contact avec un substrat de silicium et par l'apport d'énergie nécessaire on forme la phase de siliciures. A cet effet, des couches métalliques sont déposés sur un substrat Si ou y implanter directement dans Si. Ce dernier procédé donne naissance à 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 l'échauffement du substrat lui-même. La figure I.2 résume les différentes méthodes utilisées pour former une couche mince d'une phase de siliciure.

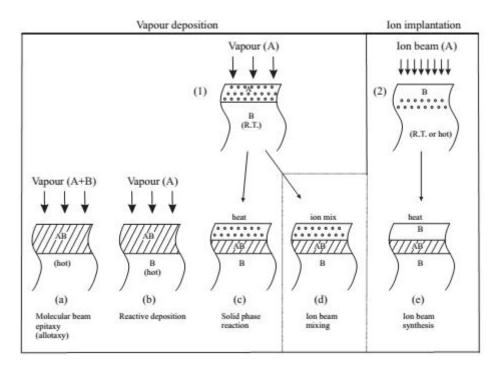


Figure I.2. Différentes techniques de préparation des couches minces [5]

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) (Fig. I.1 (a)), les deux éléments sont évaporés et se condensent sur le substrat. La stœchiométrie du composé formé est contrôlé 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 est obtenue par la déposition 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 CoSi₂ directement sur un substrat de silicium en limitant l'apport en quantité des atomes Co sur le substrat Si [6,7].

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. Sinon, la mobilité des éléments A et B peut être induite par le bombardement ionique de la couches, 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 maximal 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)).

3. application des siliciures dans la microélectronique [8]

Les siliciures sont largement utilisés depuis plusieurs années en microélectronique. En effet, leurs propriétés électriques sont exploitées pour réaliser les contacts ohmiques et les interconnexions, car leur faible résistivité permet de véhiculer rapidement les informations. De plus, les siliciures présentent l'avantage d'avoir une haute stabilité thermique et une grande possibilité de miniaturisation. Les siliciures entrent dans la fabrication de nombreux composants dont les transistors CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) qui sont des éléments de base des circuits logiques. Initialement, les siliciures étaient utilisés dans les transistors

pour abaisser la résistance carré du silicium fortement dopé. En plus de leur stabilité thermique, ils se passivent très bien dans l'oxygène de l'atmosphère.

Le procédé d'auto-alignement « Salicide » (Self-aligned Silicide) a relancé l'intérêt pour ces composés car il permet de former le siliciure sélectivement sans passer par l'utilisation d'un masque qui est une étape assez longue [9]. La figure I.3 illustre les quatre étapes principales du procédé « Salicide » que l'on peut décrire ainsi :

Etape 1: Nettoyage par voie chimique du silicium à la surface du dispositif.

Etape 2 : Dépôt d'une couche de métal sur toute la surface de la plaquette de silicium.

Etape 3: Recuit thermique rapide permettant la formation du siliciure par réaction à l'état solide entre le métal et le silicium. Seul le métal en contact avec le silicium réagit, celui en contact avec l'oxyde ne réagit pas.

Etape 4 : Attaque sélective par acide permettant le retrait du métal qui n'a pas réagi car la solution choisie est très réactive avec le métal mais elle l'est très peu avec le siliciure et l'oxyde de silicium.

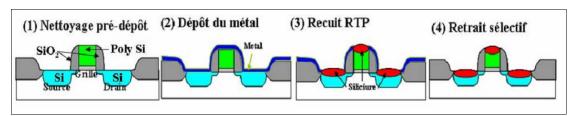


Figure I.3. Etapes du procédé Salicide permettant la fabrication des contacts au niveau de la source, du drain et de la grille d'un transistor CMOS [8].

Une partie du silicium dopé au niveau des zones actives est consommée lors de la métallisation, mais il reste suffisamment de silicium dopé pour que le transistor fonctionne correctement. Il est clair que la maîtrise du procédé « Salicide » nécessite une bonne connaissance des interactions entre le métal et le silicium et de la redistribution des dopants dans les siliciures et le silicium.

Pour les applications en microélectronique, il est très important que les siliciures ne réagissent pas avec SiO₂ pour l'utiliser dans des procédés d'auto-alignement. Mais parmi les candidats susceptibles de servir dans les applications ULSI (Ultra-Large Scale Integration), seuls quelques siliciures possèdent à la fois de bonnes propriétés électriques, mécaniques, thermodynamiques et de stabilité thermique. De nos jours, les siliciures les plus adaptés pour ce type de procédé sont WSi₂, PtSi, TiSi₂, CoSi₂, NiSi.

Du fait de l'évolution technologique en microélectronique (loi de Moore), la miniaturisation des composés devient de plus en plus inéluctable. Aujourd'hui, l'industrie microélectronique utilise principalement TiSi₂ et CoSi₂. Cependant, la réduction des dimensions des composants impose l'intégration de nouveaux composés tels que NiSi, car les siliciures de titane et de cobalt atteignent leurs limites en terme de fiabilité [10]. En effet, le monosiliciure de nickel, même s'il possède presque les mêmes caractéristiques de résistivité électrique que le disiliciure de cobalt, présente de nombreux autres avantages [11]:

- ❖ une résistivité quasi équivalente à celle de CoSi₂ tout en consommant 35% de silicium en moins, ce qui est très prometteur pour les applications de type SOI (Silicon On Insulator).
- son utilisation en couches plus fines générant moins de contraintes de croissance.
- ❖ les formations de Ni₂Si et surtout de NiSi sont contrôlées par la diffusion de Ni qui est l'espèce diffusante majoritairement. Ceci limite le problème de partage « bridging » entre la source (ou le drain) et la grille.
- ❖ le germanium retarde la formation de CoSi₂, et il est possible de former la phase NiSi sur un substrat SiGe.

Malgré ces avantages, NiSi présente tout de même quelques inconvénients : à haute température, celui-ci a tendance à s'agglomérer et, dès 700°C et en présence de Si, il se transforme en NiSi₂ (phase plus résistive). La diffusion de Ni est rapide dans Si. La miniaturisation toujours plus poussée et l'amélioration des performances des circuits intégrés requièrent des études avancées aussi bien sur les propriétés de base des matériaux utilisés pour la métallisation que sur la caractérisation morphologique ou structurale très fine (dorénavant à l'échelle nanométrique [11]). Pour résoudre les difficultés rencontrées, il est nécessaire de relier les propriétés d'usage des films à leurs caractéristiques microstructurales ainsi qu'aux conditions d'élaboration propres au procédé utilisé en tenant compte des contraintes qui peuvent apparaître en cours de synthèse. La siliciuration est un phénomène complexe. En effet, la croissance (ou la consommation) des phases est couplée et elle dépend du bilan de matières aux interfaces qui dépend lui-même des flux de plusieurs espèces. Cette étape exige une bonne maîtrise de la formation des phases, de leurs cinétiques de croissance et des

phénomènes mis en jeu. Elle constitue une réponse globale et prévisionnelle à la réalisation des transistors avec un nouveau matériau.

A l'avenir, les études seront clairement focalisées sur la compréhension à une échelle nanométrique ou atomique des problèmes posés par l'intégration des circuits futurs : analyse de la formation des siliciures en termes de germination et croissance, analyse de la structure et de la microstructure des phases.

II. Formation des phases siliciures par diffusion réactive

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la théorie de la diffusion réactive dans le cas d'un film mince. Pour cela, nous commençons par le cas le plus simple relatif à la formation d'une phase et, ensuite, nous développons le cas de deux phases.

1. Equation de diffusion

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

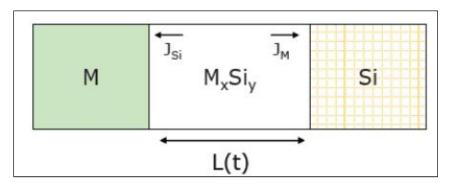


Figure I.4. Schéma de croissance de la phase M_xSi_y d'épaisseur L(t) par réaction à l'état solide entre le métal (M) et le silicium (Si).

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

$$J_M = -D_M \frac{dC}{dx} \dots (I.1)$$

où x étant la position (cm), J_M le flux d'atomes par unité de surface et de temps (at/cm².s), D_M le coefficient de diffusion (cm²/s) et $\partial C/\partial x$ le gradient de concentration, C est la concentration des atomes M dans la phase M_xSi_y .

En régime non permanent, il faut tenir compte, en plus de l'équation de Fick, de l'équation-bilan qui exprime la conservation de la matière diffusante :

$$\frac{\partial J_M}{\partial t} = -\frac{\partial C}{\partial t} \dots (I.2)$$

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

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_M \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \dots (I.3)$$

Du point de vu mathématique, la deuxième équation de Fick est une équation différentielle linéaire du second ordre. Pour la résoudre, il est nécessaire de définir les conditions initiales et les conditions aux limites [12].

Lorsque la diffusion s'effectue par un mécanisme unique sur un même domaine de température, le coefficient de diffusion D_M suit une loi d'Arrhenius [12] :

$$D_M = D_0 \exp(-\frac{Q}{RT}) \dots (I.4)$$

R est la constante des gaz parfaits. Les termes D_0 (terme pré-exponentiel) et Q (énergie d'activation) sont des caractéristiques du mécanisme de diffusion. En effet, le premier terme correspond à la somme de la variation d'entropie liée à la fois à la formation des défauts et à la migration des atomes. Q correspond à la somme de la barrière énergétique de migration de l'atome et de l'énergie de formation des défauts.

2. Mécanismes de diffusion

Les phénomènes de diffusion atomique ont été décrits dans de nombreux ouvrages [12,13]; et nous nous limitons donc à la présentation des principaux éléments uniquement.

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

température). Le taux des déplacements des particules est proportionnel à l'énergie d'activation E_D selon la relation :

Déplacement des particules \approx D exp(-E_D/KT)

K étant la constante de Boltzman. L'énergie E_D peut être considérée comme une barrière énergétique à la migration des atomes (Fig. I.5).

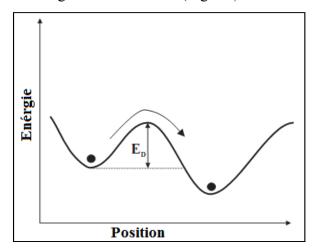


Figure I.5. Illustration du processus de diffusion à l'échelle microscopique.

La diffusion dans un réseau cristallin.

Les différentes possibilités des déplacements des atomes sont montrées dans la figure I.6 :

Dans le cas du mécanisme interstitiel (Fig. I.6 (a)), l'atome A migre dans le réseau (constitué par les atomes B) en sautant d'un site interstitiel à un autre. Ce mécanisme concerne principalement les éléments de petite taille qui se dissolvent en position interstitielle (H, C, N pour les métaux). Ce mécanisme de diffusion permet un déplacement très rapide des atomes puisqu'il n'est pas limité par un nombre de défauts utilisables.

Il existe le cas de diffusion par un échange simultané entre trois atomes voisins (proche en proche) ou plus (Fig. I.6 (b). Il est clair que, pour ce processus, l'environnement local des atomes subira des changements considérables. Par conséquent, la probabilité pour que ce mécanisme se produise est plutôt faible parce qu'il exige une énergie d'activation très élevée.

Un autre mécanisme de la diffusion se fait par le déplacement des atomes à travers les sites interstitiel du réseau cristallin (Fig. I.6 (c)). Les atomes cessent de se mouvoir

dès qu'ils occupent des lacunes lors de leur mouvement. Ce processus de diffusion est défavorable car les atomes vont quitter des sites cristallins de faible énergie pour occuper des sites interstitiels généralement d'énergie plus élevée.

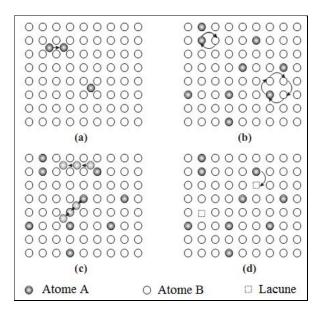


Figure I.6. Différents processus de diffusion [15].

Dans le cas du mécanisme lacunaire (Fig. I.6 (d)), il existe un certain nombre de sites non occupés par les atomes (appelés lacunes). Ces sites vacants vont permettre à l'atome migrant un déplacement plus au moins rapide selon la nature de l'atome et la concentration des lacunes. C'est le mécanisme le plus fréquent qui contrôle l'autodiffusion dans les métaux purs.

La diffusion à travers les joints de grains

Tous les processus décrits ci-dessus sont liés à la diffusion dans le réseau cristallin, où l'existence des lacunes est généralement indispensable pour la migration des atomes. En d'autres termes, un réarrangement local important est accompagné par le mouvement des atomes. Ces processus sont généralement caractérisés par une énergie d'activation plutôt élevé. L'énergie d'activation pour la diffusion à travers des défauts, comme les joints de grains, est beaucoup plus faible que celle de la diffusion en réseau. Cependant, la faible énergie d'activation pour la diffusion à travers les joints de grains ne rend pas nécessairement le chemin de diffusion le plus important. En effet, dans les systèmes massifs, la densité de joints de grains est faible et le transport de masse aura lieu majoritairement par des chemins de diffusion du réseau.

Les températures de croissance des films minces sont généralement faibles par rapport à leurs températures de fusion [16]. En outre, la densité de joints de grains dans les couches minces est considérablement plus grande que dans les échantillons massifs. Ces deux facteurs expliquent l'importance de la diffusion aux joints de grains lors de la croissance du film mince.

Pour comparer le coefficient de diffusion dans les joints de grains D_{gb} avec celui du réseau D_l , la largeur des joints de grains δ_{gb} doit être prise en compte. Habituellement, on prend δ_{gb} = 0.5 nm [14,17], qui est de l'ordre du paramètre de réseau, et donc une valeur raisonnable pour une largeur de joint de grain. Les coefficients de diffusion de joints de grains sont typiquement de quelques ordres de grandeur plus grands que ceux de diffusion en réseau. Cependant, le rapport dépend fortement de la température en raison de la différence dans l'énergie d'activation.

Cette énergie d'activation varie également entre les joints de grains. Ceci peut être déduit de la représentation schématique d'un joint de grain (Fig. I.7). Si la désorientation entre les grains voisins est prononcée, le nombre de dislocations dans la limite de grain sera plus grand. Il est donc prévu que même l'énergie d'activation pour la diffusion le long des joints de grains dépend de l'angle θ de désorientation des joints de grains . L'étude théorique menée par Smoluchowski [18] indique que l'énergie d'activation apparente de diffusion, c'est-à-dire l'énergie d'activation pour le flux à travers un joint de grain, dépend en fait de l'angle des joints de grains.

Le coefficient de diffusion effectif D_{eff} obtenue à partir de la vitesse de croissance d'un film mince contient à la fois les contributions de joint de grain et de la diffusion du réseau et est donnée par [19] :

$$D_{eff} = D_l + \frac{\delta}{2 a} D_{gb} \dots (I.5)$$

où « a » est la taille de grain.

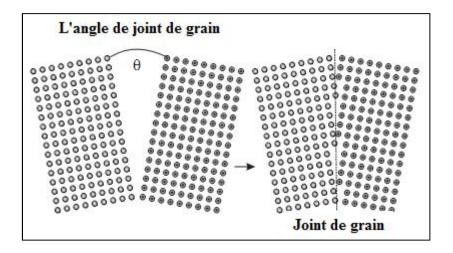


Figure I.7. A l'interface entre deux grains avec une désorientation, des dislocations seront présentes [2].

Le coefficient de diffusion aux joints de grains, δ_{gb} et le coefficient de diffusion du réseau D_l peuvent être déterminés expérimentalement à partir d'études basées sur le traceur isotopique [20,21], En outre, ces essais permettent de déterminer les espèces mobiles dominantes et le mécanisme de diffusion durant la croissance d'un film mince [22-24]. La diffusion de l'ensemble des éléments est prise en compte par le coefficient de diffusion de Darken, définie par la relation :

$$\widetilde{D} = C_{Si}D_M + C_MD_{Si}$$

Le coefficient de diffusion effective intégré peut être lié à la diffusion du métal et les atomes de Si dans le réseau et à travers les joints de grains et le réseau par l'équation suivante :

$$D_{eff} = \left(2D_{l}^{M} + D_{l}^{Si}\right) + \frac{\delta}{2\,a} \left(2D_{gb}^{M} + D_{gb}^{Si}\right)....(I.6)$$

3. Formation des phases

a. Cas d'une seule phase

Considérons le cas d'une couche mince métallique (M) sur un substrat de silicium (Si). Ce système est hors équilibre thermodynamique. Sous l'effet de l'application d'une température suffisante permettant aux éléments de diffuser, le système évolue vers une phase intermétallique M_xSi_y . La figure I.8 montre que la formation de cette phase permet de diminuer l'énergie libre du système. Le gain d'énergie libre (représenté par la ligne rouge dans la figure I.8), associé à la formation de cette phase, constitue le moteur de cette réaction (ou la force motrice).

La formation de la phase M_xSi_y nécessite deux étapes : a) la germination et b) la croissance. La croissance se fait généralement en deux étapes : la croissance latérale le long des interfaces jusqu'à l'obtention d'une couche homogène, puis la croissance perpendiculaire à la surface.

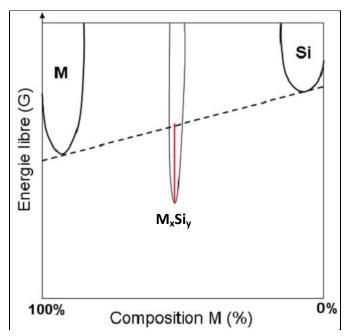


Figure I.8. Energie libre en fonction de la composition d'un composé intermétallique M_xSi_y.

i. La germination

En couches minces (épaisseur inférieure à 100 nm), les effets de germination deviennent prédominants pour la formation de certaines phases comme CoSi₂, NiSi₂ et TiSi₂ (C54) [25]. Dans la partie suivante, les mécanismes mis en jeu lors de la germination sont détaillés.

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

Il existe deux types de germination appelés germination homogène et germination hétérogène [26] :

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

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

- cas de la germination homogène

La création de germes d'une nouvelle phase α 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 considéré permet la formation de germes. Différentes énergies vont entrer en compétition dans la variation d'énergie libre totale :

- Gain en énergie libre volumique dû à la création d'un volume V de la phase α.
 Ce volume présente une énergie -VΔG_v où ΔG_v représente l'énergie libre par unité de volume.
- Présence d'une énergie de déformation : Il y a variation du volume spécifique.
 Il est donc nécessaire de tenir compte des contraintes exercées par la phase mère dans l'expression de la variation d'énergie libre accompagnant la formation de l'embryon. Cette énergie mécanique par unité de volume ΔGs accroît l'énergie critique de germination de + VΔGs.
- Création de nouvelles interfaces d'aire A se traduisant par une augmentation de l'énergie libre de $+A\gamma$ où γ est l'énergie interfaciale.

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

$$\Delta G = -V\Delta Gv + V\Delta Gs + A\gamma....(I.7)$$

A l'intérieur de la phase mère, il se forme un regroupement d'atomes appelé embryon ayant la structure de la phase α et que l'on estime sphérique si l'énergie interfaciale

 γ est isotrope. Dans ces conditions, la variation d'énergie libre qui accompagne la formation d'un embryon de rayon r s'écrit :

$$\Delta G = (4\pi r^3/3)(\Delta G_s - \Delta G_v) + 4\pi r^2 \gamma...$$
 (I.8)

Une représentation schématique de l'évolution de ΔG en fonction de r est donnée dans la figure I.9.

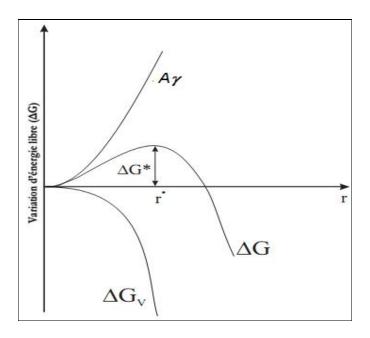


Figure I.9. Variation de l'énergie libre en fonction du rayon du germe dans le cas d'une germination homogène.

Pour un rayon critique r^* , la variation de l'énergie libre atteint une valeur maximale $\Delta G^*(r^*)$ telle que :

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 0 \text{, soit } r^* = 2\gamma/(\Delta G_v - \Delta G_s) \dots (I.9)$$

et
$$\Delta G^*(r^*) = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v - \Delta G_s)^2}$$
....(I.10)

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

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

Ces mécanismes de formation des germes permettent d'expliquer l'absence de formation de phases (dont la barrière d'énergie libre est plus ou moins importante) prévues dans le diagramme de phase du matériau [27].

- cas de la germination hétérogène

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

$$\Delta G_{het} = -V(\Delta G_v - \Delta G_s) + A\gamma - \Delta G_d....(I.11)$$

Porter et al. [28] montrent que l'énergie critique de germination hétérogène est plus faible que l'énergie critique de formation homogène.

$$\Delta G^*_{\text{h\'et\'erog\`ene}} < \Delta G^*_{\text{homog\`ene}}...$$
 (I.12)

Par exemple, aux joints de grains on peut montrer que l'énergie critique de germination est d'autant plus faible que l'énergie superficielle du joint est grande [13].

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

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

Les dislocations ne permettent pas de réduire l'énergie d'interface. Ceci signifie que la phase venant de germer, dont la croissance se fait le long des dislocations, requiert une forte similitude dans ses paramètres de maille avec le réseau du substrat afin qu'une interface de croissance du précipité se forme.

ii. Croissance linéaire- parabolique

La croissance « linéaire-parabolique » a été décrite pour la première fois par Evans [29] en 1924, puis observée par Deal et Groove [30] en 1965 dans le cas de l'oxydation du silicium. Elle combine les deux phénomènes qui régissent la croissance : la diffusion et la réaction à l'interface. Pour l'expliquer, considérons le couple de diffusion M (métal) déposé sur le substrat Si où l'application d'un recuit thermique conduit à la formation d'une phase M_xSi_y entre M et Si. Nous supposons que M est la seule espèce qui diffuse.

La variation du potentiel chimique de M (μ^M) dans les différentes phases est représentée dans la figure I.10.

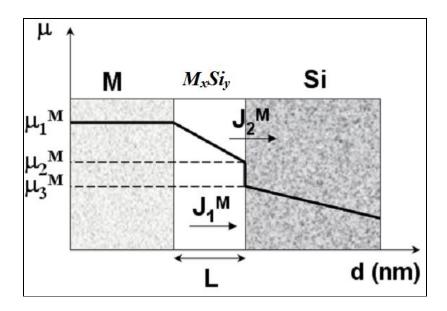


Figure I.10. Schématisation de la croissance de la phase M_xSi_y et de la variation du potentiel chimique de M en fonction de la distance (L).

Nous considérons que la croissance de la phase $M_x Si_y$ ne se fait que dans la direction normale à la surface. La figure montre la présence de deux flux, J_1^M et J_2^M , qui sont le flux des atomes M dans la phase $M_x Si_y$ et le flux des atomes M à l'interface $M_x Si_y/Si$ respectivement. Les expressions de ces deux flux s'établissent à partir de la relation de Nernst-Einstein de la manière suivante :

$$J_{1}^{M} = -C_{M} \frac{D_{M}}{K_{B}T} \frac{\partial \mu^{M}}{\partial d} = -C_{M} \frac{D_{M}}{K_{B}T} \frac{\mu_{2}^{M} - \mu_{1}^{M}}{L} ...$$
(I.13)

où C_M est la concentration en élément M, D_M est le coefficient de diffusion de M dans la phase M_xSi_y et L est l'épaisseur de la phase M_xSi_y . La variation du potentiel

chimique ($\Delta \mu^M$) représente la force motrice pour la diffusion, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour déplacer un atome M de l'interface M/M_xSi_y et le faire diffuser dans la phase M_xSi_y jusqu'à l'interface M_xSi_y/Si .

$$J_2^M = -C_M \nu_M \frac{\mu_2^M - \mu_1^M}{K_B T} \dots (I.14)$$

où v_M est la vitesse de réaction interfaciale.

En régime permanent, les deux flux J_1^M et J_2^M sont égaux. Ainsi, en égalisant les deux équations (I.13) et (I.14), on peut exprimer le potentiel chimique μ_2 en fonction des deux autres potentiels chimiques μ_1 et μ_3 .

$$\mu_2^M = \frac{\left(\nu_M L \mu_3^M + D_M \mu_1^M\right)}{D_M + \nu_M d}.$$
 (I.15)

En remplaçant cette expression de μ_2^M dans l'équation (I.13), on déduit l'expression du flux J_1^M en fonction de μ_1^M et μ_3^M :

$$J_1^M = -C_M \frac{D_M}{K_B T} \frac{v_M}{D_M + v_M L} \left(\mu_3^M - \mu_1^M \right). \tag{I.16}$$

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

$$J_{1}^{M} = \frac{1}{\Omega} \frac{dL}{dt} = -C_{M} \frac{D_{M}}{K_{B}T} \frac{V_{M}}{D_{M} + V_{M}L} \left(\mu_{3}^{M} - \mu_{1}^{M} \right). \tag{I.17}$$

où Ω est le volume atomique d'espèce mobile du composé formé M_xSi_v .

En intégrant l'équation (I.17), on peut en déduire la dépendance de l'épaisseur en fonction du temps:

$$\frac{L^2}{2} - \frac{D_M L}{v_M} = \frac{\Omega C_M D_M}{K_B T} \left(\mu_3^M - \mu_1^M \right) t \dots$$
 (I.18)

Lorsque l'épaisseur d est très faible (d<<1), L^2 est négligeable devant L et l'expression (I.18) devient :

$$L = -\frac{\Omega C_M v_M}{K_B T} \left(\mu_3^M - \mu_1^M \right) t = k_i t \dots$$
 (I.19)

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

Par contre, pour des grandes épaisseurs, L est négligeable devant L², dans ce cas l'expression de l'épaisseur devient:

$$L^{2} = -\frac{2\Omega C_{M} D_{M}}{K_{B} T} \left(\mu_{3}^{M} - \mu_{1}^{M}\right) t = k_{d} t \qquad (I.20)$$

où k_d est une constante de diffusion. Dans ce cas, la croissance est limitée par la diffusion.

Au début d'une réaction, l'épaisseur de la phase M_xSi_y est très faible et elle croît linéairement avec le temps, comme le montre l'équation I.19. Au fur et à mesure que l'épaisseur augmente, la distance que les atomes M ont à parcourir est de moins en moins négligeable. La croissance ne va plus être limitée par la réaction à l'interface mais par le nombre d'atomes qui atteignent cette interface. Dans ce cas, l'épaisseur de la phase M_xSi_y suit une loi en racine carrée du temps, comme le montre l'équation I.20. C'est ce qui justifie l'appellation de la croissance « linéaire-parabolique».

b. Cas de deux phases

Dans le cas de deux phases (M₂Si et MSi), la croissance peut être simultanée ou séquentielle. Nous allons décrire les deux types de croissance rencontrés pour un film mince (épaisseur inférieure à 100 nm) de métal.

i. Croissance simultanée des phases

La croissance simultanée des phases a été décrite par plusieurs auteurs dans la littérature [31]. Dès que deux phases croissent ensemble, la situation est beaucoup plus complexe car la cinétique de croissance de chaque phase ne dépendra pas uniquement de ses propres caractéristiques (cinétique de réaction, coefficient de diffusion) mais aussi des caractéristiques de toutes les phases présentes dans le couple de diffusion M/Si. Supposons que le système présente deux phases M₂Si et MSi qui croissent simultanément. Nous supposons que le métal M est la seule espèce mobile dans les deux phases. Nous considérons J₁^M et J₂^M les flux de diffusion du métal M dans les phases M₂Si et MSi respectivement.

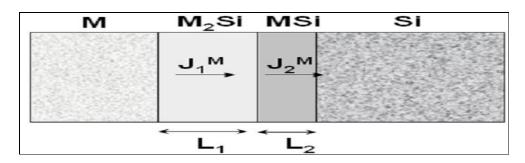


Figure I.11. Représentation schématique de la croissance de deux phases par diffusion du métal.

La croissance de la phase M_2Si a lieu à l'interface M_2Si/MSi par la réaction $M + MSi \rightarrow M_2Si$. Tandis que la croissance de MSi a lieu aux deux interfaces M_2Si/MSi et MSi/Si. A la première interface (M_2Si/MSi), la réaction de dissolution $M_2Si \rightarrow MSi + M$ libère des atomes de métal M qui vont traverser la couche MSi pour participer à la réaction de formation à la deuxième interface, MSi/Si ($M + Si \rightarrow MSi$).

Si on prend le repère lié au substrat Si, lors de la croissance simultanée du M₂Si et MSi, l'interfaces M/M₂Si se déplace de la droite vers la gauche tandis que l'interface MSi/Si se déplace de la gauche vers la droite. Pour l'interface M₂Si/MSi, il est difficile de savoir son sens de déplacement. Ce dernier dépend des volumes atomiques des phases qui croissent simultanément. Prenons l'exemple du nickel qui forme avec le silicium les phases Ni₂Si et NiSi. Comme le volume atomique de Ni₂Si (32,82 Å³) est supérieur à celui de NiSi (24,12 Å³), alors l'interface Ni₂Si/NiSi se déplace de la gauche vers la droite par rapport au repère supposé confondu avec le silicium.

Sachant que L_1 et L_2 sont les épaisseurs des phases M_2Si et respectivement MSi, leurs variations temporelles s'écrient de la manière suivante :

$$\frac{dL_1}{dt} = J_1^M - J_2^M (I.21)$$

$$\frac{dL_2}{dt} = 2J_2^M - J_1^M (I.22)$$

Le facteur 2 de l'équation I.22 provient de la composition des phases (M_2Si). Ce système d'équations montre le couplage qui existe entre les taux de croissance des différentes phases. Comme les flux J_1^M et J_2^M peuvent être contrôlés par plusieurs processus (réaction aux interfaces ou diffusion), on s'imagine aisément la complexité de la croissance dans le cas de la formation simultanée.

ii. Formation séquentielle des phases.

En général, dans le cas des films minces, les phases apparaissent le plus souvent séquentiellement [27] 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. [27,32] et Gösele et al. [33]). 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.23). On suppose que chaque phase suit une croissance linéaire-parabolique. On peut imaginer une situation dans laquelle le flux de la phase M_2Si est limité par un processus de diffusion tandis que celui de la phase MSi est contrôlé par le taux de réaction. On a alors $J_1=\alpha/L_1$ et $J_2=R_2$ (R_2 est proportionnel au taux de réaction) [23].

$$\frac{dL_1}{dt} = \frac{\alpha}{L_1} - R_2 \text{ et } \frac{dL_2}{dt} = 2R_2 - \frac{\alpha}{L_1}$$
 (I.23)

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. [33] 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 [27] 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 M₂Si ou MSi₂ se formera en premier, on considère que la diffusion de M (Si) dans M₂Si (MSi₂) 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.

III. Texture des couches minces

En sciences des matériaux, l'analyse de la texture d'un film polycristallin consiste à étudier la répartition statistique de l'orientation de ses cristallites. En effet, un film polycristallin de texture isotrope est constitué d'un ensemble de grains ayant une orientation cristallographique complètement aléatoire par rapport à la normale à la surface du film. Une orientation préférentielle des cristallites selon une direction donnée se traduit par une intensité plus élevée des pics de diffraction correspondants. Cette orientation préférentielle est appelée texture anisotrope du film. [34].

1. Différents types de texture

Dans cette partie, on va brièvement décrire les différents types de texture qui sont rencontrés dans les films minces. Ces textures peuvent être présentes simultanément, ou l'une d'elles peut dominer dans le film.

a. Texture aléatoire (Random texture)

Les grains sont orientés aléatoirement dans toutes les directions, c'est le cas de l'absence totale de toute orientation préférentielle des grains dans un film mince polycristallin,

b. Texture de fibre (Fiber Texture)

Une famille de plans des grains de la phase est parallèle à la surface du substrat et possède un axe de rotation autour de la normale à ces plans. On trouve ce type de texture par exemple dans les couches minces de Cu déposé sur un substrat de SiO_2 [35,36].

c. Epitaxie

L'épitaxie est une technique de croissance orientée, l'un par rapport à l'autre, de deux cristaux possédant un certain nombre d'éléments de symétrie communs dans leurs réseaux cristallins. Ce type de texture est souvent observé quand l'incohérence entre la structure cristalline de la couche et celui de substrat est faible. Par exemple, les films de NiSi₂ croissent épitaxialement sur un substrat de Si [37-38], du fait que l'incohérence entre les deux structures est inférieure à 0.4 % [39].

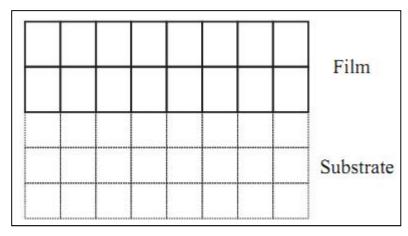


Figure I.12. Alignement épitaxiale d'un film mince sur un substrat [2].

d. Axiotaxie

Récemment, un nouvelle texture nommée axiotaxie a été découverte [40]. Les plans de la phase de siliciure et du substrat ayant un paramètre de maille comparable s'alignent. De plus, les plans de la phase présentent un axe de rotation suivant la normale à ces plans. Cette situation est montrée dans la figure I.13 (a). Selon cette figure, on voit clairement que les plans de réseau alignés devraient avoir un espacement d similaire. Cet alignement du film avec le substrat résultant dans une interface périodique d'une dimension (1D) n'est pas influencé par une rugosité de l'interface, comme on peut le voir d'après la figure I.13 (b). Dans le cas de l'axiotaxie, il existe un seul axe cristallographique du grain qui est fixe par rapport au substrat. Par conséquent, il existe un degré de liberté de rotation autour d'un axe perpendiculaire aux plans alignés.

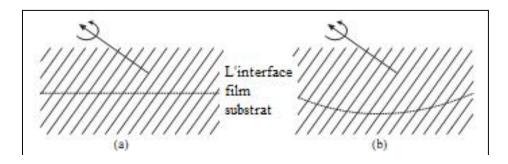


Figure I.13. Plans d'alignement à travers l'interface pour axiotaxie. Le degré de liberté de rotation est illustré pour : (a) interface plane. (b) interface rugueuse; la périodicité 1D de l'interface reste intacte [2].

2. Origine de la texture

La texture d'un film mince se développe à travers la minimisation de l'énergie de surface et de volume associée à la formation de composé. L'équation d'énergie qui conduit à la sélection d'une texture est écrite comme suit :

$$E = \gamma s + \gamma i + \gamma g b + E s \dots (I.24)$$

où γs , γi $\epsilon \tau \gamma g b$ sont respectivement les énergies de surface, d'interface et de joint de grain (Fig. I.14 (a)). Le terme Es représente l'énergie de déformation de la couche mince cristalline sous une contrainte σ (Fig. I.14 (b)). La relation entre la contrainte dans la structure cristalline de la couche mince et la déformation induite par cette contrainte est donnée par la loi de Hooke, ($\sigma = c_{elas} \times \epsilon$), où c_{elas} sont les constantes d'élasticité, et ϵ est la déformation élastique.

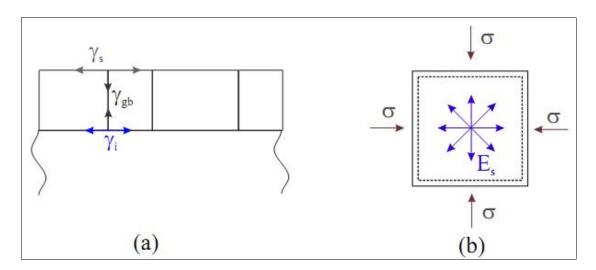


Figure I.14. Différents termes d'énergie dans la sélection de texture [2].

Lors de la croissance des films de siliciures sur un substrat amorphe, comme dans le cas d'Al et de Cu sur SiO₂, il n'y aura aucune grille sur laquelle les grains s'alignent, et dans ce cas les énergies de surface et d'interface sont dominantes dans le réseau cristallin. La texture qui prévaut est celle de fibre, car le film croît suivant un plan qui a la faible énergie de surface et d'interface; c'est un plan parallèle à la surface de l'échantillon. Par exemple, dans la structure CFC, ce plan est (111), et la texture suit ce plan, et dans le cas de la structure CC le plan est (110) [41].

Dans le cas d'un substrat cristallin, il aura une grille sur laquelle les films s'alignent. Dans ce cas, la cohérence entre la structure du film et celle de substrat est importante.

a. Cohérence géométrique dans les réseaux cristallins

Le formalisme décrit dans cette partie s'applique principalement à la croissance épitaxiale, mais les concepts peuvent également être utilisés pour l'axiotaxie. Nous allons d'abord décrire les formalismes généraux d'une croissance épitaxiale, puis on va suggérer comment les termes de l'équation (I.22) peuvent être évalués.

Pour réduire l'énergie de surface, un film qui croît sur un substrat cristallin tend à s'aligner sur le substrat de la meilleure façon possible (épitaxialement). Sinon, une grande quantité d'énergie de déformation sera développée dans le cristal et au-dessus d'une certaine épaisseur du film [2], on distingue deux cas (Fig. I.15) :

- un film (que l'on appelle un film cohérent ou entièrement tendu) qui s'adapte complètement à l'incohérence entre les deux réseaux cristallins par l'accumulation d'une énergie de déformation (Fig I.13 (a)).
- un film épitaxial qui garde son paramètre de maille massif (bulk) par l'introduction d'une dislocation à l'interface siliciure/silicium, et on obtient une couche mince relaxée (relaxed thin film) (Fig. I.15 (b)).

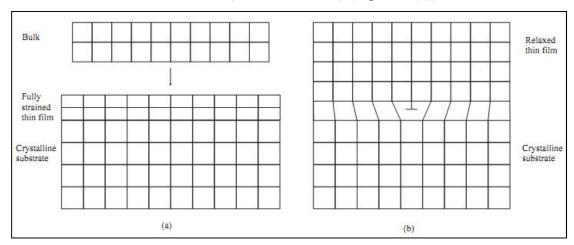


Figure I.15. Croissance épitaxiale d'un film mince [2].

Pour les films épitaxiés, la déformation élastique ε peut être calculée à partir du paramètre de maille massif a_b du siliciure et du paramètre de maille de la couche après la déformation a_{epi} [42]

$$\varepsilon = \frac{a_{epi} - a_b}{a_b}....(I.25)$$

¹ On considère le cas où le film mince et le substrat ayant une structure cubique, comme dans le cas de ce travail de thèse, et nous ne décrivons que la déformation dans le plan de l'interface.

Le rapport de l'incohérence entre le film et le substrat est donnée par :

$$f = \frac{a_s - a_b}{a_b}...$$
 (I.26)

 a_s est le paramètre de maille du substrat (silicium).

Le rapport de l'incohérence résiduelle, qui est la différence entre la déformation élastique et l'incohérence géométrique de réseau cristallin, est donnée par :

$$f_r = \frac{a_s - a_{epi}}{a_{epi}}....(I.27)$$

L'énergie de déformation par unité de volume E_s^V , associée à une déformation donnée, peut être calculée à partir de l'équation :

$$E_s^V = \frac{1}{2} E \frac{\varepsilon_x^2 + \varepsilon_y^2 + 2\nu \varepsilon_x \varepsilon_y}{(1 - \nu^2)} + \frac{1}{2} G \varepsilon_{cis}^2$$
 (I.28)

avec:

E est le module d'élasticité.

G est le module de cisaillement.

 ν est le coefficient de poisson.

 $\varepsilon_x \ \varepsilon_y$ sont les déformations élastiques suivant les directions x et y.

 ε_{cis} est la déformation de cisaillement.

Cette énergie doit être multipliée par le volume du grain afin d'obtenir l'énergie de déformation de ce dernier.

Pour pouvoir comparer cette énergie de déformation avec les termes de l'équation I.24, les valeurs de l'énergie de surface s'avèrent être nécessaires. D'ailleurs, ces dernières ne sont pas facilement disponibles, mais on peut supposer que l'énergie d'interface dépend du nombre de liaisons directes qui peuvent être formées à travers l'interface. Bulle-Lieuwma et al. utilisent ce genre d'argument pour définir le concept de l'incohérence [43].

Il est important de noter que la cohérence géométrique de réseau cristallin est affectée de façon significative par la température, c'est à dire par la différence entre les coefficients de dilation thermique du substrat et du film mince. Dans les films minces de siliciures, le coefficient de dilatation est généralement trois à quatre fois plus grand que celui de Si [4]. La déformation et l'énergie de la surface sont donc influencées par

la température de recuit. L'orientation d'un grain formé par réaction à l'état solide est déterminée lors de sa germination. Par conséquent, au lieu de la température de recuit ou bien la température ambiante, la température de germination doit être utilisée comme référence pour la détermination de la déformation et de l'énergie de surface. Si la température de germination est largement différente de la température de recuit, des différentes textures pourraient devenir énergétiquement favorables, et une recristallisation pourrait se produire dans le système [44]. Cependant, on n'observe pas cet effet dans les siliciures épitaxiés, car les grains sont énergétiquement stables dès le début du processus de croissance. On pourrait aussi considérer que cet effet peut se produire dans les composés à texture axiotaxiale car, parfois, des faibles rotations auteur de l'axe de l'axiotaxie sont nécessaires pour qu'un grain retrouve une position stable énergiquement.

IV. Siliciures binaires de Co et de Ni

Dans cette partie de ce chapitre, nous essayons de présenter succinctement les propriétés principales des siliciures de cobalt et de nickel.

a. Siliciures de cobalt

La figure I.14 montre le diagramme d'équilibre de phases du système binaire Co-Si réalisé par Ishida and Nishizawa [45]. Ce diagramme nous renseigne sur les composés qui se forment entre le cobalt et le silicium.

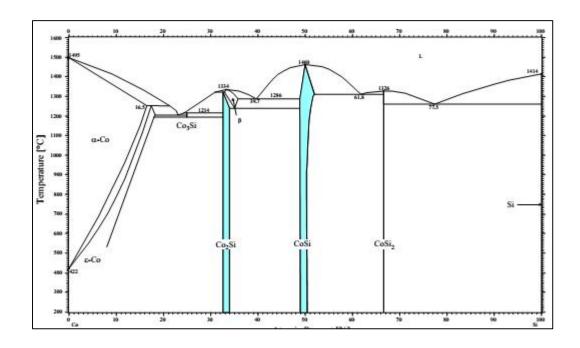


Figure I.16. Diagramme d'équilibre des phases du système binaire Co/Si [45].

Le système Co/Si présente quatre phases intermédiaires : Co₃Si, Co₂Si (α, β), CoSi et CoSi₂. Cependant, seulement trois phases seulement Co₂Si, CoSi et CoSi₂ restent encore stables lors de recuits [46,47].

Il a été montré que les phases Co₂Si et CoSi croissent de façon simultanée, et une fois le cobalt totalement consommé, Co₂Si se convertit en CoSi sur du silicium amorphe [48] ou cristallin [49]. Puis le disiliciure CoSi₂ se forme en dernier. Lors de la formation des phases Co₂Si et CoSi₂, c'est l'atome Co qui diffuse [47,50], contrairement à la formation de la phase monosiliciure CoSi où c'est l'atome Si qui diffuse [47]. Le tableau. I.2. regroupe des données cristallographiques des siliciures de cobalt.

Tableau I.2. Données cristallographiques des siliciures de cobalt.

	Température de	g	Groupe	Paramètres de maille		
Composé	fusion	Structure	d'espace	A	b	c
Со	1495°C	CFC	Fm3m	3.5447Å		
		Hexagonal compact	Mmc	2.505Å 4.06 Å		4.06 Å
Si	1414°C	Cubique diamant	Fd3m	5.4310Å		
Co ₂ si	1334°C	Orthorhombique	Pnma	7.109 Å 4.918 Å 3.737 Å		3.737 Å
CoSi	1460°C	Cubique	P321	4.43Å		
CoSi ₂	1326°C	Cubique	Fm3m	5.364 Å		

La phase $CoSi_2$ a une structure CaF_2 (Figure I.17) qui est similaire à la structure diamant de Si. En plus, leurs paramètres de maille, a(Si) = 5,431 Å et $a(CoSi_2) =$

5,364 Å, sont très proches, ce qui favorise la croissance en épitaxie de la phase $CoSi_2$ sur un substrat en Si.

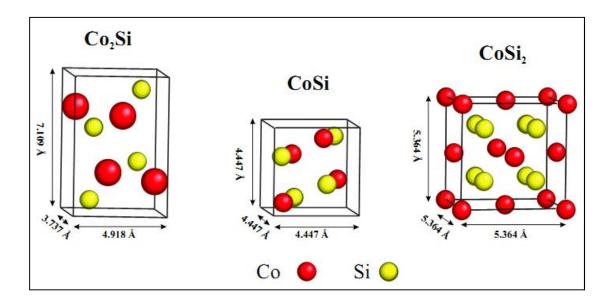


Figure I.17. Structure cristalline des différentes phases de siliciures de cobalt.

Au niveau cinétique, la formation des phases Co₂Si et CoSi est contrôlée par la diffusion respectivement de Co et de Si, et elle se produit aux alentours de 300°C. En ce qui concerne la cinétique de formation de la phase CoSi₂, il faut distinguer deux cas suivant le type de substrat employé. Lorsque celui-ci est du silicium monocristallin, cette cinétique est difficile à contrôler. La phase se forme à plus haute température (environ 550°C), et sa formation est probablement contrôlée conjointement par des phénomènes de germination et de diffusion [50,51]. L'utilisation de silicium amorphe comme substrat permet d'abaisser le seuil de germination [51]. Dans ces conditions, cette phase est observée à plus basse température et elle est contrôlée par la diffusion [52].La formation des phases se résume comme suit :

i. Croissance des siliciures de cobalt limitée par la diffusion

Les siliciures Co₂Si et CoSi sont formés par un processus contrôlé par la diffusion. L'énergie d'activation de ce processus a été déterminée par les travaux d'Arrhenius et de Kissinger. M. Dries Smeets a résumé dans sa thèse les résultats de leurs expériences sur les phases Co₂Si et CoSi dans les tableaux I.3 et I.4 respectivement [2].

La faible énergie d'activation de la formation de la phase Co₂Si sous-entend un mécanisme de diffusion via les joints de grain. La même chose est valable pour la phase CoSi, où le rôle dominant de la diffusion à travers les joints de grain est démontré par les expériences de Pretorius et al. [23].

Les espèces diffusantes dominantes durant la croissance de ces siliciures ont été déterminées par des expériences utilisant des marqueurs ou des traceurs radioactifs. Van Gurp et al. [47] et Lim et al. [53] ont étudié le phénomène de Kirkendall dans un couple de diffusion Co/Si, en utilisant les marqueurs de W et Ta ils ont trouvé que le Cobalt est l'espèce diffusante dominante dans la formation de la phase Co₂Si à la température de 426°C et 650°C, respectivement._En utilisant les couples de diffusion du cas massif, van Dal et al. [54] ont montré que le coefficient de diffusion de Co est supérieur à celui de Si à une température de 1100°C. Van Gurp et al. [47] ont étudié également la diffusion dans la phase CoSi en utilisant des marqueurs en Xe et des températures de traitement supérieures à 450°C. Ils ont reporté que Si est l'espèce diffusante la plus rapide dans la formation de la phase CoSi. A hautes températures (914-1217°C), le Silicium est virtuellement la seule espèce diffusante dans CoSi [54].

Tableau I.3. Energie d'activation de la croissance de Co₂Si [2].

Echantillon	Technique	Méthode	Température (°C)	E _a (eV)
200nm Co/Si(100)	RBS	Arrhenius	375-486	1.5 ± 0.1
220nm Co/Si(100)	RBS	Arrhenius	385-490	1.7 ± 0.1
156 nm Co/Si amorphe	RBS	Arrhenius	370-680	2.1 ± 0.2
Co/Si amorphe (multicouches)	DSC	Kissinger	≈350	2.1 ± 0.1
Co/Si amorphe (multicouches)	DSC	Kissinger	200-500	2.3
39 Co/Si polycristallins	la résistance carrée	Kissinger	400-550	2.26 ± 0.06
39 Co/Si polycristallins	la résistance carrée	Kissinger	400-470	2.22 ± 0.18
39 Co/Si polycristallins	la résistance carrée	Kissinger	470-550	2.09 ± 0.16

Tableau I.4. Energie d'activation de la croissance de CoSi [2].

Echantillon	Technique	Méthode	Température (°C)	E _a (eV)
200nm Co/Si(100)	RBS	Arrhenius	375-486	1.9 ± 0.1
220nm Co/Si(100)	RBS	Arrhenius	385-490	1.8 ± 0.1
156 nm Co/Si amorphe	RBS	Arrhenius	370-680	2.1 ± 0.2
Co/Si amorphe (multicouches)	DSC	Kissinger	≈400	2.1 ± 0.1
39 Co/Si polycristallins	la résistance carrée	Kissinger	425-460	2.61 ± 0.06
39 Co/Si polycristallins	la résistance carrée	Kissinger	425-460	2.76

ii. Croissance des siliciures de cobalt limitée par la germination [54]

Les cinétiques de formation de la phase CoSi₂ sur un substrat de Si cristallin sont beaucoup plus compliquées que celles des phases Co₂Si et CoSi, à cause de la superposition des effets de la nucléation et de la diffusion. Pour des températures de recuit assez élevées, considérablement supérieures à la température de nucléation, l'épaisseur de la couche mince augmente comme la racine carrée du temps, indiquant une croissance contrôlée par la diffusion [55,50]. Quand la phase CoSi₂ croît sur du silicium amorphe, la température de nucléation est abaissée de manière significative, et la croissance est purement contrôlée par la diffusion [52]. Sur le Si cristallin ou amorphe, l'énergie d'activation de diffusion est égale à 2,3 eV [52,55]. d'Heurle et Petersson ont reporté 2,6 eV [50]. Le tableau 1.5 montre les énergies d'activation reportées dans la littérature de la croissance d'une couche mince de CoSi₂, incluant également les conditions et les méthodes expérimentales [2].

Tableau I.5. Energie d'activation de la croissance de la phase CoSi₂ [2].

Echantillon	Technique Méthode		Température (°C)	E _a (eV)
c-Si/CoSi/ a-Si(100)	RBS	Arrhenius	405-500	2.3 ± 0.1
150nm Co/Si(100)	RBS	Arrhenius	550-625	2.3 ± 0.1
Co/Si(100)	RBS	Arrhenius	550-575	2.6
Co/Ti/Si(100)	RBS	Arrhenius	675-725	3.5
Co/Si amorphe (multicouches)	DSC	Kissinger	≈ 500	2.5 ± 0.1
39 Co/Si polycristallins	la résistance carrée	Kissinger	400-600	3.21 ± 0.13
39 Co/Si polycristallins	la résistance carrée	Kissinger	460-520	2.25 ± 0.44
39 Co/Si polycristallins	la résistance carrée	Kissinger	530-600	2.91 ± 0.45
39 Co/Si polycristallins	la résistance carrée	Kissinger	460-600	3.32

Il y a un grand débat dans la littérature sur les espèces diffusantes dominantes lors de la formation de la phase CoSi₂. d'Heurle et Peterson [50] suggèrent que c'est le Co qui est la principale espèce diffusante en se basant sur les expériences utilisant un marqueur en Xe. Tandis que Comrie [56] trouve différentes espèces diffusantes dominantes dépendant du type du marqueur utilisé. Probablement, Co et Si possèdent

des diffusivités comparables dans la croissance de la phase CoSi₂. Cette idée est soutenue par des expériences avec CoSi₂ massif. Par exemple, van Dal et al. proposent que la diffusivité pour le Co dans CoSi₂ est similaire à celle de Si dans l'intervalle de température 1048-1217°C [54].

b. Siliciures de nickel

Il existe différentes phases, alliant métal et silicium, qui sont stables d'un point de vue thermodynamique. Le diagramme de phase du système Ni/Si est plus complexe que celui du système Co/Si. Alors que trois phases du siliciure de cobalt sont thermodynamiquement stables à température ambiante (Co₂Si, CoSi et CoSi₂), il existe onze phases dans le diagramme de phases Ni/Si (Fig. I.18) dont six stables à température ambiante (Ni₃Si, Ni₃ISi₁₂ ou Ni₅Si₂, Ni₂Si, Ni₃Si₂, NiSi, NiSi₂) [57].

Contrairement au cas d'un couple de diffusion massif de nickel, dans le cas d'un film mince de nickel (épaisseur inférieure à 100 nm) déposé sur un substrat de silicium, seules les phases NiSi, Ni₂Si et NiSi₂ ont été généralement observées [58]. Néanmoins, il convient de noter que, en plus de ces trois phases, plusieurs auteurs [59] ont observé la présence des phases transitoires comme Ni₃₁Si₁₂, θ-Ni₂Si et Ni₃Si₂.

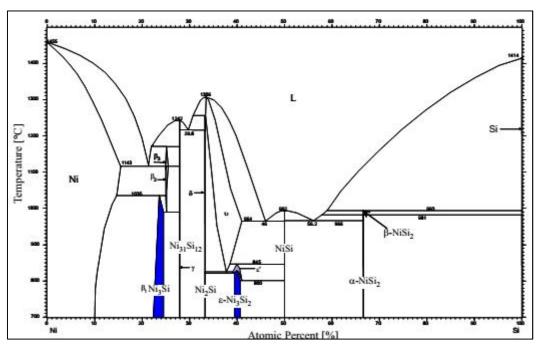


Figure I.18. Diagramme d'équilibre de phases du système binaire Ni/Si [60].

Le nombre de phases stables thermodynamiquement rend plus complexe la séquence de formation des phases : pour une gamme de températures réduite (de l'ordre d'une dizaine de degrés Celsius), plusieurs phases riches en nickel peuvent se former et croître en compétition. Le tableau I.6 présente les données cristallographiques des siliciures de nickel.

Tableau I.6. Données cristallographiques des siliciures de nickel[2].

<u> </u>						
Composé	Tempéra-	Structure	Groupe	Paramètres de maille		
	ture de fusion		d'espace	a	b	c
Ni	1455°C	CFC	Fm3m	3.5241 Å		
Si	1414°C	Cubique diamant	Fd3m	5.4310 Å		
β-Ni ₃ Si	1170°C	CFC	Pm3m	3.505 Å		
γ-Ni ₃₁ 1Si ₁₂	1245°C	Hexagonale	P321	6.671 Å 12.28 Å		12.28 Å
δ-Ni ₂ Si	1300°C	Orthorhombique	Pnma	5 Å 3.73 Å		7.04 Å
ε-Ni ₃ Si ₂	830°C	Orthorhombique	CmC2	12.229 Å 10.805 Å 6.924		6.924 Å
NiSi	990°C	Orthorhombique	Pnma	5.233 Å 3.258 Å 6.659		6.659 Å
α-NiSi ₂	993°C	Cubique Diamant	Fm3m	5.406 Å		

Plusieurs expériences ont montré que l'espèce diffusante majoritaire était le nickel lors de la formation de Ni₂Si [61,62], NiSi [63] et NiSi₂ [64] (ce qui est intéressant pour la microélectronique, pour éviter de court-circuiter grille et drain/source lors du recuit Salicide).

Le composé Ni₂Si a une structure orthorhombique primitive dans le groupe d'espace *Pnma* (figure I.19.). Les paramètres de maille sont a=4.990 Å; b=3,720 Å; c=7,060 Å. Dans la maille élémentaire, il y a quatre motifs qui sont constitués d'un atome de Si et deux atomes de Ni. Les positions des atomes du motif sont : Si (0,236a; 0,25b; 0,114c); Ni (0,825a; 0,25b; 0,063c) et Ni (0,958a; 0,25b; 0,703c). Les plus proches voisins d'un atome de Ni sont soit Ni soit Si, alors qu'un atome de Si n'a que des atomes de Ni comme proches voisins.

Le composé NiSi possède une structure orthorhombique primitive de type *MnP* dans le groupe d'espace *Pnma*. Les paramètres de maille sont : a=5,223 Å; b=3,258 Å; c=5,659 Å. Dans la maille élémentaire, il y a quatre motifs qui sont constitués d'un atome de Si et un atome de Ni. Les positions des atomes du motif sont : Si (0,170a; 0,25b; 0,580c) et Ni (0,006a; 0,25b; 0,184c).

Le composé NiSi₂ 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 $Fm\overline{3}m$ et le motif est constitué d'un atome de Ni en (0,0,0) et de deux atomes de silicium en ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$) et en ($\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$).

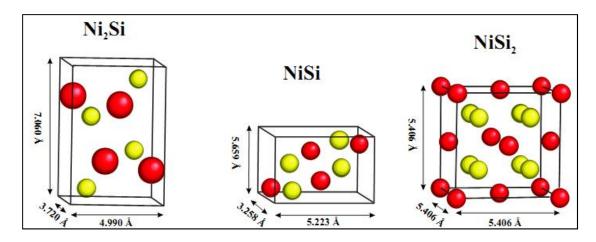


Figure I.19. Structure cristalline des différentes phases de siliciures de nickel.

Il existe une riche littérature se rapportant à la formation des siliciures de nickel. Traditionnellement, les composés sont formés à partir d'un dépôt de nickel réalisé sur un substrat silicium préalablement nettoyé. Ensuite, le siliciure est formé grâce à un recuit sous gaz inerte ou sous vide. Dans la plupart des études, des films relativement épais de siliciures sont formés à partir d'une épaisseur initiale de métal déposé de 50 à 100 nm. Pour ces gammes d'épaisseur, il a été montré que la séquence de formation des phases de siliciures de nickel pour un budget thermique croissant est la suivante [65]:

	≈ 250°C		≈ 350°C		≈ 800°	°C
Ni	→ Ni	Ni ₂ Si	Ni	NiSi	→ Ni	ı\liSi ₂

A environ 250°C, la première phase qui apparaît à l'interface Ni/Si est Ni₂Si. Lorsque le nickel est consommé, la phase NiSi se forme à l'interface Ni₂Si/Si jusqu'à la transformation complète de Ni₂Si. La croissance de ces deux phases (Ni₂Si et NiSi) est contrôlée par la diffusion du nickel. Par contre, la phase NiSi₂ ne se forme pas à une température comprise entre 250 et 350°C, même pour un temps de recuit très long. Pour germer la phase NiSi₂, le système nécessite beaucoup d'énergie pour franchir la barrière de germination. Cette énergie est obtenue lors du recuit thermique à hautes températures (750 - 800°C). Sa croissance est donc contrôlée par la germination [65].

Bien que de nombreuses phases existent, seule la phase NiSi est souhaitée pour améliorer le contact entre le transistor CMOS et le premier niveau métallique. La figure I.20 ci-dessous présente les résistivités des différents siliciures de nickel.

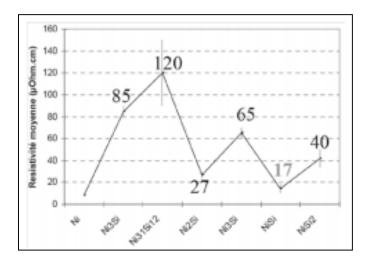


Figure I.20. Résistivité moyenne des différents siliciures de nickel [66].

i. Croissance des siliciures de nickel limitée par la germination (cas de la phase de NiSi₂)

Le disiliciure de nickel NiSi₂ se forme lors de la réaction: NiSi + Si \rightarrow NiSi₂ [24]. Dans ce cas, la variation d'énergie libre de transformation (ΔG) n'est pas l'énergie libre de formation du NiSi₂ ($G^f_{NiSi_2}$), mais plutôt la différence entre cette valeur et l'énergie libre de formation de NiSi (G^f_{NiSi}). En somme, cette variation d'énergie s'écrit :

$$\Delta G = \left| G_{NiSi_2}^f - G_{NiSi}^f \right|$$

Etant donné que ces deux quantités sont quasiment égales [4], ΔG est proche de zéro. Par conséquent, l'énergie cinétique ΔG^* est élevée et fait déplacer vers les hautes températures la germination de la phase NiSi₂. D'autre part, si la croissance de NiSi₂ est réalisée sur un substrat amorphe, l'équation relative à ΔG deviendra :

$$\Delta G = \left| G_{NiSi_2}^f - G_{NiSi}^f \right| + \left| G_{Si}^c \right|$$

 G_{Si}^c est l'augmentation d'énergie libre due à la cristallisation du silicium amorphe qui va donc réduire ΔG^*

La limite entre les cinétiques contrôlées par la diffusion et la nucléation est mince. Elle peut être influencée par de faibles modifications du procédé. La barrière d'énergie libre cinétique peut être abaissée si le terme γ relatif à la création d'interface est diminué. Ce terme sera plus faible si le germe admet une relation d'épitaxie avec la matrice ou si la germination se situe sur du silicium amorphe, une impureté ou un

défaut (joints de grain, dislocation,...) [25]. C. D. Lien [52] a montré que sur du silicium amorphe, le composé NiSi₂ se forme à basses températures (350°C et 425°C), immédiatement après la formation complète de NiSi avec une croissance limitée par la diffusion.

ii. Croissance des siliciures de nickel contrôlée par la diffusion

Un processus de formation du siliciure à partir d'un film mince de nickel peut être explicité à partir des observations rapportées dans la littérature. La formation d'un film de siliciure de nickel sur un substrat silicium cristallin peut être décrite ainsi:

♣ Dépôt de la couche de nickel et les réactions initiales

Les conditions de cette étape (température, pression, vitesse/temps de dépôt) ont un impact sur l'état du film métallique initial. Chang et al. ont étudié l'interface nickel/silicium pour des couches métalliques de nickel très fines (inférieures à 5 nm) [67]. Ils ont mis en avant la formation d'une couche interfaciale dans laquelle les atomes de nickel occupent des sites interstitiels tétraédriques du silicium et dont la composition stœchiométrique est proche du NiSi₂. De même, Isshiki et al. ont montré qu'après dépôt d'un film mince de nickel (10 nm), avant même l'ajout de budget thermique, il y a formation d'une phase aux compositions proches de celles de NiSi₂ mais de structure amorphe [68].

Pendant le recuit

L'atmosphère de recuit joue un rôle important dans la formation des phases du système Ni/Si, comme cela a été mis en évidence par Ottaviani et al. [69]. Sous vide, la première phase qui apparaît lors du recuit est la phase Ni₂Si tant qu'il reste du nickel puis la phase NiSi se forme. Alors que pour un recuit sous azote, la diffusion de Ni est modifiée, et les trois phases Ni, Ni₂Si et NiSi peuvent coexister.

Pour des épaisseurs de films faibles, de multiples phases riches en métal apparaissent pendant les recuits thermiques [70]. Ceci peut déjà s'observer dans le domaine des basses températures grâce aux courbes de résistance in-situ (Ni/Si et Co/Si) de la figure I.21. Cependant, ces phases semblent apparaître brièvement au cours de la siliciuration. L'identification et la séquence d'apparition sont difficiles à estimer du fait du grand nombre de phases existantes dans ces gammes de températures (200-800°C) et des effets de l'influence des contraintes. par exemple, les pics obtenus par la diffraction des rayons X (DRX) sont difficilement attribuables à une seule phase.

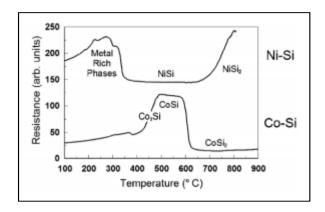


Figure I.21. Evolution de la résistance de films de Ni et de Co sur poly-Si en fonction de la température. Les recuits ont été effectués à la vitesse de 3°C/s sous He purifié [11].

Dans le cas de films minces de nickel, la phase Ni₃Si serait la première à se former [27,71]. Cependant, elle ne se détecte pas facilement par DRX car les raies de diffraction des plans atomiques de cette phase n'apparaissent pas clairement du fait des paramètres de maille et du réseau cristallin très proche au nickel [72]. La première phase détectée en DRX est donc la phase Ni₃₁Si₁₂. Toutefois, il convient de noter que quelques pics de cette phase sont aussi très proches de ceux de la phase Ni₂Si. La formation de la phase Ni₃₁Si₁₂ en premier est très probable étant donné le très haut coefficient de diffusion du nickel.

V. Siliciures ternaires

1. Généralité

La réaction entre un alliage métallique binaire (M₁-M₂) avec un substrat de silicium Si a été largement étudiée par Setton dans la référence [4]. La tendance pour que des différents systèmes métal-métal-Si tendent à former une phase ternaire est montrée dans la figure I.22

Ces systèmes peuvent être regroupés en deux catégories principales :

- Des systèmes sans composés ternaires : cela conduira à des solutions solides ou ségrégation de phases accompagnée, dans certains cas, par inversion de la couche.
- Des systèmes formant des composés ternaires : ces composés coexistent avec des phases de disiliciures.

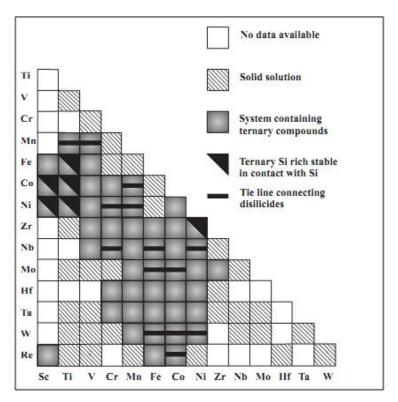


Figure I.22. Représentation schématique de la tendance des systemes pour former des silicures ternaire[2].

La solubilité des différents siliciures est influencée par :

- les dimensions de l'atome substitutionnel,
- > de son potentiel chimique.
- la valence de cet atome.

En effet, la formation d'un composé ternaire nécessite une grande différence dans les tailles des atomes, une grande différence de potentiel chimique et une énergie de formation très élevée.

Selon Thompson et al. [73], le chemin de la cinétique pris lors de l'interaction M_1 - M_2 /Si (avec M_1 - M_2 formant un alliage) peut être expliqué à partir des caractéristiques de la réaction des deux systèmes binaire M_1 -Si et M_2 -Si et de la réaction dans le système de l'alliage lui-même (M_1 - M_2).

Supposant que T_1 et T_2 et T_m sont respectivement les températures des réactions dans les systèmes M_1 -Si, M_2 -Si et M_1 - M_2 et à partir de la connaissance de l'espèce diffusante dominante lors de la formation de siliciure, Thompson et al. ont classé les réactions de l'alliage $(M_1$ - $M_2)$ avec le Si en trois catégories :

- ♣ Si T₁< T_m ou T₂< T_m, et si les atomes du métal sont les espèces diffusantes lors de la formation de siliciures, la formation d'une couche de siliciures aura lieu dans ce cas entre l'alliage et le silicium.
- ♣ Si T₁<Tm ou T₂<Tm, et si le silicium est l'élément le plus diffusant, l'alliage transformera en une mélange contient un siliciure d'un métal, les atomes de deuxième métal qui reste sans réaction n'auraient aucune redistribution dans le siliciure formé, et leurs ségrégation dans les différents couches dépend de la température, la solubilité solide et l'énergie d'interface.
- ♣ Si T_m< T₁ et T_m< T₂, les atomes de métal réagira en premier pour former un composé intermétallique ; la séquence de formation des siliciures dépend de la température de formation de chaque phase, de la morphologie de l'alliage et de l'espèce diffusante. Le métal en excès par rapport à la composition du composé intermétallique ségrége à l'interface de Si pour former une couche de siliciure pur.

2. Siliciures ternaires de Co-Ni

Dans les années 1980, d'Heurle et al. [74] ont étudié les propriétés électriques des films minces de (Co_xNi_{1-x})Si₂. Ils ont découvert qu'avec une concentration de 50% de Ni dans la solution solide de (Co_xNi_{1-x})Si₂ on peut former des films minces avec une faible résistivité et à des faibles températures de formation [75,76], ce qui a conduit à un grand intérêt industriel de la phase (Co_xNi_{1-x})Si₂ comme un candidat potentiel pour remplacer CoSi₂ en technologie CMOS[10, 77-80]. En outre, Chamirian a évalué l'utilisation de (Co_xNi_{1-x})Si₂ pour la technologie CMOS et a conclu que le composé souffre des mêmes effets de la largeur de ligne que la phase CoSi₂ [81]. Par conséquent, l'intérêt pour les applications de la phase (Co_xNi_{1-x})Si₂ dans le CMOS est évanoui. Néanmoins, les siliciures formés à partir des alliages de CoNi sont encore en cours d'évaluation dans d'autres domaines. Par exemple, Liu et al. ont étudié la fonction de travail d'une porte totalement siliciurée par un alliage de Co-Ni [82]. Après, Zhu et al. ont étudié les caractéristiques de la barrière Schottky de (Co_xNi_{1-x})Si₂ sur Si [83].

En dehors de la recherche pour l'application technologique de la phase disiliciure de CoNi, les travaux sur les propriétés et la croissance des phases mixtes est plutôt limitée [84-87]. d'Heurle et al. et Finstad et al. [75,76] ont été les premiers à étudier la croissance des films minces de siliciures de CoNi à partir d'un alliage de Co-Ni ou d'une bicouche Co/Ni. Ces études ont fait le point sur la formation des

phases homogènes de siliciure riche en métal et de disiliciure et, ainsi, sur la faible température de nucléation de la phase de disiliciure mixte. En outre, Detavernier et al. ont étudié l'influence de Ni sur la température de nucléation de la phase (Co_xNi_{1-x})Si₂ [88]. Au cours de la formation du monosiliciure, d'Heurle et al. et Finstad et al. ont observé d'une part la ségrégation de la phase NiSi à l'interface siliciure ternaire (riche en métal)/Si et, d'autre part, la formation de CoSi à la surface de l'échantillon. Cette "séparation de phases" est attribuée à la différence de structure cristalline entre les deux composés (NiSi et CoSi) et les différentes espèces diffusantes dominantes dans la formation de siliciures. Les résultats de d'Heurle et Finstad sont compatibles avec les conclusions de van Beek et al. [87] qui a publié des résultats sur une solution solide continue formée entre Co₂Si et Ni₂Si, et les phases cubiques de CoSi₂ et NiSi₂. En outre, la séquence de formation des phases dans un système Co/Ni sur un substrat Si(001) a été déterminée par Guo et Tsai [89]. Alberti et al. ont étudié l'interdiffusion atomique dans la transition de phases dans un système à trois couches Co/Ni/Si [90].

Chapitre II **Techniques expérimentales**

Ce chapitre est consacré à la description de la méthode d'élaboration de nos échantillons ainsi que des techniques de caractérisation utilisées.

Dans notre travail, les couches minces de Ni et Co sont évaporées thermiquement sur du silicium monocristallin Si(100). Les échantillons ont été élaborés au sein du laboratoire « Elaboration de Nouveaux Matériaux et leurs Caractérisations » (ENMC) de l'université de Sétif 1. Leur préparation a requis l'utilisation successive de deux procédés :

- La déposition des couches minces par évaporation thermique sur un substrat de silicium monocristallin.
- Le recuit thermique conventionnel dans un four tubulaire qui peut atteindre des températures avoisinant 1100°C.

I. Elaboration des échantillons.

1. Principe de l'évaporation thermique.

L'évaporation thermique (figure II.1) est une technique qui consiste à évaporer sous vide un matériau sous forme d'une couche mince solide sur un substrat choisi au préalable. Le matériau est chauffé à haute température telle que la pression de vapeur soit supérieure à la pression qui règne dans la chambre à vide². Ensuite, la condensation des molécules de vapeur conduit à la formation d'une couche mince sur le substrat.

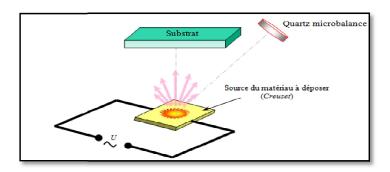


Figure II.1. Principe de l'évaporation thermique.

Selon le type de matériau à déposer, la source d'évaporation peut être principalement un chauffage par :

²Dans les systèmes d'évaporation classiques, la pression du vide durant le dépôt demeure inférieure à 10⁻⁶ Torr.

- **effet thermique** : le matériau à évaporer est placé dans une nacelle parcourue par un courant électrique provoquant ainsi l'échauffement du matériau à évaporer.
- **bombardement électronique**: Un filament de tungstène chauffé à haute température émet des électrons qui sont accélérés par un champ électrique et focalisés par un champ magnétique. Ce flux d'électrons va bombarder le matériau à déposer qui est placé dans un creuset provoquant ainsi l'échauffement du matériau.

La figure (II.2) montre les trois principales sources de résistance que l'on utilise dans l'évaporation thermique. Ces sources sont le plus souvent en tungstène ou en molybdène. Dans ce travail, nous avons utilisé une nacelle comme type de source.

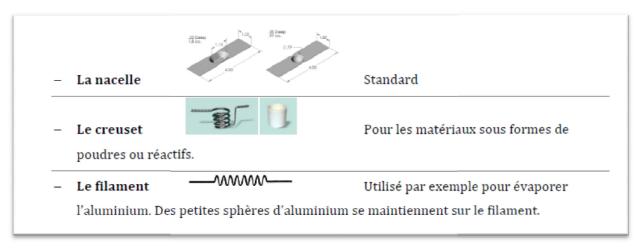


Figure II.2. Sources de résistance utilisées lors de l'évaporation.

2. Procédés d'élaboration des films minces de siliciures de nickel et de cobalt.

a. Nettoyage des substrats.

Des plaquettes commercialisées de silicium de type (n), d'épaisseur 300 µm et d'orientation [100], sont utilisées comme substrat. Un nettoyage chimique est exécuté avant l'introduction des plaquettes dans le système à vide. Le traitement de nettoyage chimique consiste à faire tremper le substrat Si dans différents bains de solvants organiques pour une durée approximative de 5 min sous ultra-son. Le premier solvant utilisé est le méthanol et l'acétone en est le second. Le méthanol est utilisé, en premier lieu, pendant 5 min pour déloger les graisses, et éliminer les poussières microscopiques déposées lors des manipulations et du séjour de l'échantillon en

atmosphère. Ce solvant permet d'éliminer la majeure partie des contaminations organiques. Puis l'acétone est utilisée pour une durée de 5 minutes pour éliminer les graisses.

A chaque changement de bain de solvant, un rinçage à l'eau désionisée est effectué. A la suite de ces deux traitements, les plaquettes sont manipulées à l'aide d'une pince préalablement nettoyée afin d'éviter toute contamination. Les substrats de silicium sont immergés dans un bain d'acide fluorhydrique dilué pendant 5 secondes pour éliminer l'oxyde natif de surface, ensuite ils sont rincés dans de l'eau désionisée avant d'être finalement séchés.

Après les processus de nettoyage, le substrat est directement placé à l'intérieur de l'enceinte d'évaporation pour déposer les différentes couches minces.

b. Déposition de couches minces de cobalt /nickel sur du silicium.

Pour déposer les couches minces, nous avons utilisé l'évaporateur thermique de marque ALCATEL MECA 2000 illustré dans la figure II.3.

Les couches Co/ Ni ont été déposées sur des substrats Si. Pour cela, des poudres de nickel et de cobalt de pureté 99,99% ont été évaporées en utilisant un creuset de tungstène chauffé par effet joule. L'enceinte de dépôt est mise sous vide secondaire de l'ordre de 2×10⁻⁷mbar. Le système de pompage est constitué d'une pompe à palettes (pompe primaire) et d'une pompe à diffusion d'huile (pompe secondaire).

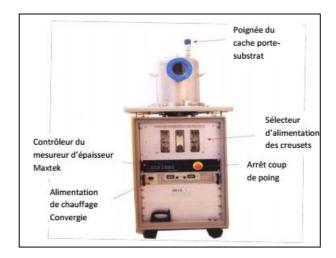


Figure II.3. Bâti de dépôt des couches Ni et Co par évaporation thermique sous vide de marque ALCATEL MECA-2000.

Les épaisseurs des couches minces que nous avons fabriquées sont déterminées par une balance à quartz placée in-situ dans l'enceinte. Cette balance est constituée d'une pastille de quartz d'environ 10 mm de diamètre et de 0,3 mm d'épaisseur, ce qui correspond à une fréquence propre de résonance d'environ 6 MHz. Cette pastille est munie de contacts électriques métallisés et elle est reliée à un oscillateur électronique placé à l'extérieur de la chambre d'évaporation. La tête de mesure, quant à elle, est placée à l'intérieur de la chambre d'évaporation au voisinage des substrats et elle est orientée de façon à recevoir directement le cône d'évaporation. Au cours du dépôt, la variation de masse subie par le quartz induit une variation de fréquence de l'oscillateur qui est mesurée par comparaison avec une fréquence de référence. Cette différence de fréquence est ensuite convertie en épaisseur (en unités quartz) par un calculateur en fonction des paramètres fournis par l'utilisateur (densité du matériau évaporé, facteur Z décrivant l'impédance acoustique du matériau déposé). Les épaisseurs en unités quartz sont converties en nanomètres grâce à des échantillons de référence. La détermination des épaisseurs par la balance peut être entachée d'erreur à cause de la réutilisation de la pastille du quartz. Ainsi, les épaisseurs des couches minces sont à redéfinir par la spectroscopie RBS.

Les différents dépôts de Co et de Ni ont été réalisés avec une vitesse de déposition estimée égale à 5Å/s.

3. Traitements thermiques.

Afin de promouvoir l'interdiffusion et la réaction aux deux interfaces cobalt/nickel et nickel/silicium, les échantillons Co/Ni/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 (figure II.4). Les échantillons sont recuits à des différentes températures dans la gamme 300 - 800 °C et pour une durée fixe (20 min).

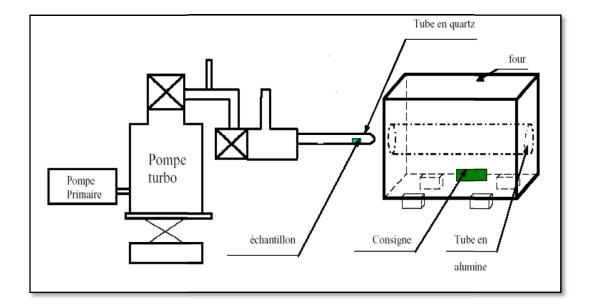


Figure II.4. Montage expérimental du système de recuit utilisé.

II. Techniques de caractérisation.

Pour caractériser les échantillons soumis à l'étude, nous avons utilisé différentes techniques d'analyse. Il s'agit de :

- La diffraction des rayons X
- La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford
- La spectroscopie Raman
- La méthode des quatre pointes
- La microscopie à force atomique
- 1. La diffraction des rayons X.
- a. Principe de la diffraction.

La diffraction des rayons X (DRX) est utilisée principalement pour identifier les phases cristallines présentes dans un matériau et leurs orientations cristallines [91]. 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 avec 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; on parle alors de phénomène de «diffraction».

La figure II.5 schématise le principe de la diffraction des rayons X. il faut se rappeler que la longueur d'onde du faisceau incident doit être de l'ordre de grandeur des distances interéticulaires.

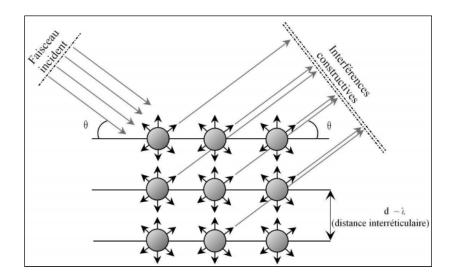


Figure II.5. Schéma de principe de la diffraction des rayons X.

Quand la différence de marche entre les rayons incidents et les rayons diffractés par les plans atomiques est égale à un nombre entier de fois la longueur d'onde, il y a interférence constructive. Soit 20 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 :

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

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

b. Technique de mesure.

Les diffractomètres actuels utilisent le montage de Bragg-Brentano (figure II.6). Le faisceau des rayons X émis par le tube est limité par une fente de divergence afin de contrôler la surface irradiée de l'échantillon situé au centre du goniomètre. Le faisceau est focalisé par une fente réceptrice placée devant le détecteur qui enregistre l'intensité. L'anode du tube à rayons X, les cristallites de l'échantillon participant à la

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

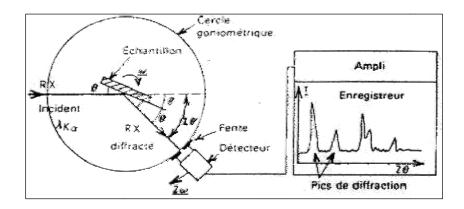


Figure II.6. Schéma d'un diffractomètre à compteur opérant selon la configuration de Bragg-Brentano.

c. Diffraction en incidence rasante (GIXRD) [52].

L'intérêt grandissant pour l'analyse structurale de surface ou d'une certaine épaisseur proche de la surface d'un matériau a permis l'essor depuis ces dernières années de la diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXRD - Grazing Incidence X-Ray Diffraction). Non destructive, cette technique a ouvert de nouvelles perspectives, plus particulièrement dans l'étude des modifications de la structure cristalline des couches minces qui apparaissent suite aux processus de recuit, de l'implantation ionique et autres.

La diffraction des rayons X en incidence rasante permet de déterminer la distribution en profondeur des différentes phases cristallines composant la surface d'un solide, entre quelques nanomètres et quelques micromètres en ajustant l'angle d'incidence α des rayons X sur la surface du solide à analyser.

Vu que l'indice de réfraction des solides dans la gamme des rayons X est nettement inférieur à l'unité (écart de 10⁻⁵-10⁻⁶), une réflexion spéculaire ou quasitotale apparaît pour des angles d'incidence de quelques dixièmes de degré. A de tels angles, l'onde transmise est évanescente et sa profondeur de pénétration est très faible (quelques nanomètres, dépendant du matériau et de la longueur d'onde des rayons X),

mais celle-ci augmente très rapidement dès que l'angle d'incidence s'éloigne de cette valeur critique de réflexion totale α_c . A partir d'une telle propriété, l'analyse de surface d'un solide plan est alors possible par une détection de la diffraction ou de la fluorescence de la surface sous incidence rasante

En général, une expérience de diffraction sous incidence rasante se présente comme l'indique la figure II.7.

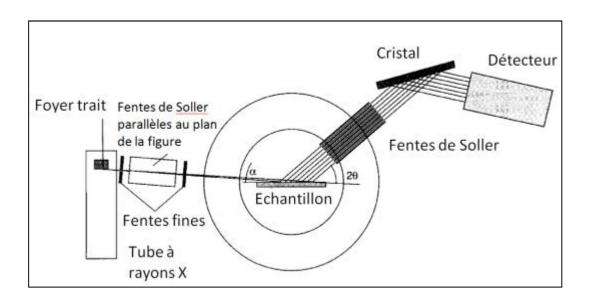


Figure II.7. Montage de diffraction X sous incidence rasante.

d. Identification des phases.

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

L'identification des phases formées se fait par comparaison des spectres obtenus avec les fiches JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standard Studies) [92]. Ces fiches listent les positions des pics associés aux différents plans des composés dont la structure est connue. La comparaison des positions angulaires des pics observés dans les diagrammes DRX expérimentaux avec les positions des pics de diffraction répertoriés dans ces fiches, permet d'identifier les phases présentes dans le matériau.

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

Les couches de siliciures analysées sont très minces. La quantité de la matière qui diffracte est faible, donc les pics sont de faibles intensités et ils sont souvent parasités par un bruit de fond. Une acquisition du signal suffisamment longue dans le temps permet de s'affranchir de cet effet. Enfin, de nombreuses raies parasites provenant de l'expérience en elle-même ou encore du substrat de silicium rendent difficile l'identification des pics associés aux siliciures formés [26].

e. 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 K_{α} du cuivre de longueur d'onde λ = 1,54178 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 angles 20 compris entre 25 et 60°. Les diagrammes obtenus ont été confrontés aux fiches de la base de données PDF-2 de JCPDS.

2. Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS).

a. Principe de la technique.

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

Elle repose sur le bombardement de l'échantillon par des ions légers (généralement He, H) d'énergie relativement élevée (de l'ordre du MeV) et permet d'acquérir un spectre énergétique en quelques minutes. Il faut noter que l'étude des matériaux isolants nécessite une métallisation à l'effet d'éliminer l'accumulation de charges électriques à leur surface.

La technique RBS consiste à mesurer l'énergie des particules chargées (habituellement alpha) qui sont rétrodiffusés hors d'un échantillon (figure II.8). La

quantité de la perte d'énergie lors de la collision avec les noyaux atomiques dépend de numéro atomique Z de chaque élément présent dans la cible. L'analyse en énergie des particules rétrodiffusées élastiquement par les atomes constituant la cible va permettre d'identifier la masse M₂ des atomes de la cible, leur position en profondeur ainsi que leur concentration [93].

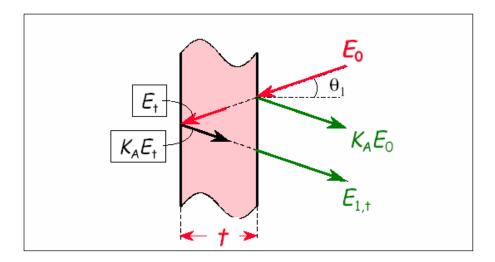


Figure II.8. Principe de l'analyse RBS avec trajectoire et énergie des particules.

Actuellement, la RBS est mise en œuvre par le biais des accélérateurs de type Van de Graff produisant des faisceaux d'ions mono-énergétiques légers, le plus souvent des ions légers d'hélium d'énergie allant de quelques centaines de KeV à quelques MeV. Lorsqu'un matériau est bombardé par un faisceau de haute énergie, la majorité des particules incidentes se retrouvent implantées en profondeur dans le matériau. Cependant, une certaine fraction entre en collision directement avec les atomes de la cible au voisinage de la surface. La RBS consiste donc à mesurer le nombre et l'énergie de ces ions qui sont rétrodiffusés après interaction avec les atomes de la cible. Ces informations permettent d'accéder aux masses atomiques et aux concentrations élémentaires des constituants de la cible en fonction de la profondeur. Cette collision peut être traitée comme un choc élastique en utilisant la mécanique classique [94].

b. Concepts de base.

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

- ♣ Concept de collision de deux particules, entraînant le facteur cinématique.
- ♣ Concept de probabilité de collision d'où la section efficace de rétrodiffusion.
- ♣ Perte d'énergie du projectile dans la cible, déterminée par le pouvoir d'arrêt.
- ♣ Dispersion statistique dans la perte d'énergie (straggling).

i. Facteur cinématique.

La technique RBS est basée sur le modèle de collision élastique entre une particule incidente (a) et un noyau cible (A). On considère que le noyau A est au repos et que la particule incidente s'approche du noyau avec une vitesse constante et une énergie E₀. Le schéma de la collision est illustré à la figure II.9.

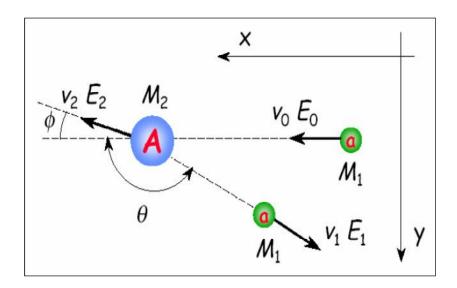


Figure II.9. Diffusion élastique de particules chargées incidentes (a) suite à une interaction coulombienne avec un noyau cible (A).

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

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

Comme il s'agit d'une collision élastique supposée non influencée par les forces extérieures, il y a la conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement. Le facteur cinématique K est défini comme le rapport entre l'énergie E

de la particule incidente après la collision et son énergie initiale E_0 . Il est donné par la relation (II.2) :

$$K = \frac{E0}{E_1} = \left(\frac{V_1}{V_0}\right)^2 = \left[\frac{\left(M_2^2 - M_1^2 Sin^2 \theta\right)^{\frac{1}{2}} + M_1 Cos \theta}{M_1 + M_2}\right]^2 \qquad (II.2)$$

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

Donc, pour déterminer la masse (M_2) de la cible, c'est-à-dire la nature de la cible, il suffit de connaître E_0 et θ [95].

ii. Section efficace de diffusion.

La section efficace de diffusion coulombienne sert à déterminer (pour une analyse quantitative) le nombre d'atomes cibles par unité de surface à partir de la mesure du nombre de particules diffusées dans un angle solide ($d\Omega$) à l'angle moyen θ par rapport à la direction incidente (figure II.10). [96]

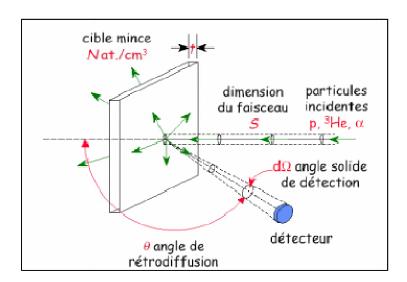


Figure II.10. Section efficace différentielle.

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:

$$(Nt)_i = \frac{A_i \cos \theta 1}{Q\Omega \sigma_i(E_0, \theta)} \dots (II.3)$$

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:

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

avec:

E₀ : énergie du projectile juste avant la rétrodiffusion.

 Z_1 : numéro atomique du projectile.

M₁: masse atomique du projectile.

Z₂ : numéro atomique de l'atome-cible.

M₂: masse atomique de l'atome-cible.

e : la charge électronique.

On remarque que $\sigma_i(E_0, \theta)$ est proportionnelle à $1/(E_0)^2$ d'où l'intérêt à travailler à basse énergie. Toutefois, il y a une limite car à basse énergie, l'interaction n'est plus coulombienne par suite de l'effet d'écran des couches électroniques et la relation précédente n'est plus valable. Cependant, la section efficace reste proportionnelle à $1/(E_0)^2$. Donc la sensibilité sera meilleure pour les ions lourds que pour les ions légers [94].

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

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

Et pour des valeurs de M1<<M2, cette expression peut être écrite sous forme d'un développement limité comme:

$$\frac{\mathrm{d}\sigma(\theta)}{\mathrm{d}\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4 \mathrm{E}_0}\right)^2 \left[\sin^{-4}\left(\frac{\theta}{2}\right) - 2\left(\frac{M_1}{M_2}\right)^2 + \dots\right] \tag{II.6}$$

 $\label{eq:Dans_le_système} \text{ MKSA, le facteur } \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4 E_0}\right)^2 \text{devient} \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{16\pi \varepsilon_0 E_0}\right)^2 \ \text{et la}$

section efficace, pour M1<<M2, devient

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

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

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

Où:

Q: le nombre des particules incidentes

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

t: l'épaisseur du film

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

iii. Pouvoir d'arrêt.

Quand un faisceau de particules chargées de quelque MeV pénètre dans la cible, il perd son énergie graduellement avec la profondeur X. Les projectiles ont une énergie (inférieur à E₀) qui est fonction du pouvoir d'arrêt du milieu [96]. Le pouvoir d'arrêt ou la section efficace d'arrêt exprime une perte d'énergie par atome par unité de surface, et il est donné par la relation suivante [97] :

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

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

iv. 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 [97] :

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

X : la profondeur où le projectile est diffusé.

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

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

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

v. 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 :

$$\Omega_{\rm B}^2 = 4\pi \, {\rm Z_1}^2 {\rm e}^4 {\rm Z_2} {\rm N} \Delta {\rm x} \dots$$
 (II.11)

Avec

N: Nombre d'atomes cible par cm³

 Z_1 : numéro atomique de la particule incidente.

Z₂ : numéro atomique de la particule cible

e : Charge de l'électron

c. Dispositif expérimental associé à la RBS.

L'accélérateur, la chambre et le détecteur constituent les trois parties principales des équipements de la technique. L'accélérateur produit le faisceau d'ions énergétiques (de 400 KeV à quelques MeV). Les échantillons sont placés sur un porte cible mobile qui se trouve dans la chambre de détection. Le détecteur est apte à être positionné pour différents angles de détection [98]. L'ensemble électronique de mise

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

L'ensemble est schématisé sur la figure II.11.

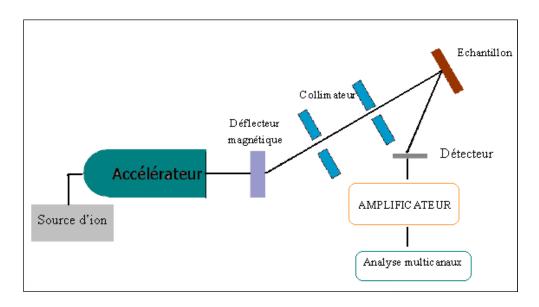


Figure II.11. Schéma d'un montage général de la technique RBS.

On a effectué toutes les analyses RBS au niveau de l'accélérateur électrostatique de type Van de Graaf 3.75 MV du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) (figure II.12). Les mesures ont été réalisées à température ambiante avec un faisceau d'ions α He⁺ d'énergie 2 MeV et un courant de 45 nA.

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

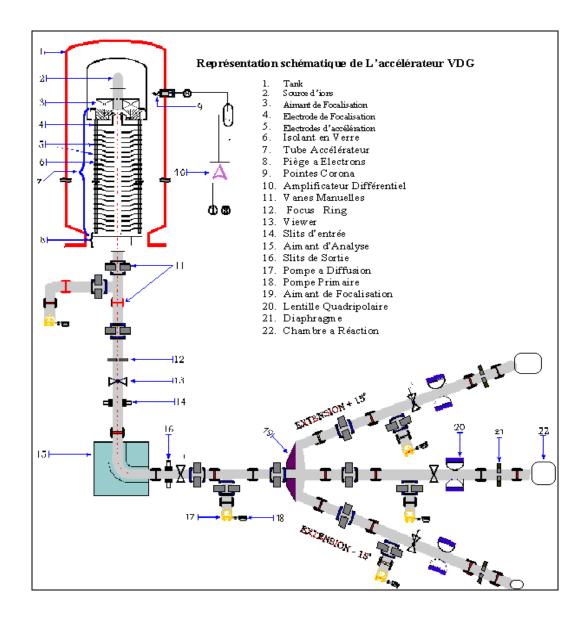


Figure II.12. Représentation schématique de l'accélérateur Van De Graaf [94].

d. Mesure de l'épaisseur des couches minces.

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

A partir du spectre énergétique RBS, on déduit l'épaisseur de la couche en évaluant la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de l'élément dont on veut mesurer l'épaisseur. FWHM est donnée par [99] :

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

FWHM: Full Width Half Maximum est la largeur à mi-hauteur du pic; elle est donnée en fonction de l'énergie des projectiles rétrodiffusés (figure II.11)

ε: le pouvoir d'arrêt du matériau considéré.

N : La concentration atomique du matériau considéré.

KE₀ : l'énergie rétrodiffusée à la surface du film.

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

La largeur à mi-hauteur varie avec l'épaisseur de la couche. La figure II.13 montre une relation de proportionnalité entre l'épaisseur de la couche et la largeur à mi-hauteur. On note que pour une énergie de 2 MeV des ions d'He, la résolution en profondeur de la RBS est de 10 à 30 nm pour un détecteur de Si avec une énergie 15 à 18 KeV par canal [99]. En général, la résolution RBS en profondeur est de l'ordre de 20 à 30 nm, mais elle peut être aussi inférieure à 2-3 nm près de la surface d'un échantillon. Les profondeurs typiques d'analyse sont moins de 2000 nm, mais l'utilisation des protons, plutôt que les ions d'hélium, comme particules incidentes peut augmenter l'ordre de grandeur de la profondeur analysée [100].

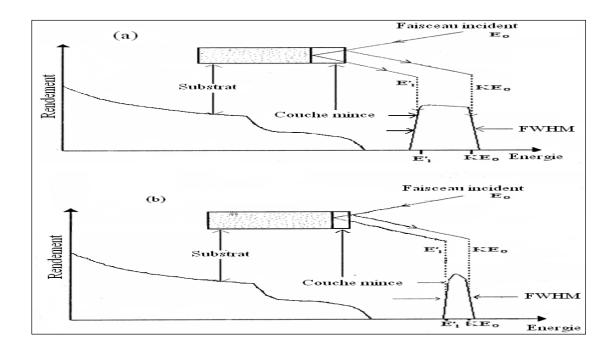


Figure II.13. Schéma représentatif d'un spectre RBS avec la variation de FWHM en fonction de l'épaisseur de la couche.

e. Programme RUMP (Rutherford Universal Manipulation Program).

Pour le traitement des spectres RBS, on a utilisé le programme universel RUMP. Celui-ci simule la diffusion de particules chargées sur des cibles constituées de couches homogènes en composition et en épaisseur. Ce programme, fonctionnant

de manière itérative et en mode conversationnel, ajuste un spectre expérimental à la simulation du spectre en énergie des particules diffusées dans l'échantillon.

La simulation peut être menée dans la plupart des géométries, à condition que la diffusion se fasse vers l'arrière (angle de diffusion $\theta \ge 90^{\circ}$). La technique RBS est une méthode absolue par ajustements successifs de la courbe calculée aux points expérimentaux [101].

En d'autres termes, pour réaliser une simulation d'un spectre RBS, le programme RUMP considère chaque couche de l'échantillon qui est lui-même assimilé à un empilement de sous-couches d'épaisseur élémentaire, de composition uniforme et suffisamment fine pour que la section efficace de diffusion Rutherford en cible mince puisse être utilisée. La simulation s'effectue par sous-couches successives à partir de la surface de la cible. La perte d'énergie dans chaque sous-couche est uniquement fonction de sa composition et de l'énergie du projectile à l'entrée de cette sous-couche. La contribution au spectre en énergie des particules diffusées dans chaque sous-couche est constituée d'un signal ayant une forme trapézoïdale comme le montre la figure II.14. Le spectre final est construit comme une superposition des contributions de chaque élément de chaque sous-couche.

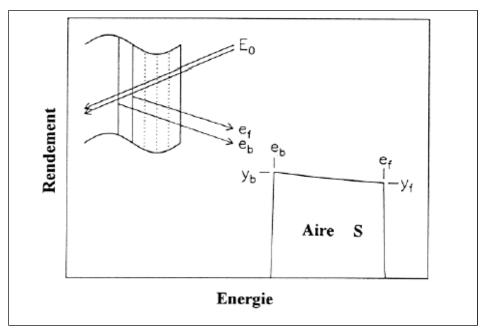


Figure II.14. Caractéristique d'une forme trapézoïdale du signal RBS.

où:

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

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

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

3. Spectroscopie Raman.

a. Introduction.

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.

b. Principe général.

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 [102] :

- ❖ 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 vibrationnelle.

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).

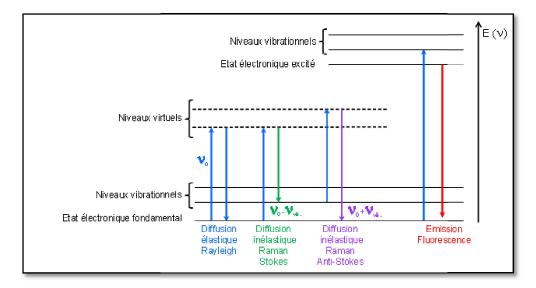


Figure II.15. Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman. v_0 correspond à la fréquence d'excitation du laser, v_{vib} correspond à la fréquence de vibration de la molécule analysée.

L'intensité d'une raie de diffusion Raman est proportionnelle à l'intensité de la radiation excitatrice, à l'inverse de sa longueur d'onde d'excitation λ à la puissance 4 (1/ λ^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. Comme le montre la figure II.15, l'excitation dans le cas de la diffusion anti-Stokes se 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 [103].

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 µm².

Ces systèmes de focalisation permettent des analyses à distance, sans contact avec l'échantillon ou l'objet [64]. 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.

c. Applications.

Tous les matériaux peuvent être analysés par spectroscopie Raman, quel que soit l'état sous lequel ils se présentent (solide, liquide ou gazeux) et sans préparation préalable particulière.

Les informations tirées d'un spectre Raman sont multiples (voir figure. II.16) :

- •la position des raies renseigne sur les espèces chimiques en présence dans l'échantillon.
- la largeur des pics à mi- hauteur fournit des informations sur la structure de l'échantillon.
- l'intensité d'un pic peut être reliée à la concentration de l'espèce.
- le déplacement des pics est fonction de l'état de contrainte et/ou de la température.

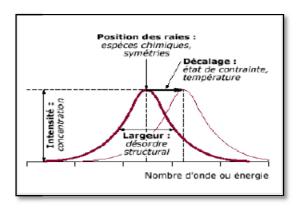


Figure II.16. Informations qualitatives et quantitatives fournies par une raie Raman.

Il est à noter que la position des raies Raman est indépendante de la fréquence et de la puissance du laser choisi. Cependant, un laser trop puissant peut entraîner un échauffement local de l'échantillon et être à l'origine d'un déplacement des pics.

d. Exemples d'applications :

- détermination de la nature chimique d'une espèce (acquisition d'un spectre de surface).
- étude de la répartition de différents composés (cartographie Raman en 2D ou 3D).
- étude de la diffusion d'un produit (profil).
- détermination du degré de cristallinité.
- analyse de contraintes.

e. Appareillage.

Dans notre étude, les spectres Raman ont été enregistrés à la température ambiante à l'aide d'un microscope Renishaw inVia présenté dans la figure II.17.



Figure II.17. Dispositif expérimental de l'appareillage (micro-Raman).

Les éléments de base formant un spectromètre Raman sont représentés dans la figure (II.18):

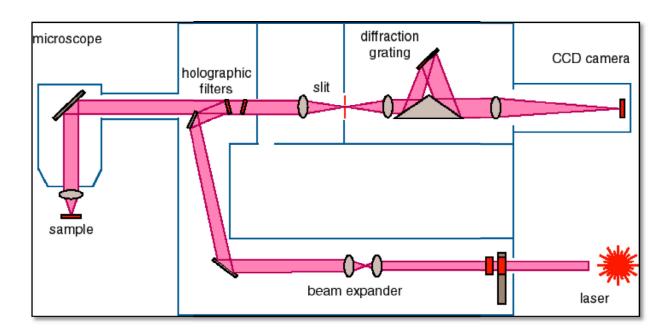


Figure II.18. Représentation schématique d'un spectromètre Raman (Renishaw).

i. source laser:

Le laser fournit une radiation monochromatique de longueur d'onde stable et connue (632.2 nm). Il existe des sources laser dans l'ultraviolet (UV), le visible et le proche infra-rouge (NIR) que l'on utilise selon la nature de l'échantillon à analyser et le but de l'analyse.

Un pré-monochromateur ou filtre interférentiel situé juste après le laser élimine les raies parasites plasma se trouvant au voisinage de la raie laser excitatrice. Le faisceau passe ensuite par un polariseur placé à l'entrée du microscope, fixant la polarisation incidente.

ii. Microscope.

Le microscope focalise le spot laser incident sur la surface de l'échantillon, via l'objectif approprié, puis dirige les photons diffusés vers le spectromètre. Un analyseur permet de fixer la polarisation de l'onde diffusée.

iii. Filtre de réjection.

Le processus Raman étant peu intense, un filtre holographique de type « notch » ou « edge » (notch dans notre cas) est utilisé pour séparer le signal d'intérêt du signal Rayleigh beaucoup plus intense.

iv. Monochromateur.

Les photons diffusés arrivent dans le monochromateur par une fente (ou trou confocal) permettant de localiser spatialement la lumière. Un miroir prismatique dirige ensuite les photons sur un réseau holographique de 600, 1200, 1800, 2600 ou 3600 traits/mm, dispersant les photons selon leur longueur d'onde (600 dans notre cas). Le choix du nombre de traits étant fonction de la longueur d'onde incidente Chaque radiation est ensuite focalisée par une lentille sur le détecteur.

v. Détecteur.

Il existe deux types de détecteurs sur le marché : CCD (dans notre cas) ou InGaAs selon la gamme de longueurs d'onde que l'on souhaite analyser.

*Détecteur CCD (Charge Coupled Device) : il s'agit d'un détecteur multicanal permettant de recueillir simultanément des informations spatiale et spectrale concernant l'échantillon analysé. Son domaine spectral est compris entre 400 nm et 1µm.

*Détecteur InGaAs (monocanal) : il s'agit d'un détecteur spécialement conçu pour l'IR. Il présente un rapport signal/bruit meilleur qu'un détecteur CCD, mais une résolution moindre.

f. Imagerie Raman et profil.

i. Imagerie Raman.

Une zone d'intérêt est sélectionnée à la surface de l'échantillon, lequel est visualisé grâce à une caméra vidéo. La zone à analyser est ensuite divisée en pixels de taille définie. Le laser est alors focalisé sur le premier pixel et le spectre Raman correspondant est enregistré. L'échantillon, monté sur une platine motorisée en XYZ ou platine piézo (pour des déplacements plus fins), est déplacé de façon à ce que le laser soit focalisé sur le deuxième pixel, où un autre spectre Raman est collecté etc.... Il y a donc à la fin de l'analyse autant de spectres que de pixels, la durée de l'expérience dépend notamment du nombre de pixels défini au départ.

• Il est alors possible de sélectionner une bande caractéristique d'un élément donné et de reconstruire l'image en fonction de la variation de l'intensité de cette bande par intégration de l'aire sous le(s) pic(s) : on obtient une image caractéristique de la répartition de cet élément dans la zone analysée.

- L'image peut également être reconstruite en fonction de la position relative du pic considéré : on accède ainsi à la distribution des contraintes, le sens de déplacement du pic étant caractéristique d'une contrainte en traction (déplacement du pic vers les courts nombres d'onde) ou d'une contrainte en compression (déplacement du pic vers les grands nombres d'onde). Il faut alors un pic de référence (ligne d'émission plasma du laser).
- Enfin, l'image peut être reconstruite en fonction de la largeur à mi- hauteur du pic d'intérêt, caractéristique de la structure de l'échantillon.

Par ailleurs, il est possible de sélectionner au départ une bande d'intérêt qui seule participera à la formation de l'image Raman. Etant beaucoup plus rapide que d'acquérir un spectre complet pour chaque pixel, cette technique est très adaptée par exemple à la détection de contaminants sur de larges zones.

ii. Profil.

Sur le même principe que l'imagerie Raman, il est possible de collecter un spectre Raman à des intervalles réguliers le long d'une ligne. Le profil peut être réalisé dans le plan XY de l'échantillon, ou en profondeur selon l'axe Z (pour les échantillons transparents). Dans le cas d'un profil en profondeur réalisé sur un échantillon non transparent, il faut tenir compte des phénomènes d'absorption.

Cette technique permet par exemple de suivre la diffusion de produits (organiques ou inorganiques) dans l'échantillon en représentant l'évolution de l'intensité d'une bande caractéristique du produit de traitement en fonction de la profondeur dans l'échantillon.

- 4. Mesure de résistivité par la méthode des quatre pointes.
- a. Principe de la méthode.

La figure II.19 présente une piste conductrice de longueur L, de largeur W et d'épaisseur e dont la résistance R est donnée par la relation suivante :

$$R = \rho \cdot \frac{L}{S} = \rho \cdot \frac{L}{e \cdot W}$$
 (II.13)

Où ρ est la résistivité électrique moyenne de la piste.

Le rapport L/W peut être considéré comme un "nombre de carrés" et le rapport ρ/e est appelé résistance carré Rs en Ω/\Box (nombre d'ohm par carré).

Pour les dispositifs, L et W sont caractérisés par le dessin des masques.

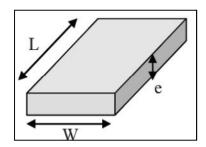


Figure II.19. Schéma représentant une piste conductrice de longueur L, de largeur W et d'épaisseur e.

Pour mesurer la résistance, la méthode la plus utilisée est la méthode des 4 pointes (figure II.20). Elle suppose que l'épaisseur du film est négligeable devant les autres dimensions. Quatre pointes alignées et à égale distance les unes des autres touchent le matériau avec une certaine profondeur qui dépend du type de pointes utilisées. Un courant *I* de valeur connue est appliqué entre les deux pointes extrêmes. La tension *V* est mesurée entre les deux pointes centrales [26].

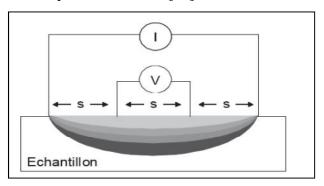


Figure II.20. Représentation schématique du dispositif expérimental de la mesure de résistance par la méthode des 4 pointes. Les pointes sont équidistantes d'une distance s

La loi d'Ohm donne l'expression de la résistance du matériau traversé par un courant :

$$\frac{V}{I} = K.Rs...(II.14)$$

K est un coefficient sans dimension caractéristique de la géométrie bidimensionnelle (forme des contours, position des contacts). *K* peut être calculé analytiquement dans quelques cas particuliers très simples, par exemple pour quatre pointes équidistantes alignées sur une couche sans limites (considérée comme infinie) :

$$K = \log(2)/\pi$$
....(II.15)
d'où 1/K= 4,532

b. Performances de la technique.

Il s'agit d'une technique très simple puisqu'elle mesure directement Rs (et donc la résistivité électrique) de la couche analysée: aucun motif n'est nécessaire. Si l'on considère un modèle d'une couche uniforme (ex : NiSi) formée sur le substrat silicium, nous avons la relation suivante :

$$\frac{1}{Rs_{TOTAL}} = \frac{1}{Rs_{NiSi}} + \frac{1}{Rs_{substrat}}$$

Or $\frac{1}{Rs_{substrat}}$ est négligeable (de l'ordre de $10^{-3}\Omega^{-1}$ pour un substrat dopé p). Ceci nous permet d'obtenir facilement la résistance moyenne du siliciure formé [26]. Le dispositif expérimental utilisé est de type Keithely 2401 opérant à la température ambiante.

5. Microscopie à force atomique (AFM) [104].

Le principe du microscope à force atomique (AFM) consiste à déplacer une pointe située au bout d'un levier à la surface d'un échantillon qui peut être conducteur ou isolant (figure II.21).

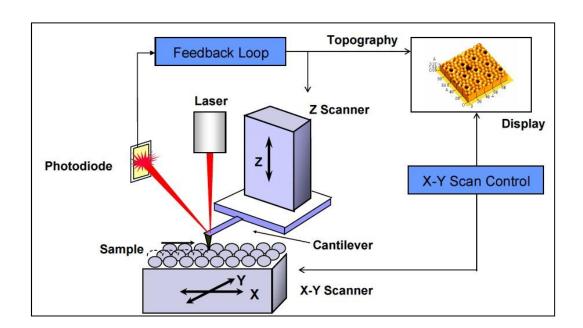


Figure II.21. Schéma de principe d'un AFM.

La déflexion du levier, résultant des forces d'interaction pointe/surface, est enregistrée à l'aide d'un laser et d'un détecteur. L'image, obtenue par microscopie électronique MEB d'une pointe AFM est reportée sur la figure II.22. Le rayon en bout

depointe est de l'ordre de 20 à 60 nm alors que la constante de raideur du levier varie de 0.5 à0.006 N/m. Les forces d'interaction mesurées sont de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-8} N.

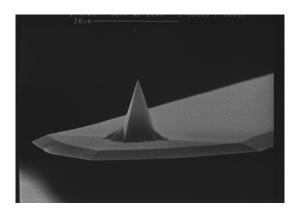


Figure II.22. Image d'une pointe AFM[105].

Le type de force qui s'exerce sur la pointe (attractive ou répulsive) est indiqué selon la distance pointe / surface. Ces forces peuvent avoir des origines diverses.

Il peut s'agir de force de type Van der Waals, de forces magnétiques, électrostatiques ou encore capillaires selon la nature de l'échantillon analysé. On distingue deux modes d'utilisation de l'AFM et qui sont schématisés sur la figure II.23. Le mode contact (forces répulsives) correspond au cas où la pointe est systématiquement en contact doux avec la surface. Par contact doux, il faut comprendre un contact tel que les forces de contact soient inférieures en norme aux forces de liaison qui existent au sein de l'échantillon. Le mode vibrant ou vibratoire utilise une pointe en vibration permanente de telle sorte que la pointe touche l'échantillon uniquement au plus bas de la déflexion. Ce mode permet une résolution latérale meilleure (1 à 5 nm) et permet d'analyser des échantillons mous.

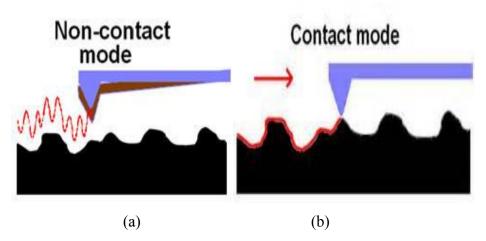


Figure II.23. Mode vibratoire (a) et mode contact (b) en AFM.

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.

6. Conclusion.

Les techniques expérimentales utilisées sont parfaitement adaptées à l'étude de nos échantillons et elles sont complémentaires.

La diffraction des rayons X a permis de déterminer le degré de cristallinité des films et l'identification des siliciures qui se forment.

La mesure de la résistivité a permis d'analyser la cinétique de formation et croissance des phases interfaciale en fonction du recuit. La microscopie à force atomique a permis de fournir des informations sur la morphologie de surface. La RBS a permis de déterminer avec précision les épaisseurs des couches Co, Ni et leurs siliciures ainsi que leur stœchiométrie atomique.

Chapitre III

Résultats et discussion

Ce chapitre est relatif aux résultats de l'étude des cinétiques de formation et de croissance de siliciures de nickel et de cobalt dans les échantillons représentant les systèmes Co/Ni/Si et Ni/Co/Si. On rappelle que les échantillons sont élaborés par évaporation thermique sur un substrat de silicium monocristallin Si (100) et ont subi un recuit thermique entre 300 et 800°C. Les échantillons non recuits sont des référentiels. Lors de cette étude, l'accent est mis sur l'effet de la température de recuit sur la formation et la stabilité thermique des différents siliciures formés lors de la réaction à l'état solide entre le nickel, le cobalt et le silicium.

Les mesures électriques par la méthode des quatre pointes, la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS), la Spectroscopie Raman et la microscopie à force atomique (AFM) sont les principales techniques d'analyse mises en œuvre dans ce travail.

I. Echantillons Co/Ni/Si recuits à différentes températures.

1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La figure III.1 représente le spectre de DRX de l'échantillon de référence (Co/Ni/Si non recuit).

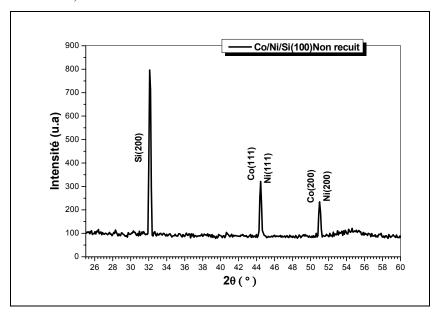


Figure III.1. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon de référence.

Le diagramme de diffraction DRX de l'échantillon Co/Ni/Si non recuit montre que les couches minces de cobalt et de nickel déposées sur du silicium monocristallin sont bien de structure polycristalline et ce à travers la présence de pics correspondants.

La base de données des diagrammes de diffraction montre que les pics de cobalt et de nickel apparaissent pratiquement aux mêmes positions angulaires. Ainsi, comme la montre la figure, en raison de la même structure cristalline de ces deux éléments, les pics se chevauchent et il est impossible de distinguer ceux du cobalt de ceux du nickel. Nous remarquons qu'avant recuit qu'il n'y a aucune évidence quant à la présence de phases de siliciure, ce qui prouve que les réactions à l'état solide aux interfaces du système Co/Ni/Si n'ont pas lieu.

Après un recuit effectué à la température de 300°C (figure III.2), on voit que le pic de diffraction situé à $2\theta = 45.24^{\circ}$ a complètement disparu, alors que celui correspondant à $2\theta = 51.79^{\circ}$ persiste toujours avec un léger changement dans son intensité. En outre, des pics correspondant à la phase Ni₂Si sont apparus aux positions angulaires : 39.53, 45.03 et 65.94. Ils correspondent respectivement aux plans de diffractions : (211), (301) et (312). On rappelle que la formation de cette phase a lieu à une température de 250° C par l'interaction entre Ni et Si selon la réaction $2Ni + Si \rightarrow Ni_2Si$. On doit noter ici que les positions des pics de diffraction de la phase Ni_2Si et ceux de Co_2Si sont quasiment identiques. Le pic de diffraction qui reste inchangé est associé à la couche de cobalt qui n'a pas réagi, alors que le pic qui a disparu $(2\theta = 45.24^{\circ})$ correspond à Ni qui s'est transformé en siliciure Ni_2Si . Ce dépouillement est basé sur les résultats RBS qui seront présentés ultérieurement.

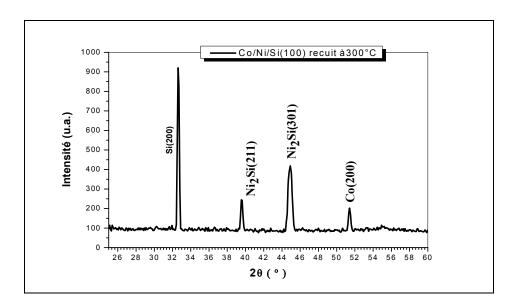


Figure III.2. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon recuit à 300°C.

De plus, la position angulaire de la raie (301) de la phase Ni_2Si enregistrée sur le spectre DRX a subi un léger déplacement vers les bas angles de diffraction, par rapport à la base des données JCPDS qui indique une position angulaire de 45.56° (voir annexe). Ce déplacement est probablement dû à l'existence de contraintes créées par la diffusion des atomes de cobalt dans la phase Ni_2Si lors du recuit thermique. Cela explique encore la légère diminution dans l'intensité du pic de Co localisé à $2\theta = 45.24$ °.

Le spectre DRX pour l'échantillon recuit à 400°C est illustré dans la figure III.3.

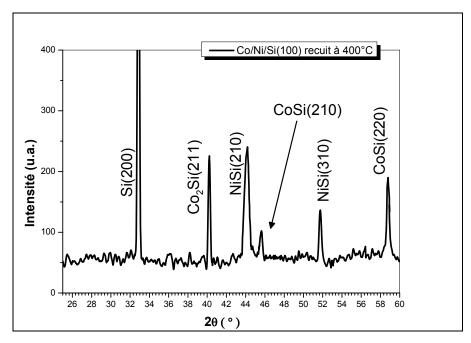


Figure III.3. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon recuit à 400°C.

On remarque que le pic correspondant au cobalt a totalement disparu du spectre, ce qui traduit par la réaction de ce dernier avec les atomes Si pour former des siliciures de cobalt. En effet, et comme le spectre montre, à la position angulaire de 2θ = 40.23° , on enregistre un pic de diffraction qui correspond à la phase Co₂Si avec l'orientation de (211). La simulation du spectre RBS du même échantillon a permis de confirmer la formation du composé Co₂Si au lieu de Ni₂Si. On note aussi la présence de deux pics qui correspondent aux plans de diffraction (201) et (220) de la phase CoSi apparaissant aux angles $2\theta = 45.63$ et 58.78° , respectivement. On rappelle que ces deux phases (Co₂Si et CoSi) se forment simultanément [106] et c'est ce qui

explique leur coexistence à cette température. La phase CoSi est probablement formée par la diffusion des atomes Si à travers les siliciures de nickel et via les joints de grains, et par leur réaction avec le cobalt. En plus de ces siliciures de cobalt, un pic de diffraction, enregistré dans ce spectre à $2\theta = 44.19^{\circ}$, est attribué à la phase monosiliciure de nickel NiSi. La présence de cette phase en même temps que la disparition de la phase Ni₂Si indique que la transformation Ni₂Si \rightarrow NiSi est complètement achevée à cette température.

Par rapport aux positions angulaires fournies par la base des données JCPDS (voir l'annexe), on constate que les pics enregistrés dans ce spectre ne subissent pas un déplacement remarquable dans leurs positions angulaires, comparé à celui que l'on a remarqué dans le cas de l'échantillon recuit à 300°C. Ceci laisse supposer l'absence de diffusion des atomes de cobalt dans la phase NiSi et des atomes de nickel dans les phases Co₂Si et CoSi. Ce résultat peut bien expliquer la disparition totale de la phase ternaire riche en métal (Co_xNi_{1-x})₂Si et la non formation d'aucune phase ternaire monosiliciure de type (Co_xNi_{1-x})Si (on le verra ultérieurement dans la partie RBS).

Le spectre de diffraction de l'échantillon Ni/Co/Si(100) recuit à 500°C (figure III.4) semble mettre en évidence la disparition totale de la phase CoSi vu l'absence des pics de diffraction qui lui sont associés. Cependant, la simulation du spectre RBS du même échantillon montre la persistance d'une fine couche correspondant à cette phase. Nous constatons aussi la présence de la phase NiSi à travers l'apparition des mêmes pics enregistrés dans l'échantillon recuit à 400°C, ce qui indique que le monosiliciure de nickel demeure toujours stable après traitement effectué à 500°C. Le pic associé au siliciure de cobalt riche en métal Co_2Si a été également enregistré dans ce spectre. En plus des raies relatives à ces deux siliciures formés Co_2Si et NiSi, le spectre DRX renferme des pics de diffraction qui sont attribués à la phase ternaire $(Co_xNi_{1-x})Si_2^3$, et il s'agit des pics diffraction (200) et (220) positionnés respectivement à $2\theta = 33.26^\circ$ et 47.18° . En se basant sur l'analyse des résultats de la simulation RBS, on peut suggérer que la formation du composé ternaire a lieu suite à la diffusion des atomes de cobalt dans NiSi2 lors de sa croissance.

⁻

³Les informations sur cette phase fournies par les bases de données des fiches JCPDS sont très limitées. Pour cela, on a compté sur les littératures pour confirmer la présence de ses pics et les indexer.

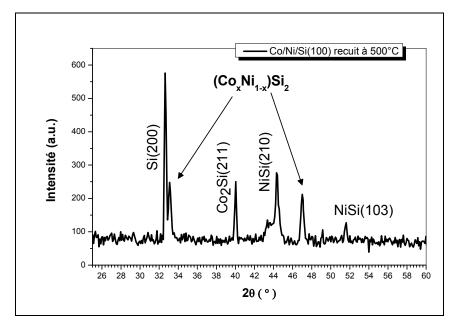


Figure III.4. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon recuit à 500°C

Dans le cas de l'échantillon recuit à 600°C (figure III.5), on remarque une légère augmentation de l'intensité de la raie de diffraction associée à la phase ternaire. Aussi, on note l'extinction totale de la raie assignée à Co₂Si et la transformation partielle de la phase CoSi en disiliciure CoSi₂.De plus, les raies correspondant à la phase NiSi ont complètement disparu, ce qui indique la transformation du monosiliciure de nickel en phase ternaire est achevée. La position angulaire du pic DRX principal de la phase CoSi ne subit pas de déplacement dans le spectre par rapport à celui de l'échantillon traité à 400°C. Ce fait indique qu'il n'y a pas de diffusion notable de Ni dans CoSi et, donc le non formation d'une phase ternaire monosiliciure de type (Co_xNi_{1-x})Si.

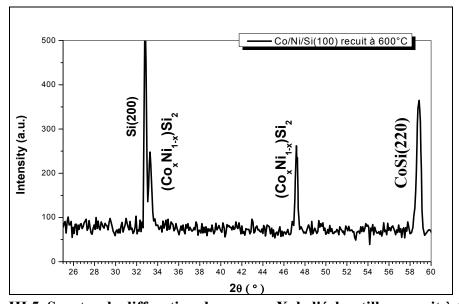


Figure III.5. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon recuit à 600°C.

En augmentant la température de recuit jusqu'à 700° C, la phase CoSi disparaît complètement en se transformant en $CoSi_2$ (Figure III.6). Cette dernière a consommé la totalité de la phase CoSi et elle est bien observable en DRX par la présence d'un pic positionné à $2\theta = 56.90^{\circ}$ correspondant à l'orientation (311). A cette même température également, aucun pic d'une phase du siliciure de nickel n'est détecté. Cela peut s'expliquer par le fait que tout le monosiliciure de nickel réagit avec le silicium et le cobalt pour former la phase de disiliciure ternaire (Co_xNi_{1-x})Si₂.

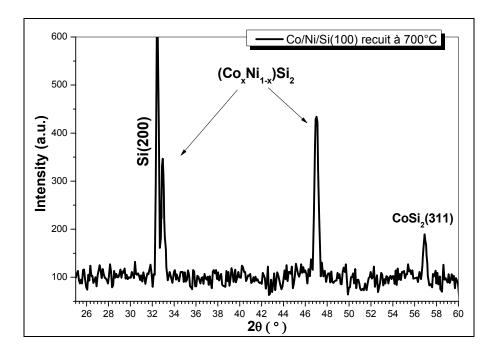


Figure III.6. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon recuit à 700°C.

Le spectre de DRX obtenu pour l'échantillon recuit à 800° C renferme presque les mêmes raies de diffraction que celui de l'échantillon traité à 700° C. On enregistre seulement une légère augmentation dans l'intensité du pic (311) de $CoSi_2$ situé à $2\theta = 56.88^{\circ}$. Les pics de la phase ternaire admettent les mêmes intensités et leurs positions angulaires ne changent pas, ce qui signifie que cette phase est stable à la température de 800° C. Selon la littérature [52], la phase $CoSi_2$ se forme à une température de 500° C, mais dans notre cas sa formation est retardée jusqu'à 700° C.

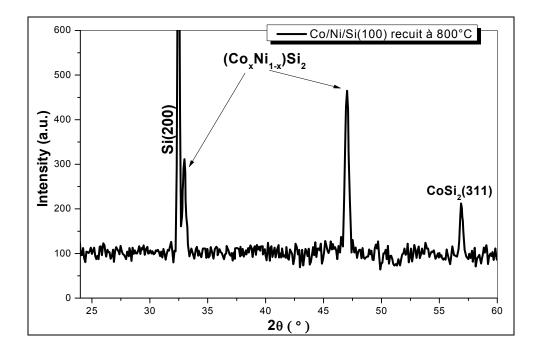


Figure III.7. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon recuit à 800°C.

2. Analyse 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, 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.

- Simulation des spectres RBS expérimentaux

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

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

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

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

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

$$K_1E_0 = aC_1 + b$$
....(III.2)

$$K_2E_0 = aC_2 + b...$$
 (III.3)

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

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

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

Les constantes de conversion associées sont donc :

$$a = 2.30$$
 et $b = -5$

Le spectre RBS de l'échantillon de référence (sans recuit) est représenté dans la figure III.8. Il présente deux parties distinctes correspondant au signal de Si pour les faibles énergies (~ 1.127 MeV) et au signal de la bicouche Ni/Co pour les énergies élevées (~ 1.522 MeV). Il convient de rappeler que les deux éléments Ni et Co sont voisins dans le tableau périodique, ce qui fait que leurs signaux RBS sont fusionnés au sein d'un pic unique. D'après la forme du spectre, nous pouvons dire que l'interface Ni/Si est propre et abrupte et qu'aucune réaction et/ou formation de phases ne s'est produite durant la préparation des échantillons, et ce dans les limites de la résolution de la technique. Cette analyse est en parfaite accord avec les résultats de la DRX. La simulation à l'aide du programme RUMP du spectre RBS de cet échantillon montre que l'épaisseur de la couche Co est égale à 300 Å, et celle de Ni est environ 150 Å. Il est à souligner que la position énergétique de Ni en surface est normale, cependant celle de Si est décalée vers les énergies inférieures à cause de la perte d'énergie des ions alpha (He⁺⁺) dans la couche de nickel qui se trouve sur la surface libre. Il est à noter aussi que les pics relatifs au carbone et à l'oxygène comme impuretés ne sont pas évidents, ce qui témoigne de la propreté de l'interface avec le substrat Si et de la pureté des films métallique.

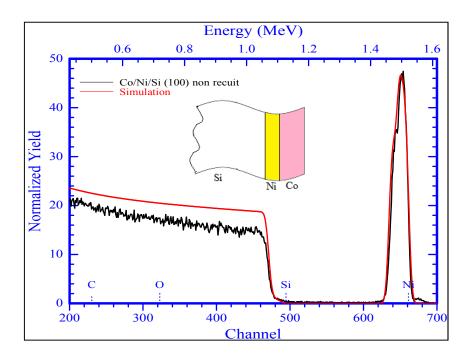


Figure III.8. Spectre RBS de l'échantillon Co/Ni/Si(100) non recuit (référence).

Données de la simulation :

====		====	======		=======================================
#	Thickne	ess	Sublaye	ers Compos	sition
1	300.00) A	auto	Co 100	.000
2	150.00	Α	auto	Ni 100.00	00
3	16000.00	Α	auto	Si 100.000	
===:		====			=======================================

Le spectre RBS de l'échantillon Co/Ni/Si(100) traité à 300°Cest illustré dans la figure III.9.

Le signal associé à la bicouche Co/Ni se caractérise par une légère 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 élargie. En effet, comme le montre la simulation de ce spectre, le nickel et le cobalt ont réagi avec le silicium pour former la phase ternaire (Co_xNi_{1-x})₂Si. Le processus de la formation des phases est montré dans la figure III.10.

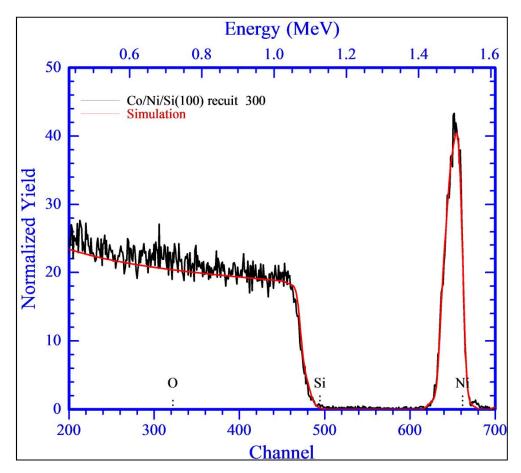


Figure III.9. Spectre RBS de l'échantillon Co/Ni/Si(100) recuit à 300°C.

Données de la simulation :

#	Thickness		Sublayers	Composition
1	190.00	Α	auto	Co 100.000
2	170.00	Α	auto	Ni 66.000 Si 34.000
3	110.00	Α	auto	Ni 60.000 Co 6.000 Si 34.000
4	100.00	Α	auto	Ni 55.000 Co 11.000 Si 34.000
5	90.00	Α	auto	Ni 34.000 Co 20.000 Si 34.000
6	16000.00	Α	auto	Si 100.000

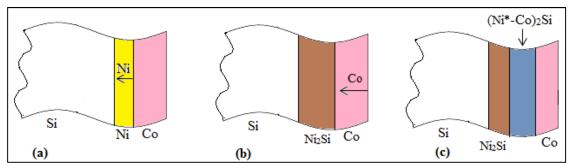


Figure III.10. Processus de la formation de la phase $(Co_xNi_{1-x})_2Si$: (a) formation de la phase Ni_2Si , (b) diffusion de Co dans Ni_2Si , (c) formation de $(Co_xNi_{1-x})_2Si$.

En se référant à la littérature [107], le nickel réagit avec le silicium pour former à l'interface Ni/Si le composé Ni₂Si à partir de 250°C. La simulation de ce spectre indique que la couche de cobalt d'épaisseur 30 nm n'est pas consommée totalement, et que seulement une couche d'épaisseur 11 nm a réagi. Sous l'effet de la température de recuit, les atomes Co diffusent donc dans la phase Ni₂Si formée auparavant à 250°C et, par conséquent, ils conduisent à la formation du siliciure ternaire (Co_xNi_{1-x})₂Si. La simulation RBS a permis d'estimer l'épaisseur de ce siliciure à environ 30 nm et l'existence d'un gradient de concentrations de Co le long de cette profondeur. La formation de cette phase ternaire est bel et bien confirmée par la technique DRX.

Il est facile de constater que l'accroissement de la température de recuit à 400°C (figure III.11) conduit à une diminution du signal RBS de Co/Ni. Les données de la simulation montrent une très nette évolution au niveau de la distribution des atomes Ni et Co. En effet, la phase ternaire a complètement disparu et on note la formation du siliciure de cobalt riche en métal Co₂Si et des deux monosiliciures de cobalt et de nickel. Le siliciure Co₂Si se forme à la surface de l'échantillon et admet une épaisseur de 11 nm. En dessous de cette couche, on observe la formation du monosiliciure de cobalt CoSi avec une épaisseur de 15 nm. Enfin, le monosiliciure de nickel NiSi, d'épaisseur 40 nm, est détecté à l'interface CoSi/Si.

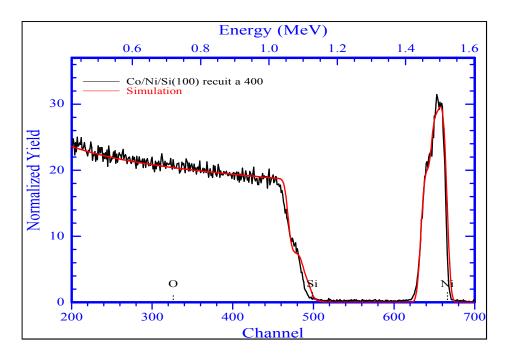


Figure III.11. Spectre RBS de l'échantillon Co/Ni/Si(100) recuit à 400°C.

-	,			•	•	. •	
1)on	nees	de	la	simu	เโЯ	ifion	•

 _

#	Thickne	ess	Sublay	yers Compo	sition
1	110.00	Α	auto	Co 66.000	Si 34.000
2	150.00	Α	auto	Co 50.000	Si 50.000
3	400.00	Α	auto	Si 50.000	Ni 50.000
4	16000.00	Α	auto	Si 100.000	
===:	=======	===	======	========	=======

Il est important de souligner que la séparation spatiale des phases CoSi et NiSi a eu lieu dans les deux systèmes étudiés Co/Ni/Si et Ni/Co/Si. Cette séparation de phases a été étudiée par d'Heurle et Finstad [75,76] dans un système de bicouches et pour des alliages métalliques (CoNi)/Si avec un excès de nickel (concentration Ni ≥50% at.).

Dans la figure III.12 on présente le processus de la séparation des phases proposé par d'Heurle et al. et qui est basé sur les cinétiques impliquées dans la croissance des deux monosiliciures.

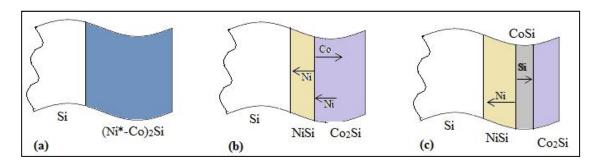


Figure III.12. Processus de la séparation des phases proposé par d'Heurle et al. à partir de la phase initiale (Ni*-Co)₂Si riche en Ni (a) vers la croissance de NiSi (b) et la croissance de CoSi (c) [75].

A partir d'une couche homogène de la phase (Co_xNi_{1-x})₂Si, le monosiliciure de nickel NiSi se forme en premier grâce à la diffusion des atomes de nickel à travers la couche. La grande mobilité des atomes de nickel dans la phase (Co_xNi_{1-x})₂Si assure la fourniture des atomes de Ni à l'interface NiSi/(Co_xNi_{1-x})₂Si jusqu'à ce que la couche (Co_xNi_{1-x})₂Si s'appauvrisse en nickel [24]. d'Heutre et al. ont suggéré que le reste de cette phase se transforme en Co₂Si. Après ce processus, les atomes de nickel (et de silicium) se libèrent du composée NiSi à l'interface NiSi/Co₂Si et les atomes Si diffusent vers la phase Co₂Si pour donner naissance finalement au monosiliciure de cobalt CoSi [23,47]. En même temps, Ni diffuse à nouveau dans le substrat de

silicium pour reformer la phase NiSi, ce qui suppose qu'il n'y a donc pas de transport d'atomes Si à travers la phase NiSi.

La figure III.13 montre le spectre RBS de l'échantillon Co/Ni/Si recuit à 500°C. D'après les résultats obtenus par simulation, le profil compositionnel de l'échantillon traité à 500°C est, dans une grande mesure, très proche de celui établi pour l'échantillon recuit à 400°C. La différence se résume uniquement en la diminution des épaisseurs des siliciures de nickel et de cobalt formés et la croissance du composé ternaire riche en nickel (Co_xNi_{1-x})Si₂ à l'interface NiSi/Si. En se basant sur les résultats RBS, Il semble tout à fait légitime d'avancer l'hypothèse selon laquelle l'apparition de ce siliciure ternaire est rendue possible suite à la diffusion des atomes de cobalt dans le disiliciure de nickel NiSi₂.

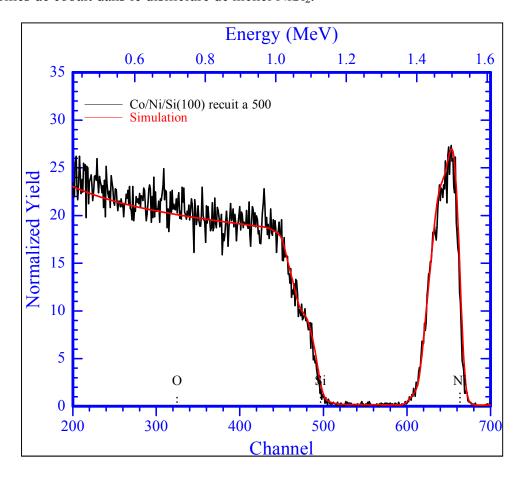


Figure III.13. Spectre RBS de l'échantillon Co/Ni/Si(100) recuit à 500°C.

Données de la simulation :

===	=======	====		
#	Thicknes	S	Sublayers	Composition
1	50.00	Α	auto	Co 65.000 Si 35.000
2	50.00	Α	auto	Co 50.000 Si 50.000
3	240.00	Α	auto	Ni50.000 Si 50.000
4	100.00	Α	auto	Co 5.000 Ni 29.000 Si 66.000
5	80.00	Α	auto	Co 11.000 Ni 23.000 Si 66.000
6	50.00	Α	auto	Co 17.000 Ni 17.000 Si 66.000
7	50.00	Α	auto	Co 14.000 Ni 20.000 Si 66.000
8	800.00	Α	auto	Si 98.000 Ni 2.000
9	16000.00	Α	auto	Si 100.000

Avec l'augmentation de la température de recuit, les atomes Si diffusent à l'interface NiSi/Si pour donner naissance à NiSi₂. Ensuite, les atomes Co vont diffuser dans cette phase pour former la phase (Co_xNi_{1-x})Si₂ avec différentes concentrations atomiques Co le long de l'étendue de la couche. L'épaisseur de cette couche est estimée égale à 28 nm. Les résultats de la simulation RBS relatifs à cet échantillon permettent d'établir les cartographies des phases formées au niveau des différentes interfaces, comme le schématise la figure III.14.

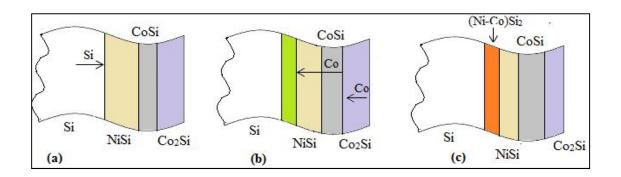


Figure III.14. Processus de la formation de la phase (Co_xNi_{1-x})Si₂ à partir de la diffusion de Si dans la phase NiSi (a), la formation de la phase NiSi₂ et la diffusion de Co dans la phase NiSi₂ (b), la formation de la phase (Co_xNi_{1-x}) Si₂ (c).

Le spectre RBS enregistré dans l'échantillon Co/Ni/Si recuit à 600°C est donné par la figure III.15. L'analyse RBS indique que la couche superficielle du siliciure riche en cobalt Co₂Si a complètement disparu en se transformant en monosiliciure CoSi sous forme d'une couche superficielle d'épaisseur 20 nm. En même temps, le monosiliciure de nickel NiSi est dissocié pour conduire à la formation et croissance

du disiliciure ternaire (Co_xNi_{1-x})Si₂ qui est caractérisé par une épaisseur plus importante (34 nm) et une concentration atomique Co plus grande en comparaison avec l'échantillon traité à 500°C. Ce résultat prouve que c'est le cobalt qui diffuse dans le disiliciure de nickel pour former la phase ternaire. La structure finale de ce système est schématisée dans la figure III.16.

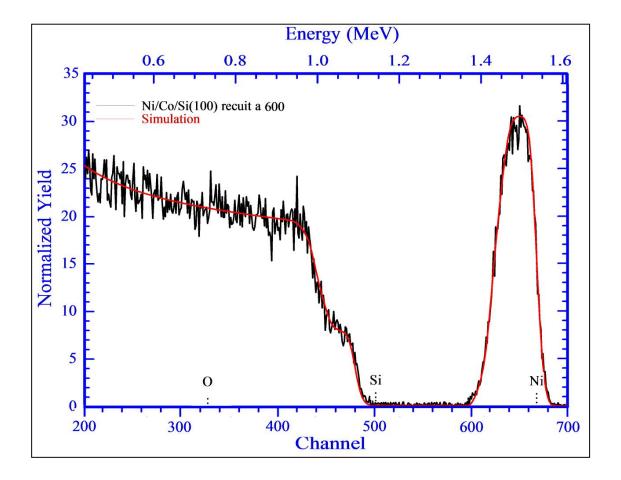


Figure III.15. Spectre RBS de l'échantillon Co/Ni/Si(100) recuit à 600°C.

Données de la simulation :

Thickness Sublayers Composition ... 1 200.00 Co 50.000Si 50.000 auto 2 130.00 Α auto Co 17.000 Si 66.000 Ni 17.000 3 100.00 Co 20.000 Si 66.000 Ni 14.000 Α auto 4 50.00 Α auto Co 23.000 Si 66.000 Ni 9.000 60.00 Si 66.000 Ni 14.000 Α Co 20.000 auto 16000.00 Si 100.000 auto

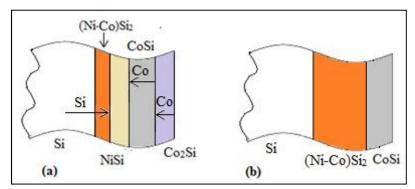


Figure III.16. Processus de formation des phases à 600°C.

L'échantillon recuit à 700°C admet le spectre RBS donné par la figure III.17.

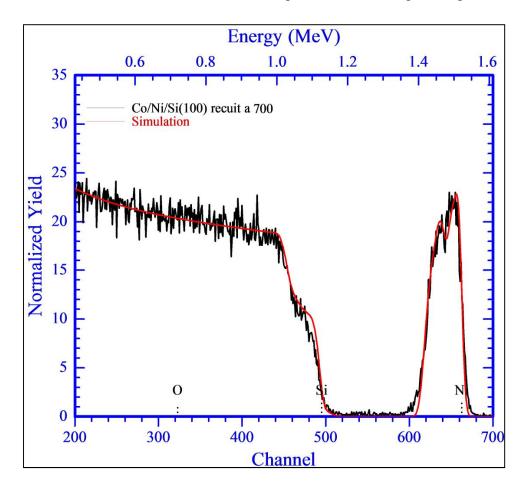


Figure III.17. Spectre RBS de l'échantillon Co/Ni/Si(100) recuit à 700°C.

Les résultats de la simulation RBS indiquent que le système est composé de deux phases principales : le disiliciure de cobalt CoSi₂, d'épaisseur 22 nm, situé à la surface de l'échantillon et le disiliciure ternaire (Ni-Co)Si₂ avec une épaisseur de 45 nm. L'analyse des données obtenues par RBS permet de conclure que dans ce cas les

atomes Si diffusent à travers la phase ternaire dans la couche du composé CoSi lequel, en son tour, se transforme alors en disiliciure de cobalt CoSi₂.

Le processus de la diffusion et de la transformation de phases est représenté dans la figure III.18.

Données de la simulation :

====		====	======	===	======	===	======	===	=====	====	=====	====	===
#	Thickne	SS	Sublayer	S	Composi	ition							
1	220.00	Α	auto	Co	34.000	Si	66.000						
2	180.00	Α	auto	Co	19.000	Si	66.000	N	i 15.000				
3	170.00	Α	auto	Co	15.000	Si	66.000	Ni	19.000				
4	100.00	Α	auto	Co	22.000	Si	66.000	Ni	12.000				
5	800.00	Α	auto	Si	95.000	Ni	5.000						
6	1000.00	Α	auto	Si	99.000	Ni	1.000						
7	16000.00	Α	auto	Si	100.000								

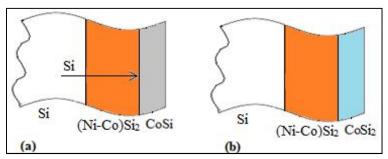


Figure III.18. Processus de formation des phases de l'échantillon recuit à 700°C.

L'analyse du spectre RBS relatif à l'échantillon traité à 800°C (figure III.19) révèle certaines différences par rapport au cas précédent.

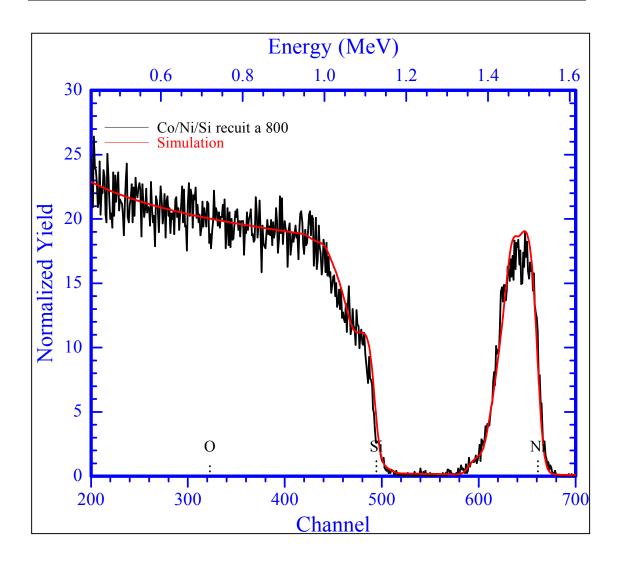


Figure III.19. Spectre RBS de l'échantillon Co/Ni/Si(100) recuit à 800°C.

En effet, la simulation RBS confirme la persistance du disiliciure ternaire $(Co_xNi_{1-x})Si_2$ mais sous forme d'une couche, d'épaisseur 52 nm, juxtaposée avec deux films du disiliciure de cobalt $CoSi_2$ qui sont localisés à la surface de l'échantillon (21 nm d'épaisseur) d'une part et, d'autre part, à l'interface $(Co_xNi_{1-x})Si_2/Si$ (16.5 nm d'épaisseur).

Données de la simulation :

===	=======	===	=======	
1	210.00	Α	auto	Co 34.000 Si 66.000
2	200.00	Α	auto	Co 15.000 Si 66.000 Ni 19.000
3	120.00	Α	auto	Co 12.000 Si 66.000 Ni 24.000
4	150.00	Α	auto	Co 10.000 Si 66.000 Ni 28.000
5	20.00	Α	auto	Co 8.000 Si 66.000 Ni 26.000
6	100.00	Α	auto	Co 3.000 Si 66.000 Ni 31.000
7	165.00	Α	auto	Co 34.000 Si 66.000
8	1200.00	Α	auto	Si 97.000 Ni 3.000

9	1500.00	Α	auto	Si 99.000 Ni	1.000
10	16000.00	Α	auto	Si 100.000	

Comme il est montré dans la figure III.20, le cobalt de la phase ternaire réagit avec le silicium du substrat, ce qui conduit à la formation de la phase CoSi₂ au niveau de l'interface (Co_xNi_{1-x})Si₂/Si. La structure finale obtenue représente CoSi₂/(Co_xNi_{1-x})Si₂/CoSi₂. Un résultat analogue a été rapporté par Guo et al. [89].

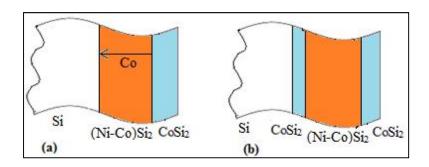


Figure III.20. Processus de formation des phases à 800°C.

3. Analyse par spectroscopie Raman

Les mesures de spectroscopie Raman, rapportées dans la figure III.21, sont réalisées à la température ambiante. Le dépouillement des spectres Raman des échantillons Co/Ni/Si permet de constater que la phase Ni₂Si existe dans les échantillons traités à 300 et à 400 °C. Le pic Raman caractéristique de ce siliciure est localisé à 140 cm⁻¹[108,109]. Aussi, nous remarquons que la phase NiSi est présente dans l'échantillon traité thermiquement à 400°C. Les positions des pics Raman associés à ce monosiliciure sont 197 et 217 cm⁻¹[110-112]. Pour des recuits effectués entre 500 et 800°C, le disiliciure de nickel NiSi₂ se forme (positions des pics raman associés : 200, 204, 223, 307 cm⁻¹) [113,114]. De plus, le monosiliciure de cobalt CoSi apparaît à partir de la température de 600°C (position du pic raman associé : 240 cm⁻¹) [115]. Enfin, le disiliciure de cobalt CoSi₂ se manifeste à partir de 700°C et le pic raman qui lui est associé est enregistré à 358 cm⁻¹[115]

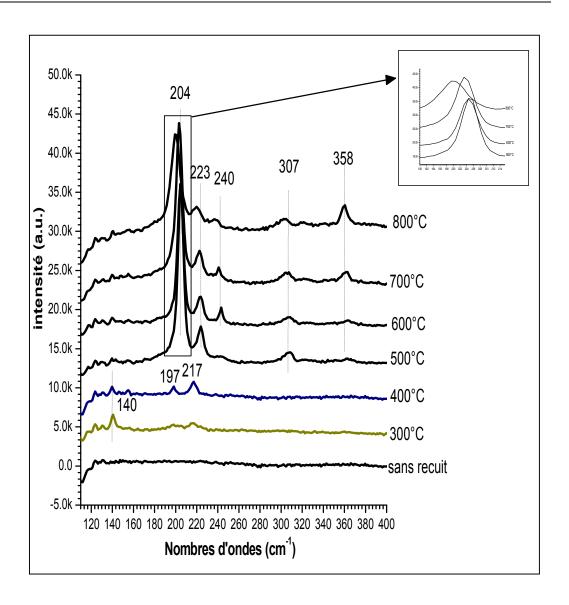


Figure III. 21. Spectres de spectroscopie Raman des échantillons Co/Ni/Si(100) recuits à différentes températures.

Sur cette figure, on remarque aussi un déplacement de la position des pics vers les faibles nombres d'ondes. Ce shift est fonction de la température du recuit puisqu'il croît avec l'augmentation de la température. Il est fort probable que ce déplacement soit attribué à la diffusion des atomes de cobalt dans la matrice de siliciure de nickel pour former la phase ternaire $(Co_xNi_{1-x})Si_2$. Il faut se rappeler que ce composé est majoritaire dans le cas des hautes températures.

Finalement, nous constatons que les résultats de l'analyse Raman sont en bon accord avec ceux obtenus par DRX et RBS. Ils confirment les cinétiques de la formation et la croissance des différents siliciures de nickel et de cobalt dans le cas du système Ni/Co/Si.

4. Mesure électrique par la technique des quatre pointes

La figure III.22 montre les courbes de mesures de la résistance carrée obtenues pour les systèmes Co/Ni/Si et Ni/Si en fonction des différentes températures de recuit.

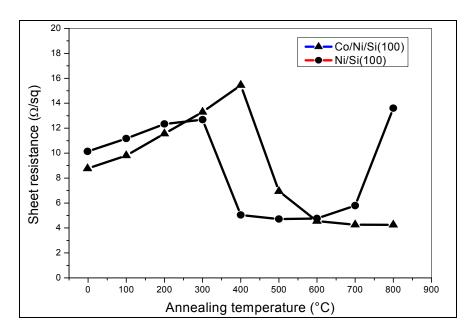


Figure III. 22. Mesure électrique par la méthode des quatre pointes.

Pour les échantillons Co/Ni/Si, l'étude montre que la résistance carrée croît linéairement avec la température jusqu'à 400°C. Ce comportement est attribué à la formation et croissance du siliciure de nickel riche en métal Ni₂Si [115]. Pour des températures plus élevées allant jusqu'à 600°C, on note une chute abrupte de la résistance, ce qui témoigne de la formation et croissance du monosiliciure de nickel NiSi qui est caractérisé par la faible valeur de sa résistivité électrique. Au-delà de 600°C, la résistivité atteint sa valeur minimale et demeure stable. Selon les résultats de l'étude par la diffraction des rayons X, le siliciure ternaire (Co_xNi_{1-x})Si₂ est la phase principale qui sévit dans le système à des températures comprises entre 500 et 800°C. Les échantillons Ni/Si sont caractérisés par une forte augmentation de la résistance carrée pour des températures supérieures à 700 °C en raison de la formation du disiliciure NiSi₂ qui est très résistif électriquement [115]. Cependant, les échantillons du système Co/Ni/Si n'affichent aucune augmentation notable de la résistance pour les hautes températures, ce qui constitue une excellente performance dans la mesure où la résistivité électrique est maintenue très basse par comparaison avec le système Ni/Si [116].

II. Echantillons Ni/Co/Si recuits à différentes températures

1. Analyse par diffraction des rayons X

La figure III.23 montre les spectres DRX de l'échantillon Ni/Co/Si(100) non recuit. On remarque l'apparition d'un pic intense enregistré à 2θ =32.88° correspondant à la raie (200) du silicium, de la raie (111) du nickel enregistré à 2θ = 45.23°, ainsi que de la raie (200) du cobalt enregistré à 2θ =51.79°.

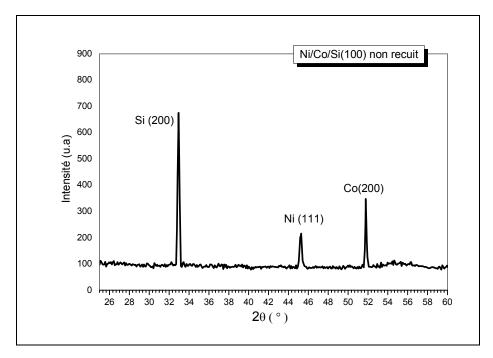


Figure III.23. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon non recuit (de référence).

On ne remarque aucune présence d'une phase intermédiaire. Cela prouve que les réactions à l'état solide aux interfaces du système Ni/Co/Si n'ont pas lieu. Les bases de données montrent que les positions de certaines raies de diffraction du cobalt et du nickel se chevauchent.

La figure III.24 représente le spectre DRX de l'échantillon Ni/Co/Si(100) recuit à 300°C.

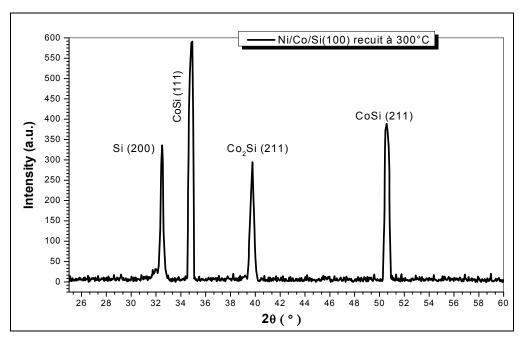


Figure III.24. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Ni/Co/Si(100) recuit à 300°C.

Après recuit réalisé à cette température, on remarque la formation d'une phase principale : la phase riche en cobalt Co_2Si pour laquelle le pic détecté à $39,74^\circ$ correspond à sa raie de diffraction (211), et le monosiliciure de cobalt CoSi est mis en évidence grâce aux raies positionnées à $34,84^\circ$ et $50,57^\circ$ et qui correspondent à ses plans de diffraction(111) et (221) respectivement.

On constate qu'aucune autre phase de siliciure de nickel n'est formée et que, en même temps, le pic relatif à Ni a disparu. Cela laisse supposer que tout le nickel a diffusé dans les siliciures de cobalt formés, conduisant ainsi à la formation d'une phase ternaire de type $(Co_xNi_{1-x})_2Si$. La raie de diffraction correspondant à la phase Co_2Si subit un déplacement vers les faibles angles de diffraction par rapport à sa position réelle indiquée dans les fiches JCPDS (voir annexe).

En outre, il convient de mentionner que, selon les la fiches ASTM, les positions angulaires des pics de diffraction du siliciure de cobalt Co₂Si et du siliciure de nickel Ni₂Si se superposent. Dans ce cas de figure, on fait appel à l'analyse RBS pour pouvoir confirmer qu'il s'agit bien de la formation de Co₂Si. En effet, la simulation RBS indique à l'évidence que, effectivement, c'est le siliciure Co₂Si qui est formé à cette température.

La figure III.25 représente le spectre DRX de l'échantillon Ni/Co/Si (100) recuit à 400 °C.

Tous les siliciures de cobalt disparaissent et ce sont les siliciures de nickel qui apparaissent à cette température. Le déplacement des pics de diffraction des siliciures de nickel par rapport à leurs positions rapportées dans les fiches JCPDS est dû à la diffusion dans les siliciures de nickel des atomes Co libérés (voir annexe). L'analyse de la diffusion Co sera détaillée en se basant sur les résultats de la simulation RBS.

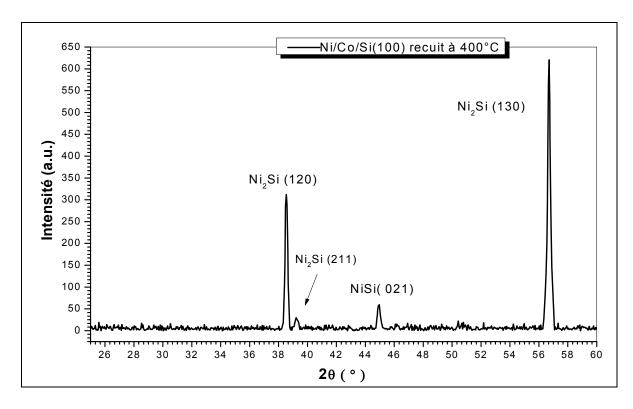


Figure III.25. Spectres de diffraction des rayons X de l'échantillon Ni/Co/Si recuit à 400°C.

Les pics de diffraction enregistrés sont positionnées aux angles 38,53°; 39,26°; 44,97°; 56,70° et correspondent aux raies respectives Ni₂Si (120), Ni₂Si (211), NiSi (021)?, Ni₂Si (130). En se référant aux fiches JCPDS, les angles de diffraction de ces raies sont : 38,22°; 39,48°; 44,34°; 56,64°.

Il convient de constater que le siliciure riche en nickel Ni₂Si s'est formé à 400 °C au lieu de 250°C. Ce retard est normalement dû à la présence de la couche de cobalt qui joue le rôle d'une barrière de diffusion de nickel vers le substrat de silicium. De plus, le monosiliciure NiSi est détecté en même temps que la phase Ni₂Si.

Pour l'échantillon recuit à 500°C (figure III.26), on remarque la disparition de tous les pics correspondant à la phase Ni₂Si, ce qui indique que la transformation de

cette dernière vers la phase NiSi est achevée à cette température. Le pic NiSi(210) situé à $2\theta = 44.04^{\circ}$ est le plus intense, et les deux pics apparaissant aux angles de plus, deux nouveau pic est apparu dans la position $2\theta = 38.27^{\circ}$ et 50.90° correspondent aux plans de diffraction respectivement (201) et (103). Par rapport aux données JCPDS, les raies (210) et (103) subissent un déplacement dans leurs positions angulaires respectives 44.21° et 51.85° , ce qui atteste d'une certaine altération du réseau cristallin du film NiSi. Ce fait est la conséquence de la diffusion des atomes de cobalt dans la phase NiSi, résultant à la formation d'un composé ternaire de type (Co_xNi_{1-x})Si.

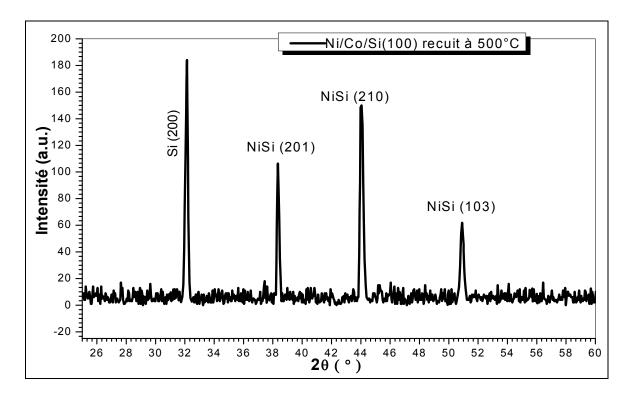


Figure III.26. Spectres de diffraction des rayons X de l'échantillon Ni/Co/Si recuit à 500°C.

Après recuit à 600°C (figure III.27), on remarque que la phase NiSi existe toujours à cette température avec une légère augmentation dans l'intensité de la raie (210), une forte diminution dans l'intensité de la raie (201) et la disparition totale de la raie (103). Aucune autre phase de disiliciure de nickel n'a été détectée à cette température, ce qui indique que la transformation NiSi \rightarrow NiSi₂ n'a pas encore eu lieu.

Pour le même échantillon, on remarque aussi la réapparition du monosiliciure de cobalt CoSi qui a disparu lors du recuit à 400°C, ce qui est clairement confirmé par le

pic de diffraction situé à $2\theta = 50.28^{\circ}$ correspondant au plan de diffraction CoSi(211). La formation de CoSi est la conséquence de la diffusion des atomes de silicium du substrat vers la surface de l'échantillon et leur réaction avec les atomes du cobalt pour former le monosiliciure CoSi. Le détail concernant cette situation sera fourni par l'analyse RBS.

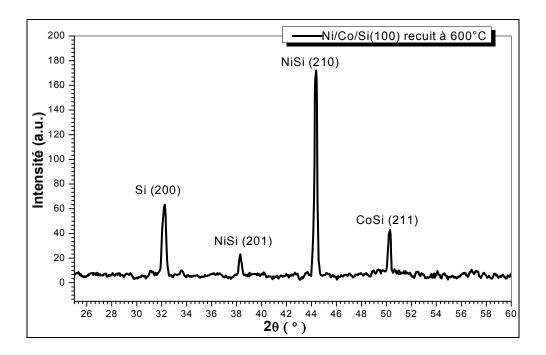


Figure III.27. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Ni/ Co/Si recuit à 600°C.

Avec l'augmentation de la température à 700°C (figure III.28), on observe un spectre DRX presque semblable au spectre relatif à l'échantillon précédent, puisque les mêmes phases sont détectées avec seulement des changements dans l'intensité de leurs raies. La phase NiSi existe toujours, ce qui indique que cette phase reste toujours stable à cette température. Le pic de la phase CoSi situé à $2\theta = 50.28$ subit une diminution en intensité qui est probablement liée à sa transformation en disiliciure de cobalt CoSi₂ qui est mis en évidence à travers l'identification de sa raie de diffraction (311) à $2\theta = 56.81$ °.

En outre, il faut souligner que le monosiliciure de nickel NiSi détecté dans la structure Ni/Co/Si(100) est caractérisé par une structure texturée suivant la direction (021).

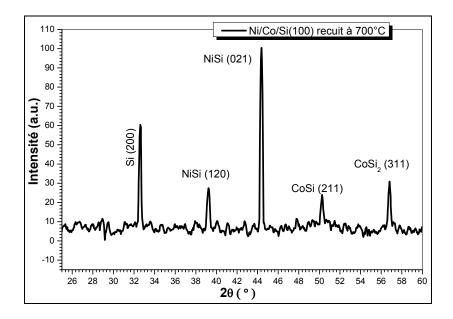


Figure III.28. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Ni/Co/Si recuit à 700°C.

Le spectre DRX pour l'échantillon Ni/Co/Si(100) recuit à 800°C est montré dans la figure III.29.

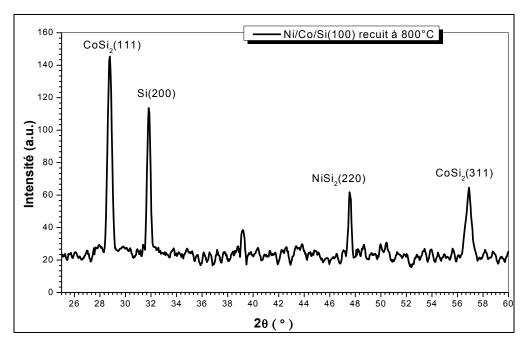


Figure III.29. Spectres de diffraction des rayons X de l'échantillon Ni/Co/Si recuit à 800°C.

D'après ce spectre, on remarque des changements évidents : la disparition totale des phases NiSi et CoSi, l'apparition de la phase NiSi₂ et l'augmentation dans l'intensité des pics de la phase CoSi₂.

Le spectre de DRX permet donc de constater que, après traitement thermique à 800°C, les deux monosiliciures de nickel NiSi et de cobalt CoSi se transforment complètement en disiliciures de nickel NiSi₂ et de cobalt CoSi₂.

2. Analyse par RBS

La figure III-30 représente le spectre RBS (expérimental et simulé) de l'échantillon non recuit.

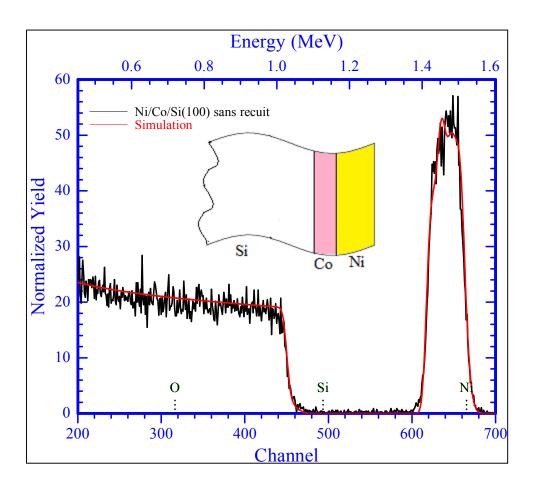


Figure III.30. Spectre RBS de l'échantillon Ni/Co/Si(100) non recuit.

Données de la simulation :

Thickness Sublayers Composition . . .
1 500.00 A auto Ni 100.000
2 300.00 A auto Co 100.000
3 16000.00 A auto Si 100.000

Il représente deux parties distinctes correspondant au signal énergétique du couple de films Ni/Co et du substrat Si. D'après la forme de ce spectre, nous pouvons dire que l'interface Ni/Si est propre et abrupte, et qu'aucune réaction et/ou formation de phases ne s'est produite durant la préparation des échantillons Ni/Co/Si (100).

La simulation avec le logiciel RUMP du spectre RBS de l'échantillon non recuit nous donne des informations sur l'épaisseur de la bicouche qui représente 50 nm pour la couche du nickel et 30 nm pour la couche du cobalt.

La position du signal RBS associé à Si est décalée vers les faibles énergies. Ceci trouve son explication dans la perte d'énergie ou l'absorption des ions alpha (He⁺⁺) dans la bicouche Ni/Co se trouvant sur la surface libre du silicium.

Le spectre RBS de l'échantillon recuit à 300°C est illustré dans la figure III.31.

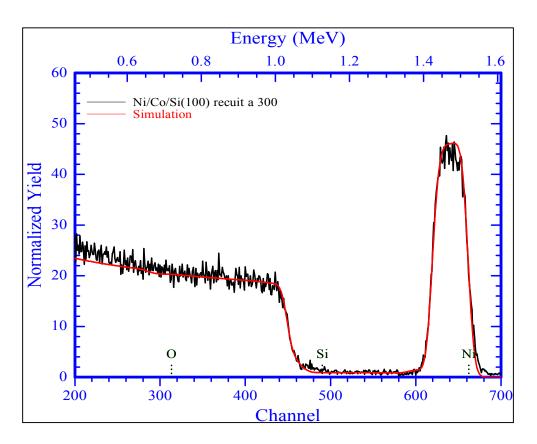


Figure III.31. Spectre RBS de l'échantillon Ni/Co/Si(100) recuit à 300°C.

Données de la simulation :

#	Thickness	5	Sublayers	Composition	
1	270.00	Α	auto	Ni 95.000 Co 5.000	
2	100.00	Α	auto	Co 52.000 Ni 14.000	Si 50.000
3	380.00	Α	auto	Co 66.000 Si 34.000	
4	110.00	Α	auto	Co 50.000 Si 50.000	
5	16000.00	Α	auto	Si 100.000	

Le spectre RBS montre que la forme de signal du côté de Ni/Co reste quasiment abrupte, ce qui signifie qu'il y'a pas eu de réactions notables à l'interface entre les deux métaux et le silicium. Cependant, on remarque que l'intensité du pic a légèrement diminué par rapport à celui de l'échantillon référentiel.

Les résultats de la simulation montre que la couche surfacique de nickel n'a pas complètement réagi à cette température, et sa réaction se manifeste par la diffusion de Ni dans la phase Co_2Si . Alors, le cobalt réagit initialement avec le silicium du substrat pour former en même temps les deux phases Co_2Si et CoSi. Cette dernière (CoSi) se forme à l'interface avec le silicium. Le processus de formation et croissance des deux siliciures de cobalt est suivi par la diffusion de nickel depuis la couche surfacique vers la phase Co_2Si , conduisant ainsi à la formation d'une phase ternaire riche en métal de type ($Co_xNi_{1-x})_2Si$.

La figure III.32 montre les processus de diffusion dans cet échantillon.

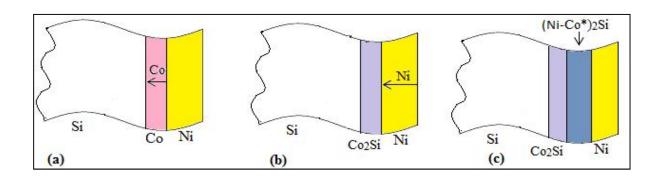


Figure III.32. Processus de formation de la phase $(Co_xNi_{1-x})_2Si$ à partir de formation de la phase Co_2Si (a), diffusion de Ni dans Co_2Si (b), formation de $(Co_xNi_{1-x})_2Si$ (c).

Pour l'échantillon recuit à 400°C, le spectre RBS (figure III.33) se caractérise essentiellement par une diminution de la hauteur et un élargissement du signal énergétique Ni.

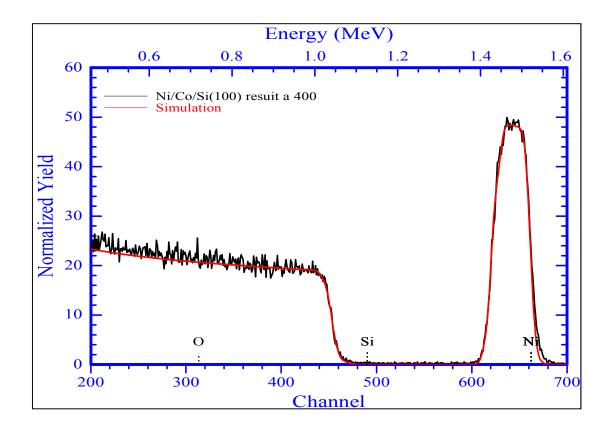


Figure III.33. Spectre RBS de l'échantillon Ni/Co/Si(100) recuit à 400 °C.

Données de la simulation :

====	=======		======	=======================================
#	Thickne	SS	Sublayers	Composition
1	350.00	Α	auto	Ni 13.000 Co 87.000
2	120.00	Α	auto	Ni35.000 Si 34.000 Co 31.000
3	180.00	Α	auto	Ni 45.000 Si 34.000 Co 21.000
4	130.00	Α	auto	Ni 60.000 Si 34.000 Co 6.000
5	220.00	Α	auto	Ni 66.000 Si 34.000
6	110.00	Α	auto	Ni 50.000 Si 50.000
7	16000.00) A	auto	Si 100.000
====		====		

Les résultats de la simulation RBS montrent que la majorité des atomes de cobalt migre vers la surface de l'échantillon, et que les atomes de nickel diffusent vers le substrat Si en formant les deux siliciures de nickel Ni₂Si et NiSi. Ainsi, la

concentration atomique Ni du siliciure ternaire riche en métal $(Co_xNi_{1-x})_2Si$ va croître par rapport à celle du cobalt.

La simulation montre effectivement l'existence d'un gradient de concentration de cobalt au sein de la couche du siliciure ternaire. Aussi, elle révèle que le monosiliciure de nickel NiSi existe sous forme d'une couche très mince, d'épaisseur 11 nm environ, formée à l'interface entre (Co_xNi_{1-x})₂Si et le substrat Si. La figure III.34 illustre schématiquement les résultats de l'analyse obtenus par RBS.

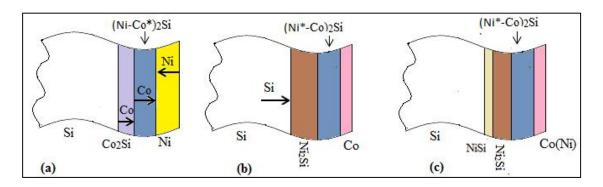


Figure III.34. Processus de diffusion dans l'échantillon recuit à 400°C.

Le spectre RBS de l'échantillon recuit à 500°C est montré dans la figure III.35. On observe dans ce spectre un plateau formé au niveau du signal Si. Ceci atteste de la formation de composés intermédiaires ente la bicouche Ni/Co et le substrat Si.

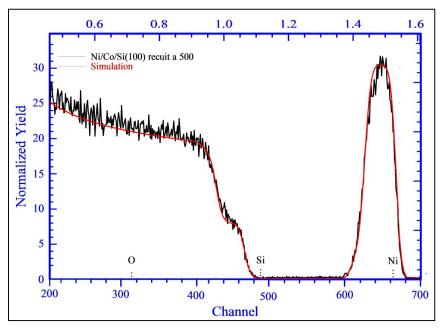


Figure III.35. Spectre RBS de l'échantillon Ni/Co/Si(100) recuit à 500 °C.

Données de la simulation :

III.36).

#	Thickne	ess	Sublay	ers Composition
1	300.00	Α	auto	Ni 10.000 Co 90.000
2	295.00	Α	auto	Ni 44.000 Co 6.00 Si 3
3	320.00	Α	auto	Ni 50.000 Si 50.000
4	16000.00	Α	auto	Si 100.000

D'après les données de la simulation, il ressort que la phase prédominante à cette température est le monosiliciure de nickel NiSi formant une couche épaisse de 32 nm. L'analyse RBS met en évidence la diffusion du cobalt à travers les siliciures de nickel pour atteindre la surface de l'échantillon et sa présence (environ 6% at.) dans la couche NiSi donne lieu à l'apparition du composé ternaire (Co_xNi_{1-x})Si (figure

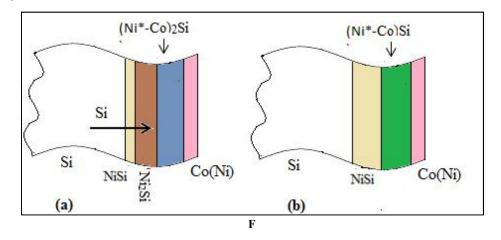


Figure III.36. Processus de diffusion dans l'échantillon recuit à 500°C.

Le spectre RBS de l'échantillon traité à 600 °C est tracé sur la figure III.37. Par rapport aux cas précédents, la forme du spectre a changé dans la mesure où les signaux assignés au(x) film(s) métallique(s) et au substrat Si ne sont plus distincts, ce qui suppose une très forte diffusion atomique des éléments Ni et Co à l'interface avec le substrat Si.

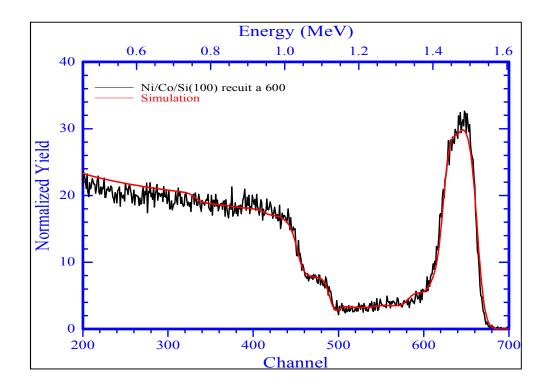


Figure III.37. Spectre RBS de l'échantillon Ni/Co/Si(100) recuit à 600°C.

Données de la simulation :

===										
#	Thickness		Sublayers	Composition						
1	400.00	Α	auto	Co 50.000 Si 50.000						
2	500.00	Α	auto	Ni 37.000 Co 13.00 Si 50.000						
3	400.00	Α	auto	Ni 30.000 Co 20.000 Si 50.000						
4	220.00	Α	auto	Ni 49.000 Si 51.000						
5	16000.00	Α	auto	Si 100.000						
===:	=======	===	=======							

La simulation indique la présence d'un composé ternaire $(Co_xNi_{1-x})Si$ étalé sur une épaisseur de 90 nm. La composition atomique en profondeur est répartie en deux régions et elle se présente comme suit: d'une part 37% at. Ni, 50% at. Si et 13% at. Co sur une épaisseur estimée à 50 nm (première sous-couche), et d'autre part 30% at. Ni, 50% at. Si et 20% at. Co sur une épaisseur de 40 nm.

De plus, la simulation révèle la présence du monosiliciure de cobalt CoSi (50% at. Co et 50% at. Si) qui se forme à la surface avec une épaisseur de 40 nm.

Confrontée au résultat de la DRX, l'analyse RBS confirme la formation des deux monosiliciures NiSi et CoSi et fournit des informations supplémentaires sur la répartition en profondeur de ces deux phases (figure III.38).

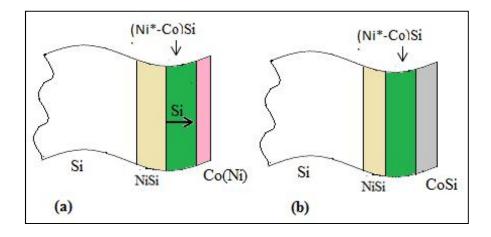


Figure III.38. Processus de diffusion dans l'échantillon recuit à 600°C.

Le spectre RBS pour l'échantillon recuit à 700°C est montré dans la figure III.39. L'allure de ce spectre est tout à fait différente des spectres précédents. Une réaction assez prononcée est à relever. En effet, le signal de Si atteint la position de surface, tandis que le signal RBS relatif au couple de couches Ni/Co s'interpénètre avec le signal de Si du côté de l'interface.

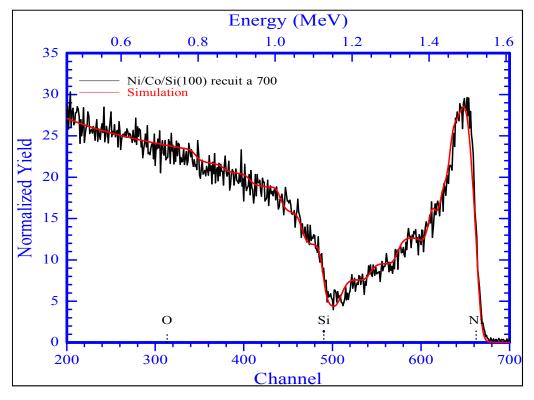


Figure III.39. Spectre RBS de l'échantillon Ni/Co/Si(100) recuit à 700°C.

n	onnées	dο	l۵	cimu	lation	
	onnees	ae	ıи	SHILL	ионк	

#	Thicknes	SS	Sublayers	Composition
1	320.00	Α	auto	Co 50.000 Si 50.000
2	150.00	Α	auto	Co 34.000 Si 66.000
3	500.00	Α	auto	Ni 40.000 Si 50.000 Co 10.00
4	400.00	Α	auto	Ni 33.000 Co 17.000 Si 50.000
5	80.00	Α	auto	NI 50.000 Si 50.000
6	1100.00	Α	auto	Ni 23.000 Si 77.000
7	1400.00	Α	auto	Ni 15.000 Si 85.000
8	2000.00	Α	auto	Ni 9.000 Si 91.000
9	2100.00	Α	auto	Ni 2.000 Si 98.000
10	16000.00	Α	auto	Si 100.000

Les données de la simulation révèlent la formation d'une couche de disiliciure de cobalt $CoSi_2$ à l'interface CoSi/NiSi. Cette couche de 15 nm d'épaisseur s'est formée par la diffusion du silicium de substrat, supposée à travers les joints de grains de siliciures de nickel [90]. Le monosiliciure de cobalt CoSi (figure III.40) existe toujours à cette température en top de l'échantillon mais son épaisseur diminue (32 nm). Le film du composé ternaire $(Co_xNi_{1-x})Si$ admet presque la même épaisseur qu'auparavant (90 nm). Enfin, le disiliciure de nickel $NiSi_2$ ne s'est pas formé, ce qui indique que la transformation $NiSi \rightarrow NiSi_2$ n'a pas eu lieu.

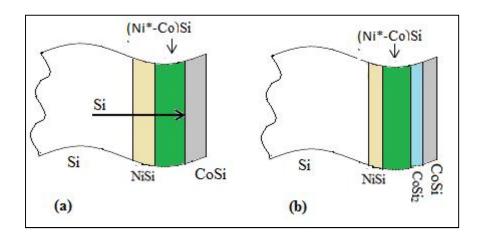


Figure III.40. Processus de diffusion dans l'échantillon recuit à 700°C.

La figure III.41 montre le spectre énergétique RBS relatif à l'échantillon recuit à 800°C.

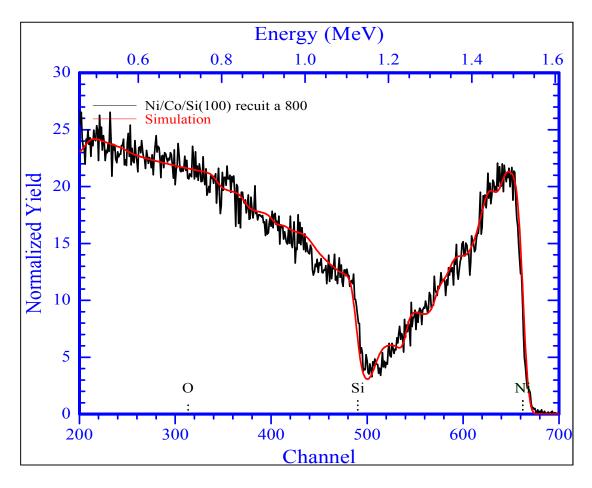


Figure III.41. Spectre RBS de l'échantillon Ni /Co/Si(100) recuit à 800 °C.

Données de la simulation :

====	======	===		=======================================
#	Thickne	SS	Sublayers	Composition
1	400.00	Α	auto	Co 34.000 Si 66.000
2	200.00	Α	auto	Ni 18.000 Co 16.000 Si 66.000
3	120.00	Α	auto	Ni 23.000 Co 11.000 Si 66.000
4	180.00	Α	auto	Ni 28.000 Co 6.000 Si 66.000
5	150.00	Α	auto	Ni 34.000 Si 66.000
6	1000.00	Α	auto	Ni 20.000 Si 80.000
7	1200.00	Α	auto	Ni 14.000 Si 84.000
8	2000.00	Α	auto	Ni 5.000 Si 95.000
9	2000.00	Α	auto	Ni 2.000 Si 98.000
10	16000.00	DΑ	auto	Si 100.000

La simulation de ce spectre révèle la formation de plusieurs couches en juxtaposition. Trois phases de concentrations et d'épaisseurs différentes se forment sur le substrat Si. En effet, il s'agit d'une première sous-couche associée au disiliciure de cobalt CoSi₂ (34% at. Co et 66% at. Si) ayant une épaisseur de 40 nm, d'une deuxième sous-

couche représentant le disiliciure ternaire NiCoSi₂ s'étalant sur une profondeur de 50 nm, et enfin d'une troisième sous-couche relative au disiliciure de Nickel NiSi₂ (34% at. Co et 66% at. Si) d'épaisseur 15 nm (figure 42).

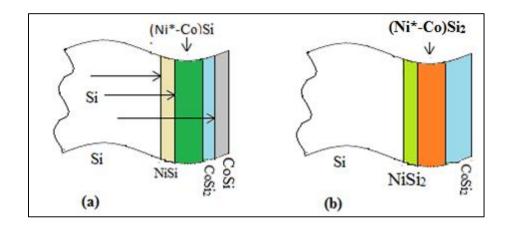


Figure III. Processus de diffusion dans l'échantillon recuit à 800°C.

3. Analyse par spectroscopie Raman.

La figure III.43 regroupe les spectres de spectroscopie Raman mesurés à la température ambiante dans les différents échantillons Ni/Co/Si.

Le dépouillement des spectres Raman des échantillons Co/Ni/Si permet de mettre en évidence la phase Co₂Si après recuit à 300°C grâce à la détection du signal localisée à 131 cm⁻¹ et qui lui est associé [115], et la phase Ni₂Si dans l'échantillon traité à 400 °C à travers le pic Raman caractéristique de ce siliciure qui est localisé à 145 cm⁻¹ [37].

On remarque aussi la présence du monosiliciure de nickel NiSi dans les échantillons traités dans la gamme des températures entre 400 et 700°C. Les positions des pics Raman associés à NiSi sont 197 et 215 cm⁻¹.

L'analyse Raman de l'échantillon traité à 800°C fait apparaître deux pics Raman localisés à 200 et 223 cm⁻¹ [37]. Ces pics sont caractéristiques du disiliciure de nickel NiSi₂.

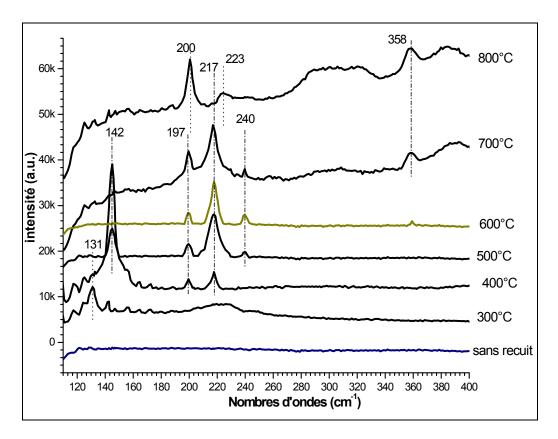


Figure III.43. Spectres de spectroscopie Raman des échantillons Ni/Co/Si(100) recuits à différentes températures.

D'autres signaux Raman sont détectés et ils devraient en principe correspondre aux siliciures de cobalt CoSi et CoSi₂ [115]

En somme, nous estimons que les résultats de l'analyse Raman concordent parfaitement avec ceux obtenus par DRX et RBS. Ils confirment les cinétiques de la formation et la croissance des différents siliciures de nickel sous l'influence de la présence d'une couche de cobalt qui joue le rôle de barrière de diffusion.

4. Mesure électrique par la technique des quatre pointes.

La figure III.44 montre la variation de la résistance carrée dans les systèmes Ni/Si et Ni/Co/Si en fonction de la température de recuit.

Pour le système Ni/Si, la chute de la résistance dans l'intervalle des températures de recuit 300 - 400 °C est attribuée à la transformation du siliciure de nickel riche en métal Ni₂Si en monosiliciure de nickel NiSi. A 400 °C le composé NiSi est complètement formé. Ensuite, à 700 °C la résistance croît, ce qui correspond à la transformation du monosiliciure NiSi en disiliciure NiSi₂ [117].

En ce qui concerne l'échantillon Ni/Co/Si, on constate une forte résistance dans la gamme des températures 300 - 400°C, ce qui signifie à l'évidence la présence de phases de siliciures résistives. En se référant aux résultats obtenus par DRX et RBS, ces phases sont bien identifiées et correspondent au monosiliciure de cobalt CoSi et au siliciure de nickel riche en métal Ni₂Si. Ensuite, la résistance décroît et atteint sa valeur minimale après recuit effectué à des températures supérieures à 500°C. Ce comportement est synonyme de la formation de siliciures moins résistifs. Les résultats des analyses DRX et RBS confirment qu'il s'agit bel et bien de la présence du monosiliciure de nickel NiSi et du dissiliciure ternaire (Ni_{1-x}Co_x)Si₂.

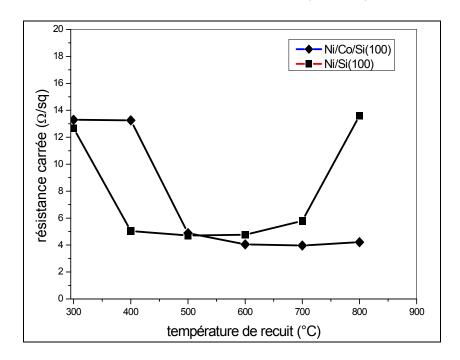


Figure III.44. Variation de la résistance carrée des systèmes Ni/Si et Ni/Co/Si en fonction de la température de recuit.

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. Un système d'asservissement ajuste en permanence la position de la sonde perpendiculairement à la surface, dans le but de maintenir constante la consigne au cours du balayage. Cette consigne suivant le mode d'observation est liée soit à la déflexion du levier (mode contact) soit à l'amplitude d'oscillation de ce même levier (mode contact intermittent).

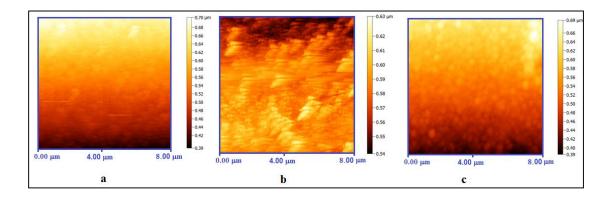


Figure III.45. Images AFM des surfaces d'échantillons Co/Ni/Si(100) recuits à 300°C (a), 500°C (b) et 800°C (c).

Les analyses AFM sont réalisées sur des surfaces carrées de l'ordre de 8µm ×8µm, et elles sont présentées dans les figures III.45 pour Co/Ni/Si(100) et III.46 pour Ni/Co/Si(100). On remarque que la taille des grains varie à la surface. Les surfaces sont composées de grains ayant une forme sphéroïdale. La rugosité Rms (Root-Mean-Square) des différents échantillons est calculée à partir des images AFM en utilisant le logiciel "NanoRule". Les valeurs Rms sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

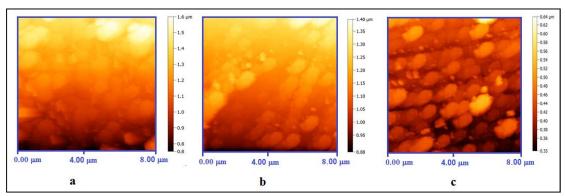


Figure III.46. Images AFM dessurfaces d'échantillons Ni/Co/Si(100) recuits à 300°C (a), 500°C (b) et 800°C (c).

Tableau.III-2. Valeurs de la rugosité de surface des couches de siliciures formés à différentes températures de recuit.

Système	Co/Ni/Si(100)			Ni/Co/Si(100)		
Température de recuit (°C)	300	500	800	300	500	800
Rms (nm)	4.0	5.3	9.4	22.7	26.4	35.0

L'analyse AFM montre que la rugosité Rms, ou hauteur moyenne quadratique, des échantillons augmente avec la température de recuit pour les deux types d'échantillons étudiés. Aussi, les résultats obtenus révèlent que la surface des échantillons Co/Ni/Si(100) est moins rugueuse que la surface des échantillons Ni/Co/Si(100) pour toute la gamme des températures de recuit. Les surfaces Ni/Co/Si sont quatre fois plus rugueuses que les surfaces Co/Ni/Si. Ce résultat est d'une grande importance vu que les morphologies de surface ont une influence énorme dans l'amélioration de la résistivité électrique des films de siliciures.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans cette thèse a porté sur l'étude des différents siliciures formés par réaction à l'état solide entre des couches minces de cobalt et de nickel, évaporées thermiquement, et un substrat de silicium monocristallin. Les échantillons obtenus ont subi des traitements thermiques à différentes températures de recuit entre 300 et 800°C.

La caractérisation des échantillons Co/Ni/Si par diffraction des rayons X montre que le premier siliciure qui se forme est le composé riche en nickel Ni₂Si et la phase ternaire (Co_xNi_{1-x})₂Si. La formation de cette dernière phase est confirmée par le déplacement des pics de diffraction de la phase Ni₂Si vers les faibles angles de diffractions. Avec l'augmentation de la température jusqu'à 400°C, la phase (Co_xNi₁x)2Si se transforme en trois phases différentes qui sont le monosiliciure de nickel NiSi, le monosiliciure de cobalt CoSi et le siliciure riche en cobalt Co2Si. Ce dernier se forme à la surface de l'échantillon. La formation des monosiliciures de cobalt et de nickel peut s'expliquer par l'hypothèse de séparation des phases proposée par d'Heurle. En outre, aucune phase ternaire n'est formée à cette température. Au-delà de la température de 500°C, la phase NiSi commence à se transformer en disiliciure NiSi₂ et cette transformation est achevée après recuit à 600°C. La phase ternaire de dissiliciure (Co_xNi_{1-x})Si₂ est formée suite à la diffusion des atomes de cobalt dans NiSi₂ et elle reste thermiquement stable jusqu'à une température de 800°C. À cette température, on enregistre également la présence de la phase dissiliciure de cobalt CoSi₂.

Pour le système Ni/Co/Si la structure est un peu différente par rapport au premier système étudié Co/Ni/Si. En effet, à une température de 300°C, le cobalt réagit en premier avec le silicium en donnant lieu à la formation en même temps des deux siliciures CoSi₂ et CoSi, tandis que le nickel ne réagit pas. A partir de la température de 400°C, le nickel commence à réagir avec le silicium pour former d'abord la phase Ni₂Si et ensuite le monosiliciure NiSi. Cette dernière garde sa stabilité thermique jusqu'à 700°C. A cette température également (700°C), le monosiliciure de cobalt CoSi réapparaît à nouveau et il se transforme en disiliciure CoSi₂ à 800°C.

La caractérisation par la technique de spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) permet d'établir la variation de la redistribution des atomes de cobalt et de nickel en profondeur pour former les différents siliciures en fonction de la température de recuit. Pour l'échantillon de Co/Ni/Si(100) recuit à 300°C, l'étude montre qu'une partie de la couche superficielle de cobalt diffuse dans le siliciure riche en nickel Ni₂Si pour donner lieu à la phase ternaire (Co_xNi_{1-x})₂Si. Selon la simulation des spectres énergétiques RBS, cette phase se présente sous forme de plusieurs souscouches selon la concentration de Co diffusée. De plus, il n'y a aucune évidence quant à la formation de siliciures de cobalt à cette température. En élevant la température de recuit à 400°C, on s'aperçoit que l'hypothèse de la séparation des phases est bien confirmée par l'analyse RBS. En effet, la simulation de spectre montre l'existence d'une couche superficielle de la phase Co₂Si avec des compositions de 66% at. Co et 34 % at. Si, une couche de CoSi avec des compositions de 50% at. Co et 50 % at. Si, et une couche de NiSi avec des compositions de 50% at. Ni et 50 % at. Si formée à l'interface CoSi/Si. Pour des températures de recuit supérieures à 500°C, la simulation révèle la présence de couches de type (Co_xNi_{1-x})Si₂ avec différentes concentrations de cobalt et de nickel, et des épaisseurs variant entre 30 et 50 nm en fonction de la température de recuit.

Pour le système Ni/Co/Si, à la température de 300°C, les atomes Co du film de cobalt diffuse complètement dans le substrat Si en donnant lieu à une couche avec les concentrations 66% at. Co et 34 % at. Si, ce qui correspond à la phase Co₂Si. A partir de 400°C, le cobalt se déplace vers la surface de l'échantillon permettant ainsi au nickel de réagir avec le silicium pour former des siliciures de nickel. En effet, les couches Ni₂Si et NiSi sont révélées par la simulation RUMP du spectre RBS relatif à cette température.

La formation de la phase ternaire (Co_xNi_{1-x})Si₂ est confirmée par la spectroscopie Raman qui met clairement en évidence un déplacement des pics correspondant à la phase NiSi₂ à partir de la température de 500°C. Ce déplacement de pics est dû à la diffusion des atomes de cobalt dans cette phase.

Pour étudier les propriétés électriques des couches formées, des mesures de résistivité électrique par la méthode des quatre pointes sont effectuées. Les mesures montrent que la résistance carré dans le système Co/Ni/Si(100) diminue à partir de

400°C. La tendance à la diminution s'achève à la température de recuit de 600 ° C, et la valeur minimale enregistrée est environ 4,5 Ω/□ pour des températures de recuit allant jusqu'à 800°C. Ce résultat est estimé très intéressant dans la mesure où on arrive à une amélioration substantielle de cette caractéristique électrique par rapport au système Ni/Si pour lequel la résistance carré croît très fortement à partir de 700°C. Les analyses par AFM montrent que les surfaces des échantillons sont composées de grains ayant une forme sphéroïdale et leur rugosité augmente avec la température de recuit. De plus, la surface des couches du système Co/Ni/Si(100) est moins rugueuse que celle du système Ni/Co/Si(100).

Finalement, on peut conclure que, au terme de cette étude, on est arrivé à élaborer de couches minces de siliciures de nickel et de cobalt sur des substrats de silicium monocristallin à partir de films Ni et Co évaporés thermiquement et recuits sous vide. Les résultats de l'étude montrent que les phases de siliciures formées possèdent une bonne qualité cristalline, sont homogènes, bonnes conductrices et thermiquement stables. Ils peuvent donc trouver de larges perspectives d'applications technologique dans le domaine de la nano- et micro-électronique.

Annexe: Fiches PCPDS pour les différents silicures

Name and formula

Reference code: 01-089-4181

Compound name: Cobalt Silicon
Common name: Cobalt silicide

 $\begin{array}{ll} \mbox{Empirical formula:} & \mbox{Co}_2\mbox{Si} \\ \mbox{Chemical formula:} & \mbox{Co}_2\mbox{Si} \end{array}$

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic Space group: Pnam

Space group number: 62

a (?): 4.9180
b (?): 7.1090
c (?): 3.7380
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm^3): 7.42
Volume of cell (10^6 pm^3): 130.69
Z: 4.00

RIR: 2.32

Subfiles and quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetalic

ICSD Pattern Inorganic

Quality: Calculated (C)

Comments

 Creation Date:
 01-01-1970

 Modification Date:
 01-01-1970

 ICSD Collection Code:
 044858

Calculated Pattern Original Remarks: REM M hk0-data

Calculated Pattern Original Remarks: REM M PDF 00-004-0847

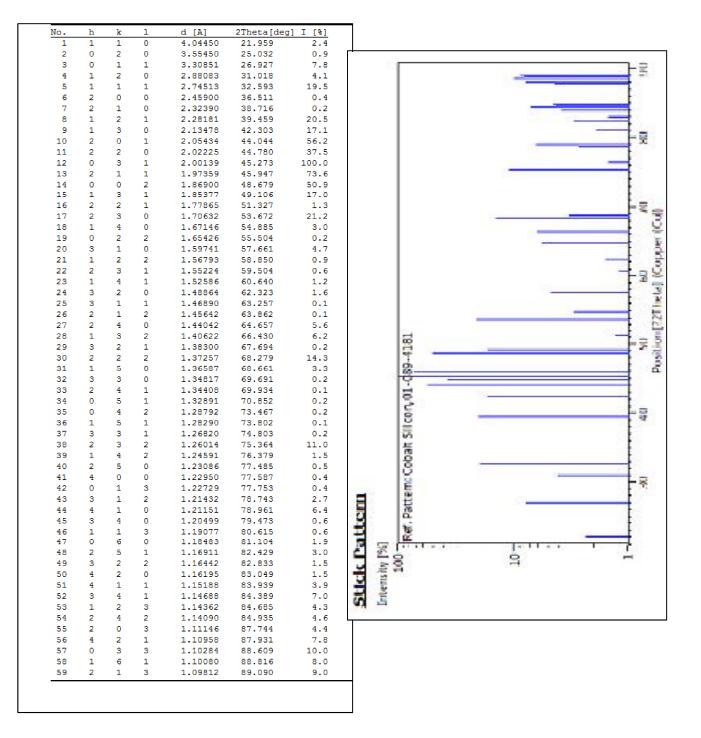
Temperature Factor: ITF. The crystal structure of Co2 Si. Cell from Z. Phys. Chem

(B)\RG, \BF29\RG 231-235 (1935): 4.918, 7.109, 3.738. c3 (PNAM). A2X.

References

Primary reference: Calculated from ICSD using POWD-12++
Structure: Geller, S., Acta Crystallogr., 8, 83, (1955)

Peak list



Name and formula

Reference code: 01-072-1328 Compound name: Cobalt Silicon Common name: cobalt silicide(-II)

Empirical formula: CoSi Chemical formula: CoSi

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic Space group: P213 Space group number: 198

a (?): 4.4380 b (?): 4.4380 c (?): 4.4380 Alpha (°): 90.0000 Beta (°): 90.0000 Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm^3): 6.61 Volume of cell (10^6 pm^3): 87.41 Z: 4.00 RIR: 4.52

Subfiles and quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetalic Corrosion

ICSD Pattern Inorganic Calculated (C)

Comments

Quality:

Creation Date: 01-01-1970 Modification Date: 01-01-1970 ICSD Collection Code: 016839 Test from ICSD: No R value given

At least one TF missing. Roentgenuntersuchung der Legierungen von Silicium mit Chrom, Mangan, Kobalt und Nickel. a2 (P213). NO. Test from ICSD:

References

Primary reference: Calculated from ICSD using POWD-12++

Structure: Boren, B., Ark. Kemi, Mineral. Geol., 11, 1, (1933)

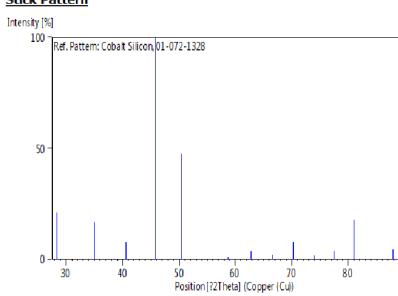
Peak list

d [A] 2Theta[deg] I [%] No. h k 1

-							
	1	1	1	0	3.13814	28.418	20.9
	2	1	1	1	2.56228	34.991	16.7
	3	2	0	0	2.21900	40.625	7.9
	4	2	1	0	1.98473	45.674	100.0
	5	2	1	1	1.81181	50.321	47.4
	6	2	2	0	1.56907	58.803	0.4
	7	2	2	1	1.47933	62.760	3.7
	8	3	1	0	1.40342	66.580	1.9
	9	3	1	1	1.33811	70.292	7.7
	10	2	2	2	1.28114	73.921	1.8
	11	0	2	3	1.23088	77.484	3.6
	12	3	2	1	1.18611	80.998	18.0
	13	4	0	0	1.10950	87.939	4.3

Stick Pattern





Name and formula

Reference code: 01-074-1371

Compound name: Cobalt Silicon
Common name: Cobalt silicide

Empirical formula: CoSi₂ Chemical formula: CoSi₂

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic Space group: Fm-3m Space group number: 225

a (?): 5.3650
b (?): 5.3650
c (?): 5.3650
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm^3): 4.95
Volume of cell (10^6 pm^3): 154.42
Z: 4.00

RIR: 5.14

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD Subfiles: Alloy, metal or intermetalic

Corrosion ICSD Pattern Inorganic

Quality: Calculated (C)

Comments

 Creation Date:
 01-01-1970

 Modification Date:
 01-01-1970

 ICSD Collection Code:
 027139

Test from ICSD: No R value given

Test from ICSD: At least one TF missing. Structure de disiliciure de cobalt

Deleted Or Rejected By: Delete: incorrect a. Additional Patterns: See PDF 00-038-1449. Cell from Monatsh.Chem.,

92 961-966 (1961): 5.35, from Z. Metallkd. 41 433-441 (1950): 5.356. c a (FM3-M). NO2.

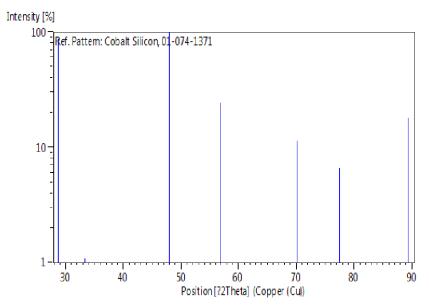
References

Primary reference: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)

Structure: Bertaut, F., Blum, P., C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., 231, 626, (1950)

<u>Peak list</u>									
No.	h	k	1	d [A]	2Theta[deg]	I [%]			
1	1	1	1	3.09748	28.800	86.8			
2	2	0	0	2.68250	33.376	1.1			
3	2	2	0	1.89681	47.921	100.0			
4	3	1	1	1.61761	56.875	24.2			
5	2	2	2	1.54874	59.653	0.4			
6	4	0	0	1.34125	70.103	11.4			
7	3	3	1	1.23082	77.488	6.6			
8	4	2	0	1.19965	79.898	0.6			
9	4	2	2	1.09513	89.399	18.0			

Stick Pattern



Name and formula

Reference code: 01-073-2092

Compound name: Nickel Silicon
Common name: Nickel silicide - delta

Empirical formula: Ni₂Si Chemical formula: Ni₂Si

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic Space group: Pbnm Space group number: 62

a (?): 7.0600 b (?): 4.9900 c (?): 3.7200 Alpha (°): 90.0000 Beta (°): 90.0000 Gamma (°): 90.0000

 Calculated density (g/cm^3):
 7.37

 Measured density (g/cm^3):
 7.23

 Volume of cell (10^6 pm^3):
 131.05

 Z:
 4.00

RIR: 1.52

Subfiles and quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetalic

Corrosion
ICSD Pattern
Inorganic
Calculated (C

Quality: Calculated (C)

Comments

 Creation Date:
 01-01-1970

 Modification Date:
 01-01-1970

 ICSD Collection Code:
 024641

Test from ICSD: Calc. density unusual but tolerable

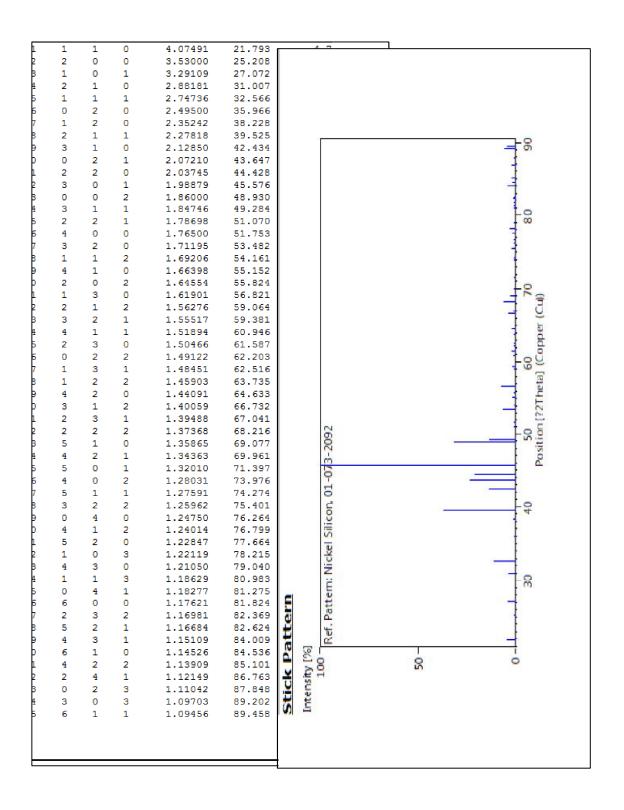
Temperature Factor: ITF

Additional Patterns: See PDF 00-050-0779. The Structure of Ni2 Si. c3 (PBNM). A2X.

References

Primary reference: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Structure: Toman, K., Acta Crystallogr., 5, 329, (1952)

Peak list



Name and formula

Reference code: 01-070-2626

Compound name: Nickel Silicon

Empirical formula: NiSi Chemical formula: NiSi

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic Space group: Pnma Space group number: a (?): 5.1800 b (?): 3.3400 c (?): 5.6200 Alpha (°): 90.0000 Beta (°): 90.0000 Gamma (°): 90.0000 Calculated density (g/cm^3): 5.93 Measured density (g/cm^3): 5.86 Volume of cell (10^6 pm^3): 97.23 Z: 4.00

Subfiles and quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetalic

ICSD Pattern

1.99

Inorganic Quality: Calculated (C)

Comments

RIR:

 Creation Date:
 01-01-1970

 Modification Date:
 01-01-1970

 ICSD Collection Code:
 042676

Test from ICSD: REF Acta Chemica Scandinavica (1-27,1973-42,1988)
Test from ICSD: CLAS mmm (Hermann-Mauguin) - D2h (Schoenflies)

 Test from ICSD:
 PRS 0P8

 Test from ICSD:
 ANX NO

 Test from ICSD:
 WYCK c2

 Temperature Factor:
 ITF

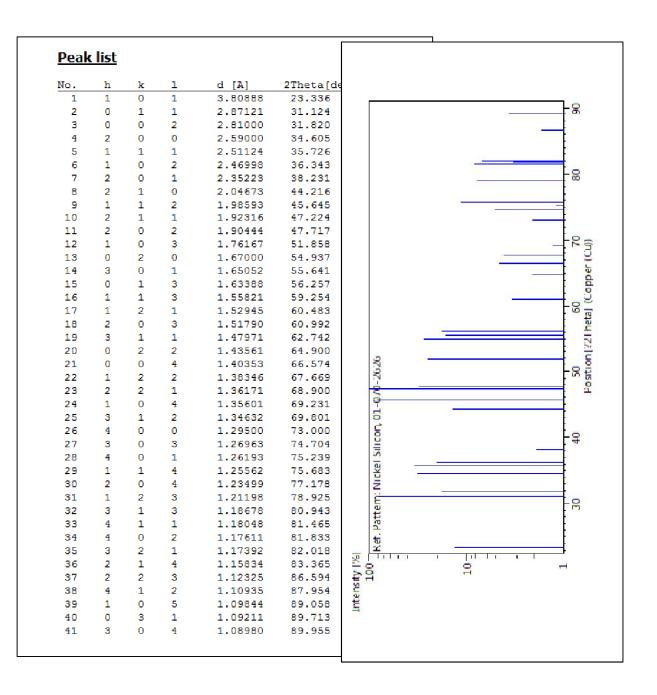
Calculated Pattern Original Remarks: REM REF (refinement of earlier measured intensity data)

Calculated Pattern Original Remarks: REM M PDF 38-844

Test from ICSD: Calculated density unusual but tolerable. (Code 23). Note on the crystal structures of Ru5

Si3 and Pd Si.

References



Name and formula

Reference code: 01-089-7095

Compound name: Nickel Silicon
Common name: Nickel silicide

Empirical formula: NiSi₂ Chemical formula: NiSi₂

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic Space group: Fm-3m Space group number: 225

a (?): 5.4060
b (?): 5.4060
c (?): 5.4060
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm^3): 4.83
Volume of cell (10^6 pm^3): 157.99
Z: 4.00

RIR: 5.26

Subfiles and quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetalic

ICSD Pattern Inorganic

Quality: Calculated (C)

Comments

 Creation Date:
 01-01-1970

 Modification Date:
 01-01-1970

 ICSD Collection Code:
 076634

Calculated Pattern Original Remarks: REM M PDF 43-989

Test from ICSD: No R value given

Test from ICSD: At least one TF missing. Zur Kristallchemie der B-Metall-reichsten Phasen in in

Legierungen von Uebergangsmetallen der Eisen- und Platintriaden mit Elementen der

vierten Nebengruppe. c a (FM3-M). NO2.

References

Primary reference: Calculated from ICSD using POWD-12++

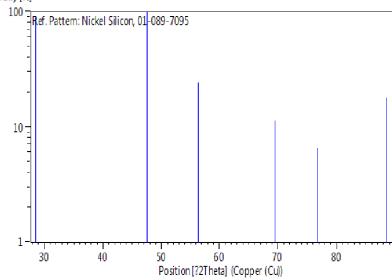
Structure: Schubert, K., Pfisterer, H., Z. Metallkd., 41, 433, (1950)

Peak list

No.	h	k	1	d [A]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	3.12116	28.576	88.1
2	2	0	0	2.70300	33.115	0.1
3	2	2	0	1.91131	47.534	100.0
4	3	1	1	1.62997	56.405	24.3
5	2	2	2	1.56058	59.155	0.1
6	4	0	0	1.35150	69.495	11.4
7	3	3	1	1.24022	76.793	6.5
8	4	2	0	1.20882	79.172	0.2
9	4	2	2	1.10350	88.542	17.9

Stick Pattern





Références bibliographiques

Références

- [1] R. M. Walser, and R. W. Bene, Appl. Phys. Letters, 28, 624 (1996).
- [2] Dries Smeets Nucleation, diffusion and texture during growth of CoNi-silicides, thèse de doctorat, Université de Leuven, (2007)
- [3] Koen Vanormelingen, The role of surface structure and deposition energy in the formation of Si-based low-dimensional systems, these de doctorat, K.U.Leuven, (2004).
- [4] Karen Maex and Marc Van Rossum, Properties of metal silicides, no. 14, INSPEC (EDS.), (1995)
- [5] René Pretorious, Christiaan C. Theron, André Vantomme, and Jamse W. Mayer, Crit. reviews in sol. st. and mat. sc. **24**, 1-62, (1999).
- [6] AndréVantomme, Stefan Degroote, Johan Dekoster, and Guido Langouche, Appl. Surf. Sci. **91**, 24-29, (1995).
- [7] R. Pretorious, Appl. Phys. Lett., **74**, (1999).
- [8] Khalid HOUMMADA, Etude de la redistribution des dopants et des éléments d'alliages lors de la formation des siliciures, thèse de doctorat, Université Paul Cezann, (2007).
- [9] Shi-Li Zhang and Mikael Ä Ostling, Crit. reviews in sol. st.and mat. sc. **28** 1-129,(2003).
- [10] J.A. Kittl, A. Lauwers, O. Chamirian, M. Van Dal, A. Akheyar, M. De Potter, R. Lindsay, and K. Maex, Microelectron. Eng. **70**, 158-165, (2003).
- [11] C. Lavoie, F.M. d'Heurle, C. Detavernier, and C. Cabral Jr., Microelectron. Eng. **70**, 144-157, (2003).
- [12] J. Philibert, Diffusion et transportde matière dans les solides, Edition de physique Sciences, (2000).
- [13]Y. Adda, J. Philibert, la diffusion dans les solides, Presses Universitaires de France Paris, (1965).
- [14] J.W. Christian, The theory of transformation in metals and alloys.PART1: Equilibrium and general kinetic theory, PergamonPress,Oxford, (1975).
- [15] Christophe Detavernier, Fundamental study of nucleation and epitaxial growth of CoSi₂, these de doctorat, Université de Gent, (2001).
- [16] P. Gas and F.M. d'Heurle, Appl. Surf.Sci. 73, 153-161, (1993).

- [17] Inderjeet Kaur and Wolfgan Gust, Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion, Ziegler press, Stuttgart, (1989).
- [18] R. Smoluchowski, Phys. Rev. 87, 482-487, (1952).
- [19] J. Philibert, Appl. Surf. Sci. **53**, 74-81, (1991).
- [20] Thierry Barge, Formation de siliciures par réactionmétal-silicium: rôle de la diffusion, thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille III, (1993).
- [21] J.C. Ciccariello, S. Poize, and P. Gas, J.Appl. Phys., 67, 3315-3322, (1990).
- [22] R. Pretorious, C.L. Ramiller, S.S. Lau, and M.-A. Nicolet, Appl.Phys. Lett. **30**, 501-503, (1977).
- [23] R. Pretorious, M.A.E.Wandt, J.E. McLeod, A.P. Botha, and C.M.Comrie, J. Electrochem. Soc. **136**, 839-842, (1989).
- [24] J.E.E. Baglin, H.A. Atwater, D. Gupta, and F.M. d'Heurle, ,Thin solid films **93**, 225-264, (1982).
- [25] F.M.d'Heurle, Journal of materials research, 3, 167-195, (1988).
- [26] Bruno IMBERT, Etude de la formation du siliciure de nickel-platine intégré dans la fabrication de transistors CMOS pour les technologies 65 et 45 nm, thèse de doctorat, Institut polytechnique de Grenoble (2009).
- [27] F.M. Heurle, et P. Gas, Journal of Materials Research, 1, 205-221, (1986).
- [28] Porter D.A. et Easterling K.E, Phase Transformation in Metals and Alloys, second edition, (1992).
- [29] U. R. Evans Trans., Electrochem. Soc. 46, 247. (1986).
- [30] B. E. Deal et A. S. Grove, Journal of applied Physics **36**, 3770-3778, (1965).
- [31] T. Laurila et Jyrki Molarius Critical Reviews in solid state and materials sciences **28**, 185-230, (2003).
- [32] F. M. Heurle, Material Science Forum, 1, 155-156, (1994)
- [33] U. Gösele et K. N. Tu. J. Appl. Phys. **51**, 3252, (1982).
- [34] U.F. Kocks, C.N. Tomé, H.-R.Wenk, A.J. Beaudoin, and H. Mecking, Texture and anisotropy: preferred orientations in polycrystals and their effect on materials properties, XII ed., Cambridge University press, Cambridge, (1998).
- [35] R. Rosenberg, D.C. Edelstein, C.-K. Hu, and K.P. Rodbell, Annu. Rev. Mater. Sci. **30**, 229-262, (2000).
- [36] Stefan P. Riege and Carl V. Thompson, Scripta Materialia 41, 403-408, (1999).

- [37] R.T. Tung, Materials Chem.and Phys., 32, 107-133, (1992).
- [38] H. von KÄanel, Materials Science Reports, **8**, 193-269, (1992).
- [39] G.Utlu, N. Artunç, S. Budak, S. Tari, Applied surface science, **256**, 5069-5075, (2010).
- [40] C. Detavernier, A.S. Ä Ozcan, J. Jordan-Sweet, E. A. Stach, J. Tersoff, F.M. Ross, and C. Lavoie, Nature **426**, 641-645, (2003).
- [41] Carl. V. Thompson and Roland Carel, Mater. Sci. Eng. B 32, 211-219, (1995).
- [42] an H. van der Merwe, Crit. reviews in sol. st. and mat. sc. 7, 209-231 (1978).
- [43] C.W.T. Bulle-Lieuwma, A.H. van Ommen, J. Hornstra, and C.N.A.M. Aussems, J. Appl. Phys. **71** 2211- 2224,(1992)
- [44] N. Schell, W. Matz, J. B¿ttiger, J. Chevallier, and P. Kringh j, J. Appl. Phys. **91**, 2037-2044, (2002).
- [45] Diagramme de phase Co-Si (K. Ishida and T. Nishizawa)
- [46] G. Van Gurp et Langereis, J. Appl. Phys. 46, 4301, (1975).
- [47] G. Van Gurp, W.van der Weget D. Sigrud, J. Appl. Phys. 49, 4011-4020, (1978).
- [48] D Lien, M.A. Nicolet, and S. S. Lau., Appl. Phys.A, 36, 153, (1985).
- [49] S. S. Lau, J. W. Mayer, K.N. Tu, J. Appl. Phys., 49, 4005, (1978).
- [50] F. M. d'Heurle Et Petersson C.S. Thin Solid Films, **128**, 283-297, (1985)
- [51] F.M. d'Heurle, J. Vac. Sci Technol. A7, 1467, (1989).
- [52] C.-D. Lien, M.A Nicolet, et S. S. Lau. Phys., Appl. Phys. A 34, 249-251, (1984).
- [53] LIM B.S., MA E., Nicolet M. A. Et Natan M., J. Appl. Phys. 61, 5027-5030, (1987)
- [54] Abdelkrim Benarroudj, Cinétiques et mécanismes de croissance de composés bimétalliques et de siliciures dans les structures à base de cobalt et de silicium, Mémoirede magistère, Université Farhat Abbes, Sétif, (2012).
- [55] Pretorious R., Chen M. C. Et Ras H. A. Materials Letters **3** 282-285, (1985).
- [56] Malik Igor J. Et Al. 14th International Conference on Advanced Thermal Processing of Semiconductors, (2006).
- [57] Nash P., Nash A., Bulletin of alloy phase 8 (1), (1987).
- [58] F. Nemouchi, D. Mangelinck, C. Bergman, P. Gas et U. Smith, Applied Physics Letter 86, 041903, (2005).

- [59] F. Nemouchi, Réactivité de films nanométriques de nickel sur substrats siliciumgermanium, thèse de doctorat, Université des sciences d'Aix-Marseille III, (2005)
- [60] T. B. Massalski, Binary alloy phase diagrams, 2nd edition, (1996).
- [61] W.K. Chu, H. kraütle, J.W. Mayer, H. Müller, et M.-A. Nicolet. Appl. Phys. Lett., 25, 454, (1974).
- [62] W.K. Chu, S.S. Lau, J.W. Mayer, H. Müller, et M.-A. Nicolet. Thin Solid Films,25, 393, (1975)
- [63] T. G. Finstand. Phys. Stat. Sol., 63, 223, (1981).
- [64] F. M. d'Heurle, C. S. Petersson, L. Stolt ET B. Strisker, 53, 5678-5681, (1982).
- [65] D. Mangelinck. Etude de l'adaptation des paramètres cristallins de NiSi2 et Si par substitution du Ni, thèse de doctorat, Université des sciences d'Aix- Marseille III,(1995).
- [66] Lih J. Chen, Silicide technology for integrated circuits, EMIS PROCESSING SERIES, **5**, Taiwan, 115.
- [67] Chang Y. J. Et Erskine J. L., Phys. Rev. **B28**, 5766, (1983).
- [68] Isshiki T., Nishio K., Sasaki T., Harima H., Yoshimoto M., Fukada T. et Yoo W.S. 14th International Conference on Advanced Thermal Processing of Semiconductors, 121-125, (2006)
- [69] Ottaviani G., Journal of vacuum science and technology 16, 1112-1119, (1979).
- [70] Lavoie C., Purtell R., Coia C. et al., Electrochemical Society Symposium Proceeding, no. 11, 455, (2002).
- [71] D'Heurle F.M, Gas P. Et Phillibert J. Solid State Phenomenom, vol. 41, 93, (1985).
- [72] Kittl J. A., Lauwers A., Demeurisse C., Vrancken C., Kubicek S., Absil P., Et Biesemans S., Applied Physics Letters, 90 (2007).
- [73] R.D. Thompson, K.N. Tu, and G. Ottaviani, J. Appl. Phys. 58, 705-710, (1985).
- [74] F.M. D'Heurle, J. Tersoff, T.G. Finstad, and A. Cros, J. Appl. Phys. **59**, 177-180, (1986).
- [75] F.M. D'Heurle, D.D. Anfiteatro, V.R. Deline, and T.G. Finstad, Thin Solid Films **128**, 107-124, (1985).
- [76] T.G. Finstad, D.D. Anfiteatro, V.R. Deline, F.M. D'Heurle, P. Gas, V.L. Moruzzi, K. Schwarz, and J. Tersoff, Thin Solid Films 135, 229-243, (1986)

- [77] A. Lauwers, M. de Potter, O. Chamirian, R. Lindsay, C. Demeurisse, C. Vrancken, and K. Maex, Microelectron. Eng. **64**, 131-142, (2002).
- [78] O. Chamirian, A. Steegen, H. Bender, A. Lauwers, M. de Potter, F. Marabelli, and K. Maex, Microelectron. Eng. **60**, 221-230, (2002).
- [79] O. Chamirian, A. Lauwers, C. Demeurisse, H. Gurault, A. Vantomme, and K. Maex, Microelectron. Eng. **64**, 173-180, (2002).
- [80] J. Ridnerknecht, H. Prinz, T. Kammler, F. Berberich, and E. Zschech, Microelectron. Eng. **64**, 143-149, (2002).
- [81] Oxana Chamirian, Co and Ni-based silicides for sub-45nm CMOS technologies, these de doctorat, University de Leuven, (2005).
- [82] Liu and D.L. Kwong, Appl. Physics Lett. 88, 052109, (2006).
- [83] Shiyang Zhu, R.L. Van Meirhaeghe, S. Forment, Guo-Ping Ru, Xin-Ping Qu, and Bing-Zong Li, Solid-State Electron. **48**, 1205-1209, (2004).
- [84] M. Garcia-Méndez, F.F. Castilléon, G.A. Hirata, M.H. Farias, and G. Beamson, Appl. Surf. Sci. **161**, 61-73, (2000).
- [85] M. Garcia-Mendez, N. Elizondo-Villareal, M.H. Farias, G.A. Hirata, and G. Beamson, Surf. Rev. and Lett. 9, 1661-1666, (2002).
- [86] M. Garcia-Méndez, M.H. Farias, D.H. Galvàn-Martinez, A. Posada-Amarillas, and G. Beamson, Surf. Sci. **532-535**, 952-956, (2003).
- [87] J.A. van Beek, P.J.T.L. Oberndorff, A.A. Kodentsov, and F.J.J. van Loo, J. Alloys Comp. **297**, 137-143, (2000)
- [88] C. Detavernier, R.L. Van Meirhaeghe, F. Cardon, and K. Maex, Phys. Rev.B, **62**, 12045-12051, (2000).
- [89] S.S. Guo and C.J. Tsai, J. Vac. Sci. Technol. A 21, 628-633, (2003).
- [90] A. Alberti, C. Bongiorno, F. La Via, and C. Spinella, J. Appl. Phys. **94** (2003), 231-237.
- [91] Charles Kittel, Physique de l'état solide, Dunod, Paris, 1998.
- [92] M. Yoshida, E. Arai, H. Nakamura et Y. Terunuma J Appl Phys, 45, 1498-1506, (1974).
- [93] F. Kermiche, Elaboration et étude physico-chimique de siliciure de fer. mémoire de magister, université de Batna, (2007)
- [94] C. Benazzouz, Etude des réactions à l'état solide aux interfaces des couches minces Cu/Au/Si et Pd/Au/Si, Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, (2007)

- [95] N. Motta et N. E. Christensen, Phys. Rev, B 43, (1991) 4902.
- [96] J. Perrière; Vacuum, 77 429-432, (1987)
- [97] J. M. Poate. K. N. Tu, and J. W. Mayer., Wiley-interscience, New York (1978).
- [98] W. K. Chu, J. W. Mayer, M. -A. Nicolet, Backscattering Spectrometry, Academic Press, London, (1978).
- [99] R. W. Cahn, P. Haase,; E. J. Kramer, Material Science and Technology, Basel, Cambridge, VCH, New York, **2A** Part 1 (1992).
- [100] C. R Brundle, C. A. Ebans, Jr, and S. Wilson, Encyclopedia of Materials Characterisation, Butter, Worth Heinemann (1992).
- [101] Dollittle, Nucl. Instr. and Meth, **B15** 227, (1986)
- [102] Long D.A. Raman Spectroscopy, Eds., Mcgraw-Hill International Book Compagny, New York, **276**, (1977).
- [103] Smith G.D. et Clark R.J.H. Raman microscopy in archaeological science, Journal of Archaeological Science, **31**, 1137-1160, (2004).
- [104] Łukasz BOROWIK, « Étude de propriétés électroniques de nanostructures par microscopie à force atomique sous ultra-vide », Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, (2009).
- [105] Fouad KERMICHE, « Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique», Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri, Constantine, (2015).
- [106] S.L. Hsia, G.E. McGuire, T.Y. Tan, P.L. Smith, W.T. Lynch, Thin Solid Films, **253**, 462-466, (1994).
- [107] A. Singh, Microelectronics Journal, 17, 24-29, (1986).
- [108] H. Harima, Microelectron. Eng. **83** 126, (2006).
- [109] X.Q. Yan, H.J. Yuan, J.X. Wang, D.F. Liu, Z.P. Zhou, Y. Gao, L. Song, L.F. Liu, W.Y.Zhou, G. Wang, S.S. Xie, Appl. Phys. A 79 1853, (2004).
- [110] F.F. Zhao, S.Y. Chen, Z.X. Shen, X.S. Gao, J.Z. Zheng, A.K. See, L.H. Chan, J. Vac. Sci. Technol. B 21 862, (2003)
- [111] T. Sasaki, S. Nishibe, H. Harima, T. Isshiki, M. Yoshimoto, 14th IEEE International Conference on Advanced Thermal Processing of Semiconductors, 217, (2006).

- [112] M. Bhaskaran, S. Sriram, T.S. Perova, V. Ermakov, G.J. Thorogood, K.T. Short, A.S. Holland, Micron 40 89, (2009).
- [113] F.F. Zhao, S.Y. Chen, Z.X. Shen, X.S. Gao, J.Z. Zheng, A.K. See, L.H. Chan, J. Vac. Sci. Technol. B 21 862, (2003).
- [114] Stanislav Cichoň, Petr Macháč, Bohumil Barda, Vladimír Machovič, Petr Slepička a Thin Solid Films **520** 4378–4388, (2012).
- [115] F.M. Liu, J.H. Ye, B. Ren, Z.L. Yang, Y.Y. Liao, A. See, L. Chan, Z.Q. Tian, Thin Solid Films, **471**, 257-263, (2005),
- [116] W. Huang, Y.L. Min, G.P. Ru, Y.L. Jiang, X.P. Qu, B.Z. Li, Applied Surface Science **254** 2120–2123, (2008).
- [117] C.Sedrati, A.Bouabellou, A.Derafa, M.Boudissa, C.Benazzouz, A.Hammoudi, Vacuum, 117, 4-7, (2015).

Listes des Publications et des Communication

Publication

- **Charafeddine Sedrati**, Abderrahmane Bouabellou, Achour Derafa, Mokhtar Boudissa, Chawki Benazzouz, Abdelhakim Hammoudi, "Formation of $(CoxN_{1-x})Si_2$ ternary silicide by thermal annealing of evaporated Co/Ni thin films on Si substrate", Vacuum 117 (2015) 4-7.

Communications

- Charafeddine Sedrati, Abderrahmane Bouabellou, Hadda Fiad, Achour Derafa, Mokhtar Boudissa, Abdelhakim Hammoudi. "Study on the solid state reaction between Co/Ni bilayer film and silicon substrate ", INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCES IN MECHANICAL ENGINEERING 2015 (ICAME'2015), periode de 13 au 15 Mai, ISTANBUL (Turkey).
 - Charafeddine Sedrati, Abderrahmane Bouabellou, Hadda Fiad, Achour Derafa, Mokhtar Boudissa, Abdelhakim Hammoudi. "Property and thermal stability of (CoxNi_{1-x)}Si₂ ternary silicide forming by thermal evaporation of Co/Ni films on Si(100) substrate ", INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCES IN MECHANICAL ENGINEERING 2015(ICAME'2015), periode de 13 au 15 Mai, ISTANBUL (Turkey).
 - Hadda Fiad, Abderrahmane Bouabellou, **Charafeddine Sedrati**, Rachid Ayache. "Study of the influence of the silicon orientation and the thermal annealing on nanometric nickel silicides formation", INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCES IN MECHANICAL ENGINEERING 2015(ICAME'2015), periode de 13 au 15 Mai, ISTANBUL (Turkey).

ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Vacuum

journal homepage: www.elsevier.com/locate/vacuum



Rapid communication

Formation of (Co_xNi_{1-x})Si₂ ternary silicide by thermal annealing of evaporated Co/Ni thin films on Si substrate



Charafeddine Sedrati ^{a, *}, Abderrahmane Bouabellou ^a, Achour Derafa ^a, Mokhtar Boudissa ^b, Chawki Benazzouz ^c, Abdelhakim Hammoudi ^c

- ^a Laboratoire Couches Minces et Interfaces, Université Constantine 1, Route Ain El Bey, Constantine 25000, Algeria
- ^b Département de Physique, Université de Sétif, Algeria
- ^c Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA), Algeria

ARTICLE INFO

Article history: Received 20 December 2014 Received in revised form 24 March 2015 Accepted 25 March 2015 Available online 7 April 2015

Keywords: Ternary silicide (Co_xNi_{1-x})Si₂ Nickel silicide Cobalt silicide Sheet resistance XRD RBS Raman SEM

ABSTRACT

In this work, we studied the formation and the thermal stability of a ternary silicide $(Co_xNi_{1-x})Si_2$, obtained by thermal annealing. Ni and Co thin films were deposited on Si(100) substrate. The performed annealing of 30 nm-Co/15 nm-Ni/Si(100) samples is carried out by means of a conventional furnace during 20 min and a temperature range 300–800 °C. The obtained specimens were investigated using X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and Rutherford backscattering spectroscopy (RBS). XRD data showed that the formation temperature of the ternary $(Co_xNi_{1-x})Si_2$ phase was relatively lower compared with those of the NiSi2 and CoSi2 disilicides and it maintained its sheet resistance below 4.5 Ω /sq. Furthermore, the formation of this ternary silicide was confirmed by a shift in peaks position in the Raman spectra toward the lowest wavenumbers when the temperature is increased up to 500 °C. RBS results indicated that the thickness of the formed $(Co_xNi_{1-x})Si_2$ layer was approximately 28–52 nm.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Transition metal silicides, which are attractive materials for applications in electronic and optoelectronic devices, have been intensively studied during the past few years [1-3]. Titanium silicide TiSi2 was the first silicide which has been used for these applications, mainly because of its low resistivity [4]. However, it has been found that the sheet resistance of titanium silicide may increase significantly as the line width decreases [5]. Recently, academic interest has focused on the CoSi2 and NiSi compounds due to their low resistivity, high-temperature stability, compatibility for self-aligned process, and self passivating nature in an oxygen-rich environment [6-8]. For CoSi2, the gate sheet resistance may increase at very narrow width due to the thinning of CoSi2 films at the edge of polysilicon line. At the same time, the formation of CoSi₂ consumes more Si in comparison with the one of TiSi2. This last is unfavorable for ultra-shallow junction. NiSi has a similar low resistivity as TiSi2 and CoSi2, but it requires a low post-silicide processing temperature. When the annealing temperature is above 750 °C, NiSi will transform into NiSi2, which is characterized by an undesirable high resistivity. (Co_xNi_{1-x})Si₂ compound can be formed by the solid reaction of Ni and Co bilayers with silicon atoms of Si substrate on which Co and Ni have been deposited. In the 1980's, d'Heurle et al. [9] have investigated the electrical properties of (Co_xNi_{1-x})Si₂ thin Films. They have found that low resistivity thin films could be formed with up to 50% Ni in the (Co_xNi_{1-x})Si₂ solid solution. Together, with the lower temperature formation for this mixed phase [10], this leads to the industrial interest in the (CoxNi_{1-x})Si₂ phase as a possible candidate to replace CoSi₂ in sub-100 nm CMOS technology [11-13]. Chamirian has evaluated the use of (Co_xNi_{1-x})Si₂ for sub-45 nm CMOS technology and has concluded that the compound suffers from the same line-width effects as CoSi₂ [14]. Therefore, the interest in (Co_xNi_{1-x})Si₂ for CMOS applications is fainting. Nevertheless, silicides formed from CoNi-alloys are still being evaluated in other fields. For example, Liu et al. have investigated the work function tuning with fully silicided Co-Ni metal gates [15], after Zhu et al. have studied the Schottky barrier characteristics of (Co_xNi_{1-x})Si₂ on Si [16].

In this work, we studied the formation of silicides and phase transition in the Co/Ni/Si thin films at different temperatures using

^{*} Corresponding author.

E-mail address: charaf.eddine@hotmail.fr (C. Sedrati).

XRD, RBS and Raman spectroscopy techniques. The study was expected to provide a better understanding of the formation and thermally stability of the Co–Ni–Si alloys which is promising for technological applications.

In the present work, Co and Ni thin films were deposited using a thermal evaporator on a n-type (100) Si wafer. Prior to the deposition, the Si wafers were cleaned with an RCA solution and HF to remove any organic surface contaminants and native silicon oxide. During the thermal evaporation high purity materials (99.99% Ni and Co wire chips) were used. 15 nm thick Ni film was first deposited followed by a 30 nm Co film. Annealing of the samples was carried out in a conventional furnace between 300 and 800 °C under N2 ambient atmosphere. Four Point Probe was adopted to measure the sheet resistance of these samples. XRD measurements were carried out using the Bruker-Axs D8 X-ray Diffractometer using Cu_K_{\alpha} radiation, for identification of the formed phases. RBS measurements were carried out using 2 MeV ⁴He⁺ delivered by a Van de Graaff electrostatic accelerator, the backscattered particles are collected with partial detector placed at 160° from the incident beam. RBS technique allows determining layer thickness and atomic depth profiling. The universal RUMP program [17] was used to further assist in the simulation of the recorded RBS spectra. Raman measurements were recorded using a RENISHAW in Via Raman micro analytical spectrometer equipped with a motorized x-v stage and autofocus. The experiments were realized at room temperature employing an excitation wavelength of 633 nm (He-Ne laser) with an accumulation time of 20 s. The laser spot was focused on the sample surface using a 50 × objective with shortfocus working distance. The lateral resolution on the sample was approximately 2 µm. A scanning electron microscopy was used in the plan view to examine the morphology and the structure of the formed films.

Fig. 1 shows the X-ray diffraction pattern of Co/Ni/Si(100) structures after heat treatment at different temperatures. For the as-deposited sample, only the diffraction peaks of Ni(111) and Co(200) were observable with the Si(200) line corresponding to silicon substrate.

At 300 $^{\circ}$ C, the peak assigned to Co(200) was still unchanged attesting the non reaction of the cobalt film with silicon Si, and

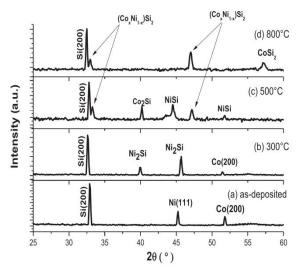


Fig. 1. XRD spectra of the Co/Ni films annealed at different temperatures.

several Ni₂Si diffraction peaks were recorded [18] resulting from the reaction between Ni and Si atoms. The XRD data for the sample annealed at 500 °C have shown a diffraction peak related to Co₂Si [19]. It means that the presence of Ni interlayer did not prevent the formation and growth of Co₂Si phase at this temperature.

This later was formed by the diffusion of Si atoms through the Ni-related silicide layer following the grain boundaries, and the reaction with the Co atoms to form the Co disilicide phase. Also, the presence of nickel monosilicide NiSi was detected and it was formed to the detriment of the transformation of Ni₂Si phase, as it's predicted by theory in such solid reaction, the first compound to be formed are rich metal silicides, followed by mono-silicide and the final one to be formed are disilicides [20,21]. Besides to the Co₂Si and NiSi silicides, XRD data have revealed diffraction peaks assigned to the ternary (Co_xNi_{1-x})Si₂ silicide [22]. The appearance of this phase was attributed to the diffusion of Co atoms into Ni-related silicide. With the increase of temperature to 800 °C, it was found that CoSi₂ was formed and the ternary phase still exists with a significant increase in the peaks intensity.

Fig. 2 shows the sheet resistance measurements obtained for Co/Ni/Si and Ni/Si systems annealed at different temperatures. For the Co/Ni/Si samples, the increase in sheet resistance occurs before 400 °C resulting from the formation of Ni₂Si phase [23]. For higher temperatures, the NiSi monosilicide is formed resulting in rapid decrease in sheet resistance. The trend toward decreasing is stopped at annealing temperature of 600 °C, and it is remained around 4.5 Ω /sq as the annealing temperature increases. According to the XRD analysis, the $(\text{Co}_{x}\text{Ni}_{1-x})\text{Si}_{2}$ ternary silicide is the main phase in the system at temperatures ranging between 500 and 800 °C. The Ni/Si samples exhibit a sharp rise in sheet resistance for temperatures higher than 700 °C due to the formation of the NiSi₂ disilicide [23]; Co/Ni/Si samples, however, did not show a noticeable rise in resistance around 700 °C, which is a great improvement over the Ni/Si system.

Fig. 3 shows the RBS spectra of the Co/Ni/Si(100) samples annealed at different temperatures.

The tables of rump data of these samples are inserted into Fig. 3(a-d).

As it can be seen, the energetic RBS spectrum of the un-annealed (as deposited) sample is composed of two distinct and sharp signals corresponding to the Si substrate plateau at low energy and the associated Ni/Co bi-layer at higher energies, it should be noticed

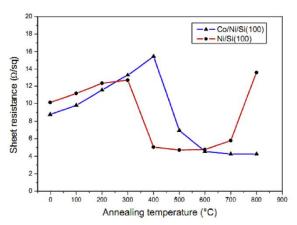


Fig. 2. Sheet resistance of the Co/Ni/Si and Ni/Si samples after annealing at different temperatures.

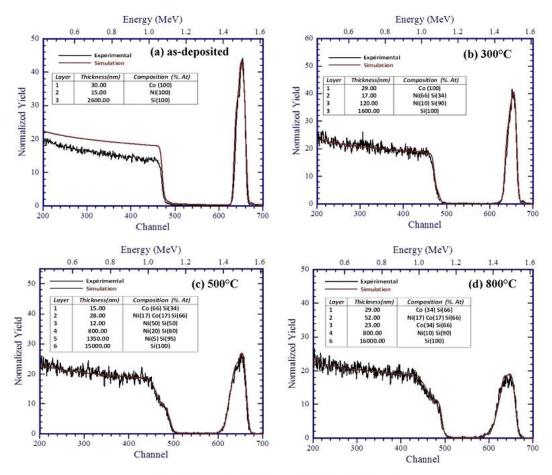


Fig. 3. RBS spectra of the Co/Ni films annealed at different temperatures.

that those metals are tightly close neighbors in the periodic table that's the main reason their peaks signals are merged within a unique peak. The RUMP simulation has shown only the presence of pure metals and the Si substrate. The simulated values of Ni and Co films thicknesses were estimated and found to be equal to 15 and 30 nm respectively, and they were therefore, consistent with the nominal values.

After thermal annealing at 300 °C (Fig. 3b), no change was observed on the thickness of Co layer which has not reacted yet with Si. Meanwhile, the Ni and Si elements have reacted and have given rise to the formation of the Ni₂Si silicide as a main phase with a thickness of 17 nm.

For the samples annealed at 500 °C (Fig. 3c), it was found that the Ni₂Si phase was completely transformed in the nickel NiSi mono-silicide, Si atoms have migrated and reached the Co layer and the cobalt Co₂Si silicide was consequently, formed. Furthermore, Co atoms have diffused through Ni-related silicide to form the ternary (Co_xNi_{1-x})Si₂ phase. This later was formed at the Co₂Si/NiSi interface. Through the simulation of the RBS spectrum, it was found out that the formed ternary silicide was identified as the (Co_{0.5}Ni_{0.5})Si₂ phase with 28 nm in thickness.

When the annealing temperature increased to 800 °C (Fig. 3d), the obtained results showed that the top layer become $CoSi_2$ and the bottom layer was also $CoSi_2$ and the ternary phase $(Co_xNi_{1-x})Si_2$

with a thickness of 52 nm was formed always at the interface between them.

Fig. 4 Shows the Raman spectra for as deposited and annealed Co/Ni/Si samples at different temperatures.

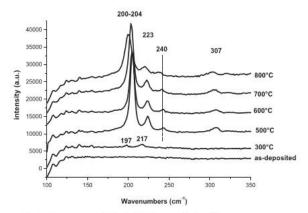


Fig. 4. Raman spectra of the Co/Ni films annealed at different temperatures.

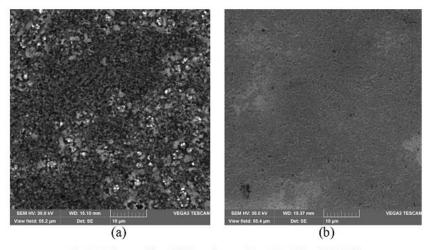


Fig. 5. SEM images of the Co/Ni/Si sample annealed at 500 °C (a) and 800 °C (b).

The reports on Raman spectra of metal silicide are very few [24], and part of the reason might be the lattice vibrational frequencies are too low to be detected [25]. As can be seen from the figure above, no Raman peaks were detected for the as-deposited sample. However, the Raman spectrum of the sample annealed at 300 °C included two weak peaks located at 196 and 217 cm⁻¹ corresponding to NiSi phase [26]. When the annealing temperature was higher than 500 °C, a strong peak was located between 200 and 204 cm⁻¹, and several less stronger peaks located at 223, 240 and 307 cm⁻¹ were recorded. All these signals were assigned to the both NiSi2 [27] and CoSi2 [28] phases. We notice also a displacement of the main peak position to the low wavenumbers. This shift was a function of the annealing temperature as it increased with increasing temperature. It is likely that this shift may be related to the diffusion of cobalt atoms in the matrix of the nickel silicide to form the ternary (Co, Ni)Si2 phase. These results clearly indicated that the ternary cobalt-nickel silicide phase was formed at annealing temperature of 500 °C and were in agreement with the results of X-ray diffraction and RBS analysis.

SEM images obtained from Co/Ni/Si system annealed at 500 and 800 °C are shown in Fig. 5. It is clearly evident that silicide films formed at 500 °C exhibit a polycrystalline microstructure which is uniform with relatively small grain size. For the sample annealed at 800 °C, the SEM image shows that the microstructure is uniform and characterized by a noticeable growth of grain size. This means that the crystallinity of the film is improved at this temperature. This structure, corresponding to (CoxNi1-x)Si2 ternary silicide, correlates very well with the XRD analysis and sheet resistance

In conclusion, the reaction between Co/Ni bilayer and a Si substrate at different annealing temperatures has been studied using XRD, RBS, and Raman spectroscopy. It was found out that nickel atoms start diffusing and reacting with Si to form Ni2Si and then converts to NiSi mono-silicide, and furthermore, the formation of Co-related silicide has taken place at temperatures higher than 500 °C. Ternary $(Co_xNi_{1-x})Si_2$ silicide (x = 0.5) was formed following the diffusion of Co atoms in the Ni-related silicide at temperature of 500 °C and remaining stable at temperature of 800 °C with thickness varying between 20 and 45 nm respectively and maintained its sheet resistance below 4.5 Ω/sq up to 800 °C. Finally, the shift in Raman peaks positions toward lower wave-numbers is explained by the diffusion of Co atoms in Ni-related silicide to form the ternary (Co_{0.5}Ni_{0.5})Si₂ silicide.

Acknowledgments

The authors would like to thank Professor A. Kabir and all workers at the institute of LRPCSI, in university of Skikda, for the four point and SEM analysis.

References

- Kittl IA Hong OZ Thin Solid Films 1998:320:110-21
- [2] Hermanns JP, Ruders F, von Kamiensky ES, Roskos HG, Kurz H, Holricher O, et al. Appl Phys Lett 1995;66:866-9. Kurmaev EZ, Shamin SN, Galakhov VR, Kasko I, Thin Solid Films 1997;311:
- [4] Ting CY, Iyer SS, Osbum CM, Hu GJ, Schweighat AM. In: Proc. Electrochem Soc. Meeting, vol. 82—2; 1982, p. 224.
 Lasky JB, Nakos JS, Cain OJ, Geiss PJ. IEEE Trons Electron Devices 1991;38:262.
- [6] Lauwers A, Larsen KK, van Hove M, Verbeeck R, Maex K. J Appl Phys 1995;77: 2525-36.
- [7] Gewiner G, Pirri C, Peruchetti JC, Bulmont D, Derrien J, Thirty P. Phys Rev B 1988;38:1879-84
- [8] Xu DX, Das SR, McCaffrey JP, Peters CJ, Erickson LE, Mater Res Soc Symp Proc 1996;402:59-64.
- d'Heurle FM. Tersoff I. Finstad TG, Cros A. J Appl Phys 1986;59:177-80,
- [10] d'Heurle FM, Anfiteatro DD, Deline VR, Finstad TG. Thin Solid Films 1985;128: 107-24.
- [11] Kittl JA, Lauwers A, Chamirian O, Van Dal M, Akhevar A, De Potter M, et al. Microelectron Eng 2003;70:158-65.
- [12] Lauwers A, de Potter M, Chamirian O, Lindsay R, Demeurisse C, Vrancken C, et al. Microelectron Eng 2002;64:131–42.
- [13] Ridnerknecht J, Prinz H, Kammler T, Berberich F, Zschech E. Microelectron Eng 2002:64:143-9.
- Oxana Chamirian, [Ph.D. thesis], KU Leuven, 2005.
- [15] Liu J, Kwong DL. Appl Phys Lett 2006;88:052109.
 [16] Zhu Shiyang, Van Meirhaeghe RL, Forment S, Ru Guo-Ping, Qu Xin-Ping, Li Bing-Zong. Solid State Electron 2004;48:1205-9.

 [17] Doolittle LR. Nucl Instrum Methods B 1985;4:344.
- Boussaa N, Guittoum A, Tobbeche S. Vacuum 2005;77:125-30. Kwon Youngjae, Lee Chongmu. Mater Chem Phys 2000;63:202-
- [20] Lee PS, Mangelinck D, Pey KL, Shen ZX, Ding J, Osipowicz T, et al. Electrochem Solid State Lett 2000:3:153.
- [21] Wang S-Q. Mater Res Soc Bull 1994;XIX:30.
- [22] Guo SS, Tsai CJ. J Vac Sci Technol A 2003;21:628.
 [23] Huang W, Min YL, Ru GP, Jiang YL, Qu XP, Li BZ. Appl Surf Sci 2008;254:
- Xia Zhou, Huang Shihua, Microelectron Eng 2010:87:1828-33,
- Zhao J, Ballast LK, Hossain TZ, Trostel RE, Bridgman WC. J Vac Sci Technol A 2000:18:1690.
- Malegori G, Miglio L, Phys Rev B 1993;48:9223.
- Perez-Rodriguez A, Roca E, Jawhari T, Morante JR, Schreutelkamp RJ. ThinSolid Films 1994;251:45.
- [28] Wiemer C, Tallarida G, Bonera E, Ricci E, Fanciulli M, Mastracchio GF, et al. Microelectron Eng 2003;70:233-9.

« Contribution to the study of thin films of cobalt-nickel silicides formed in (Ni,Co)/Si systems »

Abstract

This work focuses on the study of the formation of silicides by the solid state reaction in the Co/Ni/Si(100) and Ni/Co/Si(100) systems. The samples are obtained by a vacuum thermal evaporation of Co-Ni and Ni-Co bilayers on Si(100) substrates followed by a thermal annealing in air in the temperature range of 300 - 800 °C. The Grazing incidence X rays diffraction (GIXRD), the Rutherford backscattering spectroscopy (RBS), the atomic force microscopy (AFM), the Raman spectroscopy and the measurement of the electric resistivity by using the four-point method are the experimental techniques employed for samples characterization.

The analysis the Co/Ni/Si(100) system annealed at 300°C shows that the nickel reacts initially with the Si substrate to form the Ni₂Si silicide, and the cobalt diffuses to form the (Co_xNi_{1-x})₂Si phase. Then, the Ni₂Si phase transforms to the NiSi monosilicide which remains stable up to a temperature of 600°C. In addition, Co begins to react with the silicon to form the various phases of cobalt silicide. Beyond the temperature of 500°C, the ternary (Co_xNi_{1-x})Si₂ phase appears. The formation of this ternary phase is confirmed by the shift of the peaks in the Raman spectrum. RBS technique shows that the ternary phase (Co_xNi_{1-x})Si₂ is formed with different concentrations of Ni and Co elements with the thickness varying between 30 and 50 nm. Electrical measurements show that the obtained ternary silicide is more considered than the binary silicides because of its low resistivity and its high thermal stability.

For the Ni/Co/Si(100) system, the analysis allows to observe the formation of different silicides at different temperatures. Indeed, it is clearly confirmed the coexistence of both CoSi and Co₂Si phases at 300 °C, the formation of Ni₂Si rich nickel silicide at 400 °C followed by the formation of the NiSi, this latter keeps its thermal stability up to 700 °C, and finally the formation of NiSi₂ at 800 ° C. The apparition of the ternary (Co_xNi₁.x)Si phase takes place at 500°C.

Keywords: Thin films, cobalt, nickel, silicide, sheet resistance, RBS, GIXRD, AFM, RAMAN.

« مساهمة في دراسة الشرائح الرقيقة من سيليسيدات متشكلة فوق السيليكون: / (Ni, Co) »

ملخص

يهدف هذا العمل إالى دراسة تشكيل السيليسيدات من خلال التفاعل في الحالة الصلبة في أنظمة Co/Ni/Si Ni-Co و Ni/Co/Si Ni-Co . تم الحصول على العينات المستعملة بواسطة طريقة التبخر الحراري في الفراغ لمادتي Co-Ni و Co-Ni فوق مسند من السليكون (100) Si . وقمنا بعدها بمعالجتها حرارايا تحت درجة حرارة تترواح ما بين Co-Ni و C

من أجل النظام (Co/Ni/Si(100) التحليل بواسطة انعراج الاشعة السينية بيّن أنه في درجة حرارة $^{\circ}$ 000 فإن النيكل بيدا في التفاعل مع السليكون لتشكيل الطور $^{\circ}$ 103، هذا التفاعل يكون متبوع بإنتشار لـ الكوبالت التشكيل الطور الثلاثي $^{\circ}$ 201، بعدها ، الطور $^{\circ}$ 1028 يتحول الى الطور الثلاثي $^{\circ}$ 201، هذا الأخير يبقى مستقرا حتى درجة حرارة $^{\circ}$ 6000. بالاضافة الى ذلك ، يبدأ الكوبالت في التفاعل مع السيليكون لتشكيل مختلف أطوار سيليسيدات الكوبالت. بعد درجة حرارة $^{\circ}$ 5000 ، نلاحظ تشكل الطور الثلاثي $^{\circ}$ 201، $^{\circ}$ 31 والأنحراف في مواضع القمم في مطيافية Raman أكّد تشكل الطور الثلاثي $^{\circ}$ 31 ($^{\circ}$ 31). تقنية RBS بيّنت أن هذا الطور الثلاثس يتواجد بتراكيز مختلفة من النيكل والكوبالت، وسمك طبيقته يتراوح بين 28 و $^{\circ}$ 42 القياسات الكهربائية بيّنت أن سيليسيد الطور الثلاثي المتحصل عليه يمكن أن يكون أفظل من السيليسيدات التقليدية القياسات الكهربائية بيّنت أن سيليسيد الطور الثلاثي المتحصل عليه يمكن أن البنية المجهرية للشرائح كانت منتظمة وأن التبلور يتحسن مع ارتفاع درجة الحرارة.

في النظام Ni/Co/Si التحليل سمح لنا بملاحظة تشكل مختلف السليسيدات في مختلف درجات الحرارة: تواجد كلا الطورين Ni/Co/Si و CoSi في درجة الحرارة CoSi منا C

الكلمات المفتاحية: شرائح رقيقة ، النيكل ، الكوبالت ، السيليسيدات ، المقاومية الكهربائية ، Raman ، AFM ،

Résumé

Ce travail porte sur l'étude de la formation de siliciures par réaction à l'état solide dans les systèmes Co/Ni/Si(100) et Ni/Co/Si(100). Les échantillons sont obtenus par évaporation thermique sous vide des bicouches Co-Ni et Ni-Co sur un substrat Si(100), suivie par des recuits réalisés sous vide dans l'intervalle des températures de 300-800 °C. La diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXRD), la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS), la microscopie à force atomique (AFM), la spectroscopie Raman et la mesure de la résistivité électrique par la méthode des quatre points sont les techniques utilisées pour la caractérisation des échantillons. Pour le système Co/Ni/Si(100), l'analyse montre qu'après recuit à 300°C le nickel commence à réagir avec le silicium pour former le siliciure de nickel riche en métal Ni₂Si. Cette réaction est suivie par la diffusion de Co pour former la phase (Co_xNi₁x)2Si. Ensuite, la phase Ni2Si se transforme en monosiliciure NiSi stable thermiquement jusqu'à 600°C. En outre, Co commence à réagir avec le silicium pour former différentes phases de siliciures de cobalt. Au-delà de 500°C, on constate la formation de la phase ternaire (Co_xNi_{1-x})Si₂. Le déplacement des pics dans le spectre Raman confirme la formation de cette phase ternaire L'étude RBS montre que la phase ternaire (Co_xNi_{1-x})Si₂ existe avec différentes concentrations de Ni et de Co et son épaisseur varie entre 30 et 50 nm. Les mesures électriques montrent que le siliciure ternaire obtenu est un matériau plus performant que les siliciures binaires en raison de sa faible résistivité et sa bonne stabilité thermique.

Pour le système Ni/Co/Si(100), l'étude permet de remarquer la formation de plusieurs siliciures à différentes températures. En effet, il est mis en évidence la coexistence des deux phases CoSi et Co₂Si à 300 °C, la formation du siliciure riche en nickel Ni₂Si à 400°C, suivi par la formation du monosiliciure NiSi qui s'avère être stable thermiquement jusqu'à 700°C, et enfin la formation de NiSi₂ à 800°C. L'apparition de la phase ternaire (Co_xNi_{1-x})Si a lieu après recuit effectué à 500°C.

Mots clés: Couches minces, nickel, cobalt, siliciures, résistance carrée, RBS, GIXRD, AFM, Raman.