

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF
UFAS (ALGERIE)**

MEMOIRE

**Présenté à la Faculté des Sciences
Département de Physique
Pour l'Obtention du Diplôme de**

MAGISTER

Option : Physique du solide

Par

Mr : REFFAS MOUNIR

THEME

**Contribution à l'Etude de l'Influence des Couches Barrières sur le
Phénomène de Diffusion à l'Interface Métal/Silicium pour des
Couches Minces Formées par Evaporation par Effet Joule :**

Cas du système : Cu/Sb/Si (100), Cu/Sb/Si (110), Cu/Sb/Si (111).

Soutenue publiquement le : .../.../2007

Devant la commission d'examen :

Président :	Pr. N. Benouattas	Prof	(UFA – SETIF)
Rapporteur :	Dr. M. Boudissa	M.C	UFA – SETIF)
Examineurs:	Dr. M. Benkerri	M.C	(UFA – SETIF)
	Dr. L. Kerkache	M.C	(UFA -SETIF)
	Pr. A. Azizi	Prof	(UFA- SETIF)
Membre Invité:	Mr. N. Menni	M.A.C.C	(UFA – SETIF)

REMERCIEMENTS

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

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

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

Au Docteur : **Benkerri Mahfoud** et au Docteur : **Kerkache Laid** et au Professeur **A. Azizi** pour avoir accepté de juger ce travail et de consacrer une partie de leur temps précieux pour participer au jury, qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

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

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

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

Dédicace

A mes parents, mes frères et mes amis.

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	2
------------------------------------	---

Chapitre .I. Phénomène de diffusion et réaction Métal- Silicium

<i>I.1. Introduction</i>	6
<i>I.2. Réaction métal silicium</i>	6
<i>I.3. Formation des siliciures</i>	7
<i>I.4. Cinétique de croissance des siliciures</i>	8
<i>I.4.1. Cinétique contrôlée par la réaction</i>	9
<i>I.4.2. Cinétique contrôlée par la diffusion</i>	9
<i>I.4.3. Cinétique contrôlée par la nucléation</i>	10
<i>I.5. Diffusion et solubilité</i>	10
<i>I.5.1. Diffusion du cuivre dans le silicium</i>	10
<i>I.5.2.1. Echange interatomique</i>	11
<i>I.5.2. 2. Mécanisme due aux défauts ponctuels</i>	11
<i>- mécanisme lacunaire</i>	11
<i>- mécanisme interstitiel</i>	12
<i>I.5.3. Solubilité du cuivre dans le silicium</i>	13
<i>I.6. Classification des systèmes $M_1/M_2/Si$</i>	15
<i>I.6.1. Barrière de diffusion</i>	15
<i>I.6.2. Barrière de diffusion requise</i>	16
<i>I.7. Thermodynamique et diagrammes de phase des systèmes $M_1/Si, M_2/Si, M_1/ M_2/Si$</i>	17
<i>I.7.1. Le système binaire Cu-Si</i>	17
<i>I.7.2. Le système binaire Cu-Sb</i>	18
<i>I.7.3. Le système binaire Sb-Si</i>	19
<i>I.8. Bibliographies</i>	21

Chapitre. II : Méthodes de dépôt, Techniques du vide et Techniques de caractérisations

<i>II.1. Méthodes de dépôt des couches minces</i>	<i>24</i>
<i>II.1.1. Dépôt par évaporation</i>	<i>24</i>
<i>II.1.1.1. Evaporation par effet Joule.....</i>	<i>24</i>
<i>II.1.1.2. Evaporation par bombardement électronique</i>	<i>24</i>
<i>II.1.1.3. Evaporation par un faisceau Laser</i>	<i>25</i>
<i>II.1.2. Dépôt par pulvérisation cathodique</i>	<i>26</i>
<i>II.1.2.1. Pulvérisation DC (direct curent).....</i>	<i>27</i>
<i>II.1.2.2. Pulvérisation RF (radio fréquence).....</i>	<i>28</i>
<i>II.1.2.3. Pulvérisation à magnétron</i>	<i>28</i>
<i>II.1.3. Dépôt de vapeur par voie chimique CVD</i>	<i>29</i>
<i>II.2. Techniques du vide</i>	<i>29</i>
<i>II.2.1. Introduction</i>	<i>29</i>
<i>II.2.2. Notion de libre parcours moyen.....</i>	<i>29</i>
<i>II.2.3. Nécessité et influence du vide sur l'évaporation</i>	<i>30</i>
<i>II.2.4. Domaines du vide et types de pompage.....</i>	<i>30</i>
<i>a. Vide primaire</i>	<i>30</i>
<i>b. Vide secondaire.....</i>	<i>30</i>
<i>c. Ultravide</i>	<i>30</i>
<i>d. Vide interstellaire.....</i>	<i>30</i>
<i>•Pompage primaire.....</i>	<i>30</i>
<i>•Pompage secondaire.....</i>	<i>31</i>
<i>II.2.5 Différents types de pompes :.....</i>	<i>31</i>
<i>a. Pompe rotative à deux étages</i>	<i>31</i>
<i>b. Pompe turbomoléculaire</i>	<i>31</i>
<i>II.2.6. Technique et appareillage utilisé</i>	<i>32</i>
<i>II.2.7. Condition d'élaboration des échantillons.....</i>	<i>34</i>
<i>II.2.7.1. Procédure de nettoyage des substrats de silicium</i>	<i>34</i>
<i>II.2.7.2. Conditions d'élaboration du système Cu/ Si.....</i>	<i>34</i>
<i>II.2.7.2. Conditions d'élaboration du système Sb/ Si</i>	<i>35</i>
<i>II.2.7.3. Conditions d'élaboration du système Cu/Sb/Si</i>	<i>35</i>
<i>II.2.8. Recuit thermique des échantillons.....</i>	<i>35</i>

<i>II.3. Techniques de caractérisations utilisées.....</i>	<i>35</i>
<i>II.3.1. Diffraction des rayons X</i>	<i>36</i>
<i>II.3.1.1.Application aux couches minces.....</i>	<i>37</i>
<i>II.3.1.2.Condition d'analyse des échantillons par DRX</i>	<i>38</i>
<i>II.3.2. Microscope électronique à balayage.....</i>	<i>38</i>
<i>II.3.2.1.Principe</i>	<i>39</i>
<i>II.3.2.2. Dispositif expérimental :</i>	<i>39</i>
<i>a- la colonne.....</i>	<i>39</i>
<i>b - Porte objet.....</i>	<i>39</i>
<i>c- Ensemble électronique</i>	<i>39</i>
<i>d- Système de détection.....</i>	<i>39</i>
<i>e- paramètre influant sur la résolution de l'image</i>	<i>42</i>
<i>II.3.2.3.contraste.....</i>	<i>42</i>
<i>II.3.2.4.Préparation de l'échantillon</i>	<i>42</i>
<i>II.3.2.5.Microanalyse X.....</i>	<i>42</i>
<i>II.3.2.6.conditions d'analyse des échantillons par MEB</i>	<i>43</i>
<i>II.3.3. Rétrodiffusion des particules alpha (Rutherford backscattering RBS)</i>	<i>44</i>
<i>II.3.3.1. Pouvoir d'arrêt et perte d'énergie.....</i>	<i>44</i>
<i>II.3.3.2. Applications de la RBS aux couches minces.....</i>	<i>46</i>
<i>II.3.3.2.1. Identification des éléments constituant une couche</i>	<i>46</i>
<i>II.3.3.1.2 calcul de l'épaisseur d'une couche.....</i>	<i>47</i>
<i>II.3.3.1.3. Détermination de la composition d'une couche.....</i>	<i>47</i>
<i>II.3.3.1.4. Avantage et informations déduites de la RBS</i>	<i>49</i>
<i>II.3.3.1.4. Méthodologie de simulation et interprétation des spectres RBS</i>	<i>49</i>
<i>II.3.3.3. condition d'analyse des échantillons.....</i>	<i>50</i>
<i>II.3. 4. Conclusion</i>	<i>50</i>
<i>II.5. Bibliographie.....</i>	<i>51</i>

Chapitre III. Résultats expérimentaux et discussions

<i>III.1. Introduction.....</i>	<i>53</i>
<i>III.2. Etude des paramètres d'évaporation du chaque matériau.....</i>	<i>53</i>
<i>III.2. 1. Variation de la pression en fonction du courant de chauffage.....</i>	<i>54</i>
<i>III.2. 1.1. Système Sb/Si</i>	<i>54</i>

<i>III.2. 1.2. Système Cu/Sb /Si</i>	<i>55</i>
<i>III.3. Analyse DRX, MEB ET RBS.....</i>	<i>57</i>
<i>III.3.1. Etude par la diffraction des rayons X.....</i>	<i>57</i>
<i>III.3.1.1. Etude du système Cu/Si.....</i>	<i>57</i>
<i>III.3.1.2. Etude du Système Cu/Sb/Si</i>	<i>66</i>
<i>III.3.2. La morphologie de la surface par MEB.....</i>	<i>75</i>
<i>III.3.3. Etude de la diffusion par la technique RBS.....</i>	<i>77</i>
<i>III.4. Discussions.....</i>	<i>84</i>
<i>III.5. Bibliographie.....</i>	<i>89</i>
<i>Conclusion général</i>	<i>91</i>

Introduction Générale

Introduction générale

L'industrie des semi-conducteurs a connu une évolution rapide depuis l'apparition des premiers circuits intégrés. De nombreux progrès ont été accomplis en ce qui concerne le prix du revient, les performances des dispositifs et l'intégration d'une densité de plus en plus grande d'éléments actifs dans les circuits. Ces avancées technologiques vont de paire avec une maîtrise quasi-parfaite de la qualité du matériau semi-conducteur en terme de défauts et d'impuretés chimiques. Même si les méthodes de croissance du silicium sont actuellement suffisamment bien maîtrisées, la réalisation des composants nécessite une succession de procédés mécaniques, chimiques et thermiques qui sont des sources potentielles de contaminations et risquent ainsi de dégrader les dispositifs intégrés. Les métaux de transition (Fe, Cu, Co, Ni) se classent parmi les impuretés les plus fréquemment observées en raison de leur mobilité et solubilité élevées dans le silicium. De nombreuses études ont été réalisées pour évaluer l'effet de la présence des impuretés métalliques dans les dispositifs microélectroniques. Il en ressort en particulier que la tolérance des dispositifs à une contamination métallique diminue sensiblement avec leur taille jusqu'à atteindre des valeurs aussi faible que 10^{10} at/cm² (dans le cas du fer par exemple).

Les progrès de la microélectronique ont amené les industriels à développer les premières puces utilisant le cuivre comme élément d'interconnexion électrique. Le choix du cuivre est lié à ses conductivités électrique et thermique élevées, qui permettent à terme de diminuer la dissipation thermique par effet joule. Le cuivre engendre cependant un risque supplémentaire de contamination métallique qui doit être maîtrisé. Ce constat est à l'origine d'un regain d'intérêt pour l'étude du cuivre dans le silicium et les techniques de caractérisation associées.

Le comportement du cuivre dans le silicium est complexe. Il a tendance à interagir avec les différents défauts présents dans la matrice pour former des défauts électriquement actifs. La réactivité du cuivre dans le silicium dépend de plusieurs paramètres tels que l'influence de l'état de surface et la qualité cristalline du matériau, la position du niveau de Fermi ou encore la présence de porteurs libres photos générées.

La technologie des semi-conducteurs et la conception des composants à très grande échelle d'intégration (VLSI). Fait appelle à plusieurs précautions comme dans le choix du processus de fabrication et les propriétés des matériaux élaborés.

Pour cela les chercheurs préfèrent d'utiliser le cuivre dans le schéma de métallisation que l'aluminium et ses alliages, grâce à ces caractéristiques, sa conductivité électrique ($\rho_{Cu}=1.67\mu\Omega\text{cm}$; $\rho_{Al}= 2.66\mu\Omega\text{cm}$). [1] De ce fait, ce qui conduit à des lignes d'interconnexions moins larges ; et par conséquent permet d'avoir une plus grande densité d'intégration et un coût de production moins élevé. Car le cuivre possède à un petit volume pour l'intégrer.

D'autre part, aux température de fabrication des circuit intégrés (600°C - 800°C) c'est-à-dire au delà de la température de fusion de l'aluminium, des lignes d'interconnexion apparaissent de petites fissures. Ces défauts sont les résultats d'une interdiffusion ou d'une caolescence de l'aluminium dans le silicium [2], qui génèrent des courts circuits et donc la détérioration des composants électroniques.

Par contre, aux températures de fusion ($T_{fCu}=1085^{\circ}\text{C}$; $T_{fAl}=650^{\circ}\text{C}$) qui lui confèrent une grande résistance à l'électromigration. En d'autres termes, le cuivre est plus avantageux et fournit un meilleur rendement que l'aluminium pour le même type de schéma de la métallisation. Mais le remplacement de l'aluminium par le cuivre n'a pas été facile sans relever certains défis technologique, dont :

- Sa très grandes diffusivité dans le silicium, et par conséquent la détérioration des composants électroniques même à des températures ambiantes. [3] Ceci a nécessité la séparation des régions cuivrées de celle du silicium par des barrières de diffusion de nitrure de tantale, nitrure de silicium et alliages TaSiN,...etc. Ces barrières de diffusion doivent être d'abord bien intégré au processus de fabrication et doivent aussi avoir une faible résistivité, tout en annihilant la diffusion de cuivre dans le silicium. [4]
- Le décapage de cuivre qui oblige de faire des fenêtres et des tranchés dans le diélectrique à base SiO_2 pour les remplir par la suite en cuivre, ce qui connu sous le nom du dual damascène. [5]
- D'autre part, un avantage présenté par le cuivre est son paramètre cristallin situé entre celui du silicium et de certains métaux de transition, ce qui permet de l'utiliser comme une couche tampon pour la déposition épitaxie. [6]

Dans le présent travail, nous nous intéressons à l'étude de l'interaction à l'état solide, entre un films mince de cuivre et un autre d'antimoine, déposés sur des substrats en silicium monocristallin de différentes orientations et aussi entre un film mince de cuivre et des substrats en silicium. La cinétique de formation et croissance des composés intermédiaires qui se forment à l'interface Cu/Sb/Si, Cu/Si avant, et après avoir fait subir une série de recuit à 200°C et 400°C pendant 45 minutes, dans le but d'étudier l'influence de la couche barrière d'antimoine déposée par évaporation sous vide –chauffage à effet Joule- sur le phénomène de la diffusion.

Ce mémoire comprend trois chapitres, en plus d'une introduction et d'une conclusion générale.

- Dans le premier chapitre, et après avoir exposé des notions générales telles les notions des siliciures, la diffusion, la solubilité et de réaction à l'état solide dans les système M_1/Si et $M_1/M_2/Si$, ainsi que les mécanismes de croissance des couches minces et à la fin de ce chapitre on présente les diagrammes de phases entre les systèmes binaires Cu-Si, Sb-Si et Cu-Sb.
- Le deuxième chapitre est consacré aux différentes techniques du dépôt des couches minces, telles que l'évaporation sous vide, la pulvérisation cathodique, l'ablation Laser et le procédé CVD, ainsi qu'à une partie sur les techniques du vide. A la fin de ce chapitre nous présentons un grand rappel concernant les techniques de caractérisations utilisées dans notre travail.
- Le dernier chapitre est réservé à la présentation des résultats obtenus et aux discussions sur les conditions d'élaboration de nos échantillons et les cinétiques de formation et croissances des composés à l'interface Cu/Si par la diffraction des rayons X, et à l'interface Cu/Sb/Si par la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et la Rétrodiffusion des particules alpha.

Chapitre I.

Phénomène de
diffusion et
réaction Métal-silicium.

I.1. Introduction

La technologie à base de silicium possède des problèmes associés à la stabilité et la fiabilité de l'interface métal- silicium qui permet l'interdiffusion atomique entre le métal et le silicium, même à des températures ambiantes. Cette diffusion conduit à des fissures mécaniques reliées aux pauvres liaisons interfaciales et aux contraintes développées durant la déposition du métal, et donc à la formation des nouvelles structures M_xSi_y appelés les siliciures. Pour contrôler la formation de ces siliciures, l'interdéposition d'une couche barrière est plus que nécessaire. Cette réaction entre le métal et le silicium, parfois voulue et dans d'autre cas non désirée, passe nécessairement par la compréhension des phénomènes diffusionnels qui ont lieu à l'interface et aussi que la maîtrise de la croissance des siliciures.

I.2. Réaction métal silicium

Un siliciure est le résultat de la déposition d'une couche mince métallique sur un substrat de silicium, après avoir traité le système thermiquement. La plupart des éléments du tableau périodique réagissent avec le silicium formant des composés M_xSi_y , qui sont répartis dans trois grandes classes.

- Les siliciures des métaux réfractaires se forment à hautes températures, ils sont utilisés dans la fabrication des grilles métalliques.
- Les siliciures des métaux presque nobles se forment à basses températures et servent généralement dans les contacts ohmiques et schottky.

Les siliciures des terres rares se forment à basses températures et forment une très faible barrière de Schottky avec le silicium de type n.

Les siliciures ont généralement une faible résistance électrique ($10^{-7} \Omega\text{cm}^{-2}$), [7-8] ceci est très important car la vitesse du fonctionnement d'un réseau de transistor dépend de la résistance des contacts. Ces contacts sont réalisés par des couches minces d'aluminium déposé par évaporation, mais les contacts réalisés par des siliciures tel que (PtSi, TiSi, Wsi...) ont une résistance cent fois moins élevée.

Aujourd'hui, on assiste à un développement de l'étude des siliciures de cuivre [9], qui a permis de découvrir des propriétés nouvelles ce qui pourrait permettre de réaliser de nouveaux composants intéressants.

I.3. Formation des siliciures

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

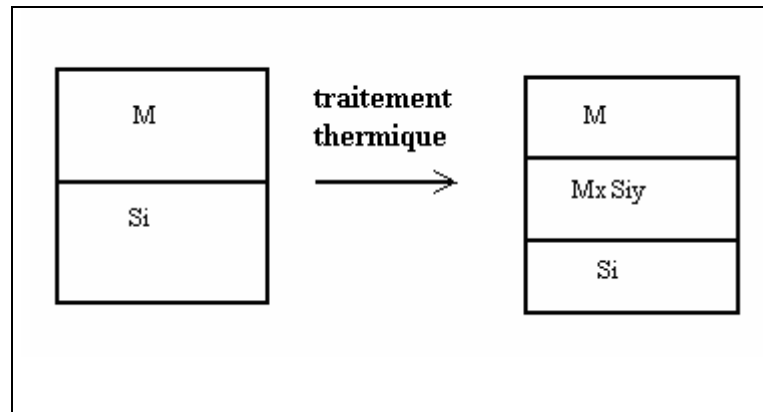


Figure.I.1. Formation des siliciures.

L'utilité des siliciures dans les schéma de métallisation dépend de la facilité avec laquelle ces derniers peuvent être formés, de leurs stabilités durant le fonctionnement du dispositif [10-11].

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

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

Les siliciures sont formés à une température relativement basse, représentant seulement 0.3 à 0.4 de la température eutectique la plus basse des systèmes binaires. [12].

A cette température, la cinétique de la croissance des phases s'effectue par plusieurs mécanismes : la diffusion, la réaction et la germination.

Le sujet qui représente une grande importance en ce qui concerne la cinétique est la formation des phases interfaciales dans les systèmes M/Si.

I.4. Cinétique de croissance des siliciures

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

Tableau I.1: Siliciures formés lors de l'interaction des différents métaux.

Métal déposé	Presque noble	Terre rare	Réfractaire
Caractéristiques			
Siliciure	Riche en métal	Monosiliciure MSi	Disiliciure MSi_2
Cinétique de formation	Parabolique	Parabolique	Linéaire
Energie de formation (eV)	1.5	1.6 à 2.5	1.7 à 3.2
Température de formation (°C)	200	350	600
Espèces diffusantes	métal	silicium	silicium

La formation des siliciures riches en métal M_2Si commence aux alentours de 200°C, cependant cette température s'avère insuffisante pour la génération de Co_2Si qui a lieu à partir de 360°C. [13-14]. La cinétique de croissance suit une loi parabolique avec une énergie d'activation comprise entre 1.6 et 2.5 eV [12], alors que la température de formation se situe à plus de 360°C, excepté pour le composé $PdSi$ qui n'apparaît qu'à des températures d'environ de 600°C. Les siliciures des métaux réfractaires sont caractérisés par une croissance linéaire aux premiers stades de la réaction. Cependant, celle-ci est sensible aux effets de la contamination, en particulier de l'oxygène qui influe sur la cinétique de croissance du film de siliciures [12]. Il existe trois mécanismes physiques différents de croissance des siliciures d'après Heurle et Gas, qui suggèrent que la cinétique de croissance est contrôlée soit par la diffusion, soit la réaction ou la nucléation [15].

I.4.1. Cinétique contrôlée par la réaction

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

$$e = D.t \quad \text{Où} \quad D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right)$$

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

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

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

Les vitesses de croissance linéaire sont typiques des processus limités par la réaction. Dans le cas des siliciures des métaux réfractaires, le silicium est généralement l'espèce diffusante la plus rapide, elle diffuse à travers le siliciure formé et la réaction aura lieu à l'une des faces de la phase en croissance [16].

I.4.2. Cinétique contrôlée par la diffusion

Si le processus de diffusion est à taux limité et contrôle la réaction, alors la cinétique correspondante sera contrôlée par la diffusion. L'épaisseur de la couche croissante variera paraboliquement avec le temps de recuit.

$$e^2 = D t^2 \quad \text{et} \quad D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right)$$

La croissance des siliciures des métaux de transition est contrôlée par la diffusion. Les énergies d'activation requises pour que ce phénomène ait lieu varient de 1.3 eV pour Pd₂Si à 1.5eV pour Ru₂Si₃, les siliciures appartenant à cette catégorie s'étalent sur une large gamme de températures inférieures aux températures eutectiques. L'interaction M/Si conduit à une diminution importante du volume qui peut être responsable des tensions apparaissant dans les siliciures. La méthode d'élaboration influe sur la variation de volume et donc les tensions observées peuvent subir une relaxation à haute température. Les coefficients de dilatation thermique sont des facteurs très importants, ils jouent un rôle déterminant dans les tensions observées, ces coefficients de dilatation thermique sont considérablement plus grands dans les siliciures que ceux des métaux. [17]

I.4.3. Cinétique contrôlée par la nucléation

La nucléation est un processus de croissance, latéral non uniforme, des siliciures, qui se produit rapidement, dans un intervalle de température très réduit, entre 10°C et 30°C [13], pour cela la nucléation présente une dépendance en température au-dessus d'une certaine valeur dite critique qui est la conséquence de la formation très rapide des siliciures. La nucléation est la formation des groupes atomiques appelés clusters qui croissent pour former des îlots, qui vont former une couche continue, c'est le cas de la nucléation des siliciures PdSi, CoSi₂ et les siliciures des terres rares [18]. Le mécanisme de la nucléation se produit à des températures critiques, c'est-à-dire il y a une dépendance en température qui est nécessaire à la formation des siliciures avec son énergie d'activation, donc elle se produit au détriment de la phase présente au préalable, elle a donc lieu à l'interface entre cette dernière et le silicium.

I.5. Diffusion et solubilité

I.5.1. Diffusion du cuivre dans le silicium

Le terme diffusion est relatif aux déplacements individuels des atomes, sous l'action de la température, à l'intérieur du réseau cristallin, qui aboutit à un transfert de matière. Les principaux mécanismes de diffusion sont la diffusion interstitielle et la diffusion substitutionnelle. Les métaux de transition 3d diffusent via le mécanisme interstitiel [31-32] au cours duquel l'impureté saute de proche en proche, de site interstitiel en site interstitiel. Ce mécanisme conduit à des coefficients de diffusion élevés. La diffusion interstitielle est souvent ralentie par des interactions de l'espèce diffusante avec les autres impuretés présentes (en particulier les dopants) conduisant ainsi à la formation des complexes plus ou moins stables et à une réduction importante du coefficient de diffusion effectif. En allant vers les éléments lourds, la fraction substitutionnelle des métaux 3d devient significative (ceci a été observé dans le cas du Mn, Co, Ni, et Zn). Le mécanisme de diffusion substitutionnel met en jeu des défauts ponctuels. Ces défauts sont soit des lacunes (sites vacants dans le réseau), soit des auto interstitiels (atomes de silicium en surnombre dans le réseau). Conformément aux mécanismes de diffusion interstitielle, les impuretés métalliques diffusent beaucoup plus vite que les impuretés dopantes tels que le Bore et le Phosphore, qui elles, diffusent par mécanisme substitutionnel. Le coefficient de diffusion du Cu dans le silicium de type-p fortement dopé au bore ($5 \cdot 10^{20}$ at/cm³), a été mesuré, à des températures comprises entre 400°C et 680°C, par Hall et Racette en 1964 [30]. Une énergie d'activation de 0,43 eV a été

obtenue. Sa faible valeur leur a permis de conclure qu'elle est caractéristique d'une diffusion interstitielle du Cu. Pendant plus de 25 ans, la diffusion du cuivre, décrite par l'enthalpie de migration de 0,43 eV, a été couramment utilisée pour des besoins de modélisation concernant la diffusion du cuivre dans le silicium.

Le tableau ci-dessous contient quelques valeurs des coefficients de diffusion du cuivre dans le silicium à différentes températures [20].

Tableau I.2 : valeurs des coefficients de diffusion du cuivre dans le silicium à différentes températures [20].

T (°C)	25	300	400	500	600	700
D (m ² /s)	5,49.10 ⁻¹⁰	0,77.10 ⁻⁶	2,8.10 ⁻⁶	0.75.10 ⁻⁵	0,154.10 ⁻⁴	0,27.10 ⁻⁴

I.5.2. Mécanisme de la diffusion

Les défauts ponctuels sont des facteurs qui influent sur le phénomène de la diffusion, car le déplacement se fait par une succession de sauts élémentaires, d'une position à une autre. On cite les différents types de mécanismes de la diffusion.

I.5.2.1. Echange interatomique

Cet échange s'effectue entre les atomes du réseau cristallin, pour qu'ils restent dans leurs sites. On peut concevoir un mécanisme d'échange dit simple, si l'échange s'effectue entre deux atomes. L'échange simple est très improbable vu la force de répulsion des atomes à courte distance, qui interdit la position intermédiaire où les deux atomes sont à mi-chemin. Et dans l'autre échange, les forces de répulsion jouent le rôle actif. Chaque atome poussant son voisin au cours d'une sorte de permutation circulaire, cela exige le jeu de plusieurs sauts atomiques coordonnés, ce qui le rend aussi peu probable [19-21].

I.5.2. 2. Mécanisme due aux défauts ponctuels

Les défauts ponctuels sont des exigences aux mécanismes de diffusion :

- **mécanisme lacunaire** : s'il y a existence d'une lacune entre les sites atomiques d'un réseau cristallin, l'un des atomes de ce réseau va sauter et occuper cette lacune faisant

apparaître une lacune au site qu'il vient de quitter. C'est-à-dire il y a une conservation du nombre de lacune. [19-21]

- **mécanisme interstitiel** : ce mécanisme s'effectue si un atome interstitiel sautant de ce site interstitiel est un défaut ponctuel dont les sauts successifs ne sont pas corrélés. [21]

L'ensemble des figures ci-dessous représente les différents mécanismes de la diffusion.

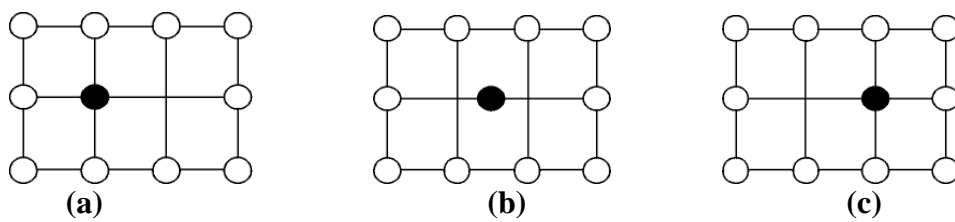


Figure I.2.a. Mécanisme lacunaire selon la configuration (a) (b) (c).

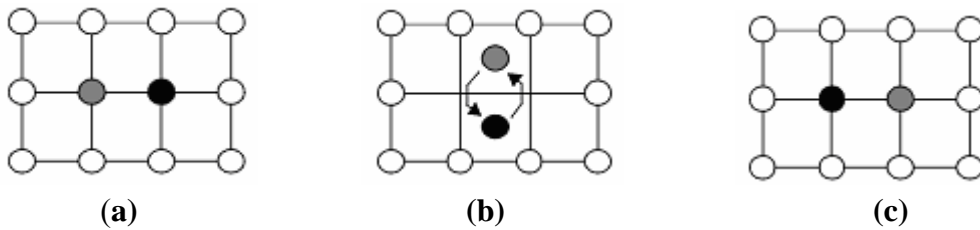


Figure I.2.b. Mécanisme d'interchange atomique direct selon la configuration (a) (b) (c).

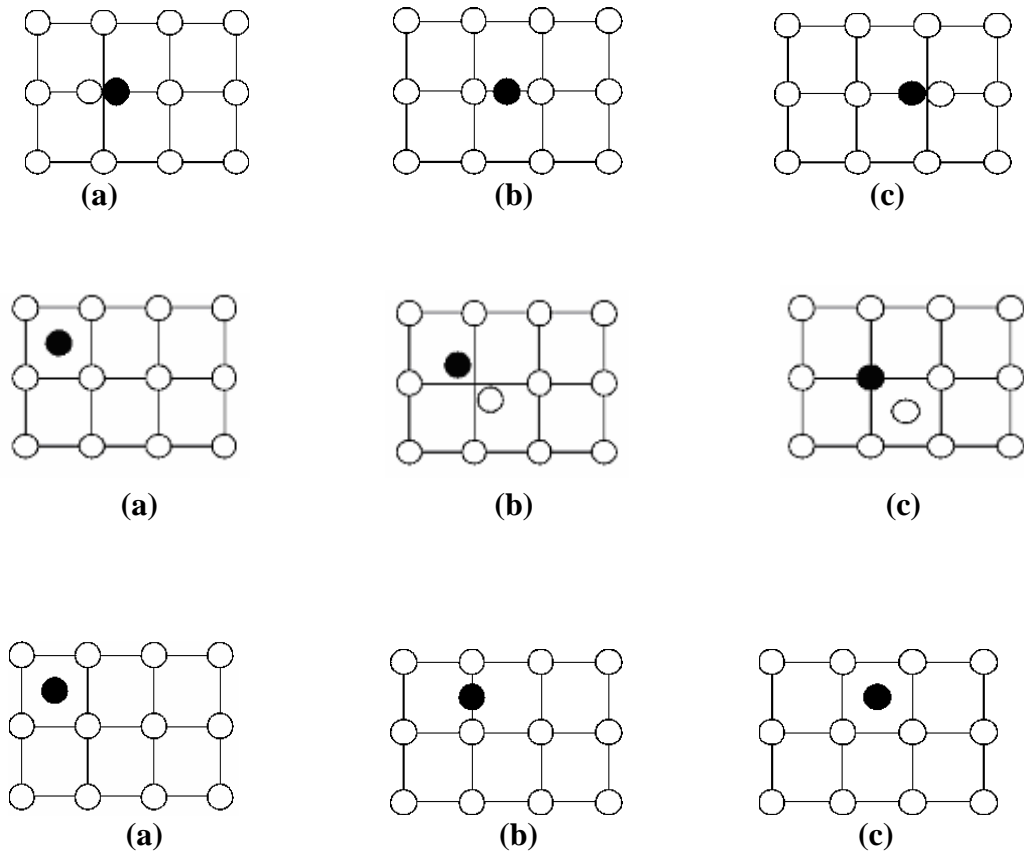


Figure I.3. Différents exemples du mécanisme interstitiel selon la configuration (a) (b) (c)

I.5.3. Solubilité du cuivre dans le silicium

La solubilité des métaux de transition dans le silicium est définie comme étant la concentration du métal dissous en équilibre avec du siliciure du métal. La composition du siliciure des métaux de transition est de type MSi_2 ($M = Ti, Fe, \dots Ni$) à l'exception du cuivre qui est sous la forme Cu_3Si . La solubilité du cuivre dans le silicium a été étudiée par Hall et Racette en 1964 [30]. Ils ont mesuré la concentration du cuivre radioactif par un radio traceur. D'après leurs résultats, la concentration à l'équilibre C_0 du cuivre dans le silicium intrinsèque à des températures comprises entre $400^\circ C$ et $854^\circ C$, en présence du siliciure, peut être décrite par l'expression suivante :

$$C_0 = 5.10^{22} \cdot \exp(2.4 - (1.49/KT)) \quad (cm^{-3})$$

Où k est la constante de Boltzmann et T la température absolue. Notons que la solubilité du cuivre, extrapolée à la température ambiante, est de moins d'un atome par cm^3 . Weber [31] a confirmé ces résultats dans la gamme de température comprise entre $500^\circ C$ et $1300^\circ C$. Il a montré que le cuivre présente la solubilité la plus élevée parmi tous les métaux de transition,

dans le silicium (Figure I.4.). En outre, il a développé un modèle décrivant quantitativement la solubilité des métaux de transition dans le silicium, en prenant en considération les différentes phases formées avant et après la température de l'eutectique du système binaire considéré. Il a conclu que la solubilité des métaux de transition pourrait être classée en deux groupes distincts selon l'énergie de formation du métal, $\Delta H_{\text{métal}}^{\text{s}}$. Le premier groupe inclut le Cr, Mn, Fe et le Co avec une énergie de formation égale à $\Delta H_{\text{métal}}^{\text{s}} = 2,1 \text{ eV}$; le second groupe inclut le Ni et le Cu avec $\Delta H_{\text{métal}}^{\text{s}} = 1,5 \text{ eV}$.

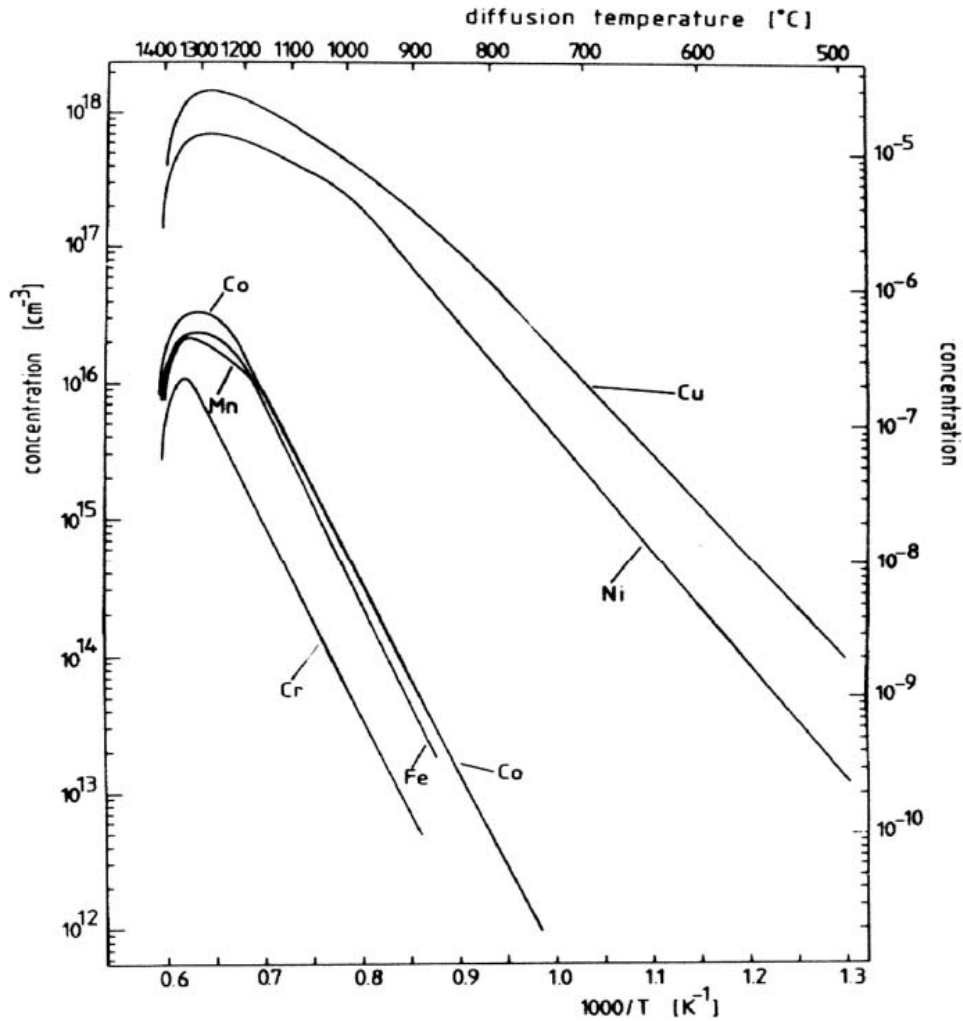


Figure I.4. Solubilité limite des métaux de transition 3d donnée par Weber [31].

Ils sont basés sur des mesures de la résistivité et sur la dépendance du niveau de Fermi de la solubilité à l'équilibre. Hall et Racette [30] ont montré que, dans la gamme de température étudiée, la majorité des atomes du Cu sont chargés positivement. La grande mobilité de ces atomes leur a permis de déduire qu'il s'agit d'atomes de Cu en sites interstitiels. A haute température, tous les atomes sont en sites interstitiels. La fraction du cuivre substitutionnel Cu_s ne devient importante, que pour des matériaux très fortement dopés ($>10^{19} \text{ at/cm}^3$) de type n. En raison de la diminution de la solubilité en fonction de la

température, le cuivre interstitiel se place, à température ambiante, dans une situation hors équilibre caractérisée par un degré de sursaturation élevé. Pour atteindre l'état d'équilibre, il aura tendance, soit à précipiter ou à former des complexes stables en volume, soit à diffuser vers la surface. Et à des températures élevées, le cuivre possède une solubilité limitée. Le tableau ci-dessous contient des valeurs de la solubilité du cuivre dans le silicium monocristallin [20].

Tableau I.3 : valeurs de la solubilité dans le silicium monocristallin [20].

T (°C)	400	500	600	700
Solubilité (at/cm ³)	$13 \cdot 10^{12}$	$4 \cdot 10^{13}$	$6 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^{15}$

I.6. Classification des systèmes M₁/M₂/Si

L'intégration, à très grande échelle (VLSI), des siliciures dans le schéma de la métallisation, la microélectronique et les processus de conception des composants électroniques fait appels à plusieurs efforts pour améliorer les propriétés électriques, optiques et mécaniques des composants électroniques. Pour cela les chercheurs vont rajouter un autre élément M₂ qui va servir :

- Soit comme additif à faibles concentrations pour améliorer les propriétés désirées.
- Soit comme une couche intermédiaire réduisant le désaccord de maille entre M₁ et Si.
- Soit comme une couche tampon pour une meilleure adhérence entre M₁ et Si.
- Soit comme couche barrière pour limiter l'interdiffusion entre M₁ et Si.

I.6.1. Barrière de diffusion

Les barrières de diffusion, introduites en technologie de la microélectronique, sont constituées de couches minces d'un matériau réfractaire, ou un matériau peu miscible dans le Silicium, entre le silicium et les interconnexions, empêchant toute diffusion du cuivre vers les zones actives du dispositif. L'épaisseur de ces couches ne doit pas dépasser quelques dizaines de nanomètres afin de garder les avantages potentiels de la nouvelle technologie. Ces couches doivent être totalement intégrées dans la fabrication du composant, il faut qu'elles maintiennent donc leurs caractéristiques tout au long du procédé de fabrication et du fonctionnement du circuit. Une barrière de diffusion efficace devrait, en principe, résister aux

différents traitements thermiques (aux alentours de 500°C selon l'associé à la fabrication du composant technologie employée).

Les nombreuses études réalisées sur les barrières de diffusion ont porté sur la nature chimique du matériau réfractaire approprié (W, Ta-Si, Ta-N, Ta-Si-N, Ti-N, ...), sur l'épaisseur de la couche minimum, sur la morphologie et enfin sur l'imperméabilité de ces métaux réfractaires face à la diffusion du cuivre au cours des procédés de fabrication. En effet, les barrières de diffusion subissent différents traitements thermiques et chimiques qui peuvent modifier leur structure microscopique et donc dégrader leur imperméabilité au cuivre. Cependant, pour côtoyer les progrès de la nouvelle technologie (miniaturisation), une minimisation de l'épaisseur des barrières sera nécessaire. Ce constat nécessite donc une bonne maîtrise des propriétés physiques du cuivre [24].

Actuellement, un intérêt considérable est porté sur le cuivre pour la métallisation des circuits à très grande échelle d'intégration (VLSI), à cause de sa très faible résistivité électrique, sa résistance supérieure à l'electromigration et à la formation des lacunes par rapport à l'aluminium et ses alliages [22-23]. Malheureusement, l'un des inconvénients majeurs du cuivre sa très grande diffusivité dans le silicium avec lequel il réagit aux températures avoisinant 200°C [13]. La présence du cuivre dans le silicium crée des niveaux de pièges dans la bande interdite de celui ci, qui conduisent à la détérioration des dispositifs fonctionnant même à des basses températures[25 -26]. La déposition d'une couche barrière de diffusion entre la métallisation du cuivre sur le substrat de silicium est plus que nécessaire pour l'élimination de ces problèmes [27-28].

I.6.2. Barrière de diffusion requise

Une couche barrière X déposée comme couche sandwich entre les deux couches A et B [29] :

- Doit constituer une barrière cinétique au trafic de A et B à travers elle, c'est-à-dire la diffusivité de A et de B devrait être petite.
- Soit thermodynamiquement stable aux hautes températures, en d'autres termes, des composés AX et BX ne doivent pas être formés, c'est-à-dire la solubilité de X dans A et B doit être faible.
- Possède une faible résistance de contact et possède grande conductivité thermique et électrique.
- Doit bien adhérer sur les substrats avec des basses contraintes et doit être compatible avec d'autres processus.

Certaines de ces conditions sont difficiles à réaliser de sorte qu'il est nécessaire de faire des arrangements, surtout en ce qui concerne le 3^{ème} point, il est essentiel de maintenir la basse résistance dans la structure de contact [29].

I.7. Thermodynamique et diagrammes de phase des systèmes M_1/Si , M_2/Si , $M_1/ M_2/Si$

I.7.1. Le système binaire Cu-Si

Le diagramme de phase correspondant est assez complexe, il présente la formation possible de trois phases stables riches en cuivre [33] : $Cu_3 Si$, $Cu_4 Si$ et $Cu_5 Si$ (Figure I.5).

On note l'absence de siliciures riche en silicium et de monosiliciure.

Les phases en équilibre sont :

- 1- la phase liquide L.
- 2- solution solide finale Si (silicium en volume).
- 3- La solution solide finale Cu avec un maximum de solubilité de 11.25 % et Si à la température de 842 °C.
- 4- Les phases intermédiaires allotropiques $Cu_3 Si$ type η , $\acute{\eta}$ et $\grave{\eta}$:
 - la phase η à haute température est de structure rhomboédrique avec un point de fusion à 859 °C.
 - la phase rhomboédrique $\acute{\eta}$ est stable dans [467-620 °C].
 - la phase $\grave{\eta}$ orthorhombique est stable en dessous de 570 °C.
- 5- la phase cubique intermédiaire $Cu_{15}Si_4$ type ϵ qui se décompose à 800 °C.
- 6- la phase tétragonale δ qui est stable dans l'intervalle de température [710-824 °C].
- 7- la phase cubique intermédiaire Cu_4Si type γ qui se décompose à 729 °C.
- 8- la phase intermédiaire β de structure FCC qui est stable dans l'intervalle [785-852 °C].
- 9- la phase intermédiaire Cu_5Si type χ de structure hexagonale compact qui est stable dans l'intervalle [552-842 °C].

D'un point de vue thermodynamique, la phase Cu_3Si possède la plus basse énergie de formation effective [33], en effet, il est rapporté que ce composé, le plus riche en silicium, constitue la première phase pouvant se former à l'interface Cu/Si.

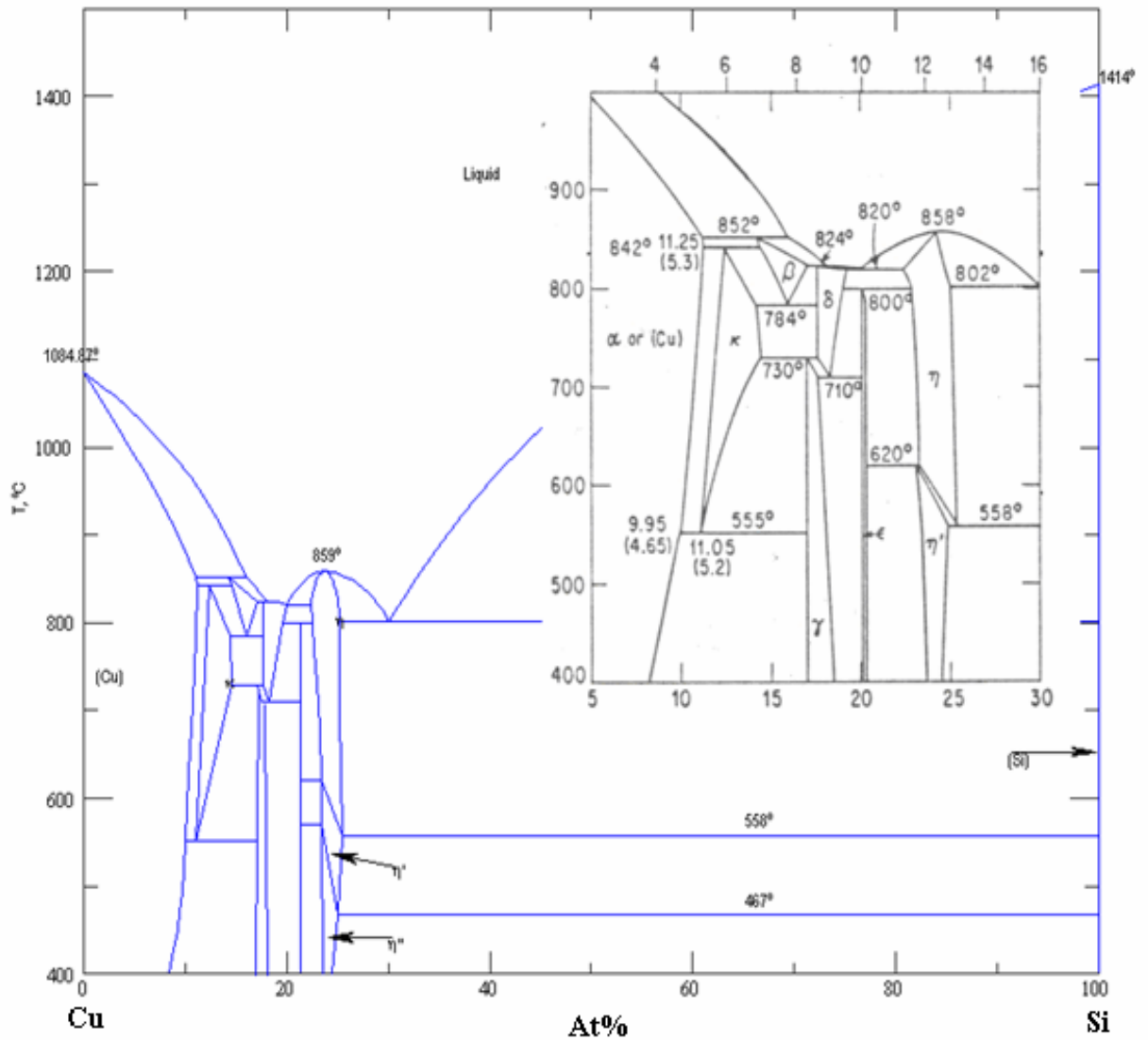


Figure I.5. Diagramme de phase du système binaire Cu-Si [37].

I.7.2. Le système binaire Cu-Sb

Le diagramme de phase du système binaire Cu-Sb [34] est assez complexe avec la formation possible de deux phases stables riches en cuivre : Cu_2Sb et Cu_3Sb (figure I.6).

La solubilité du cuivre dans l'antimoine paraît négligeable ($< 0,2\%$) à la température 526°C et à température ambiante [35].

-Les phases intermédiaires allotropiques de type β , η , ζ et ϵ .

-Deux phases stables à température ambiante (Cu_3Sb) et θ (Cu_2Sb).

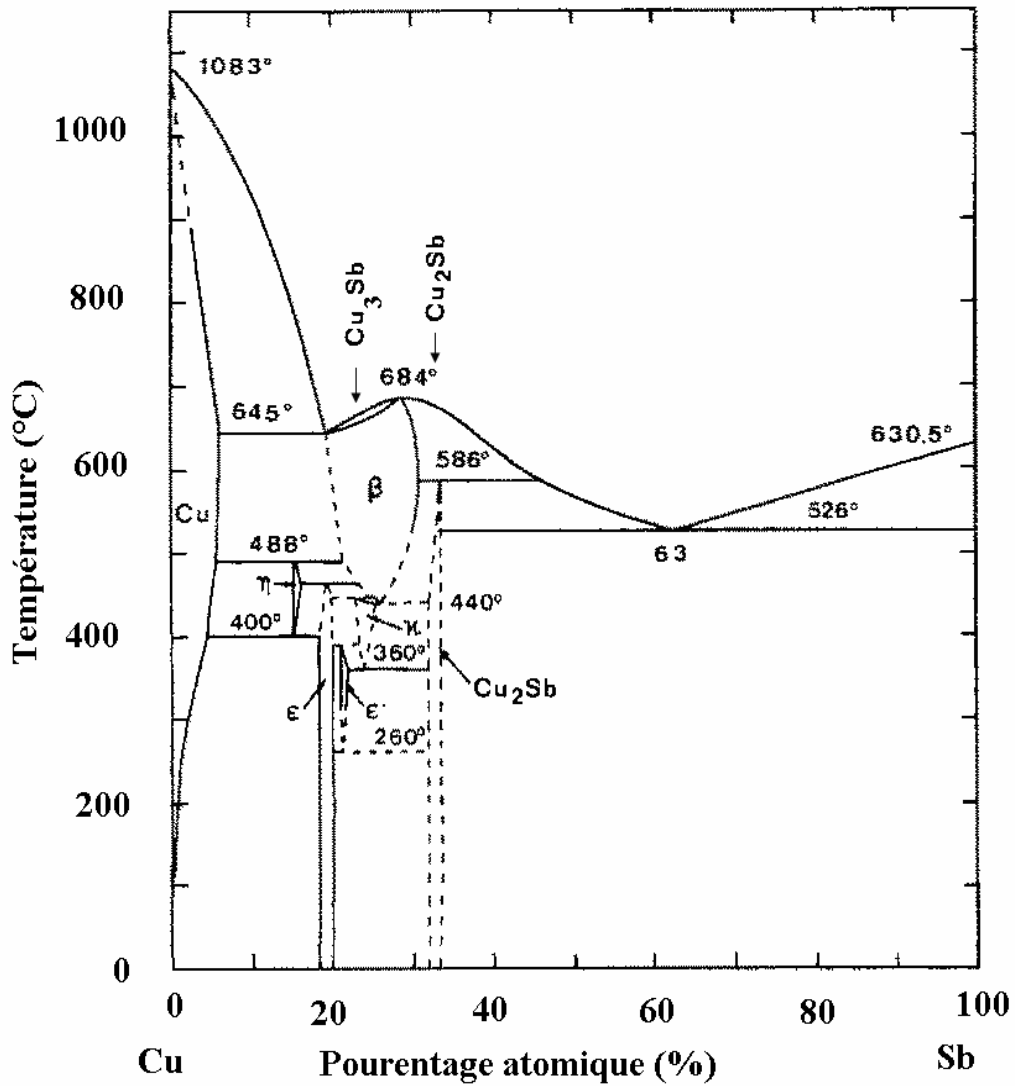


Figure.I.6. Diagramme de phase du système binaire Cu/Sb [38].

I.7.3. Le système binaire Sb-Si

La détermination du paramètre du réseau utilisant des alliages avec 40,50 et 80wt. % Si, montre que le Si est insoluble dans Sb solide, la solubilité du Sb dans le Si est estimée inférieures à 0,5at% [36].

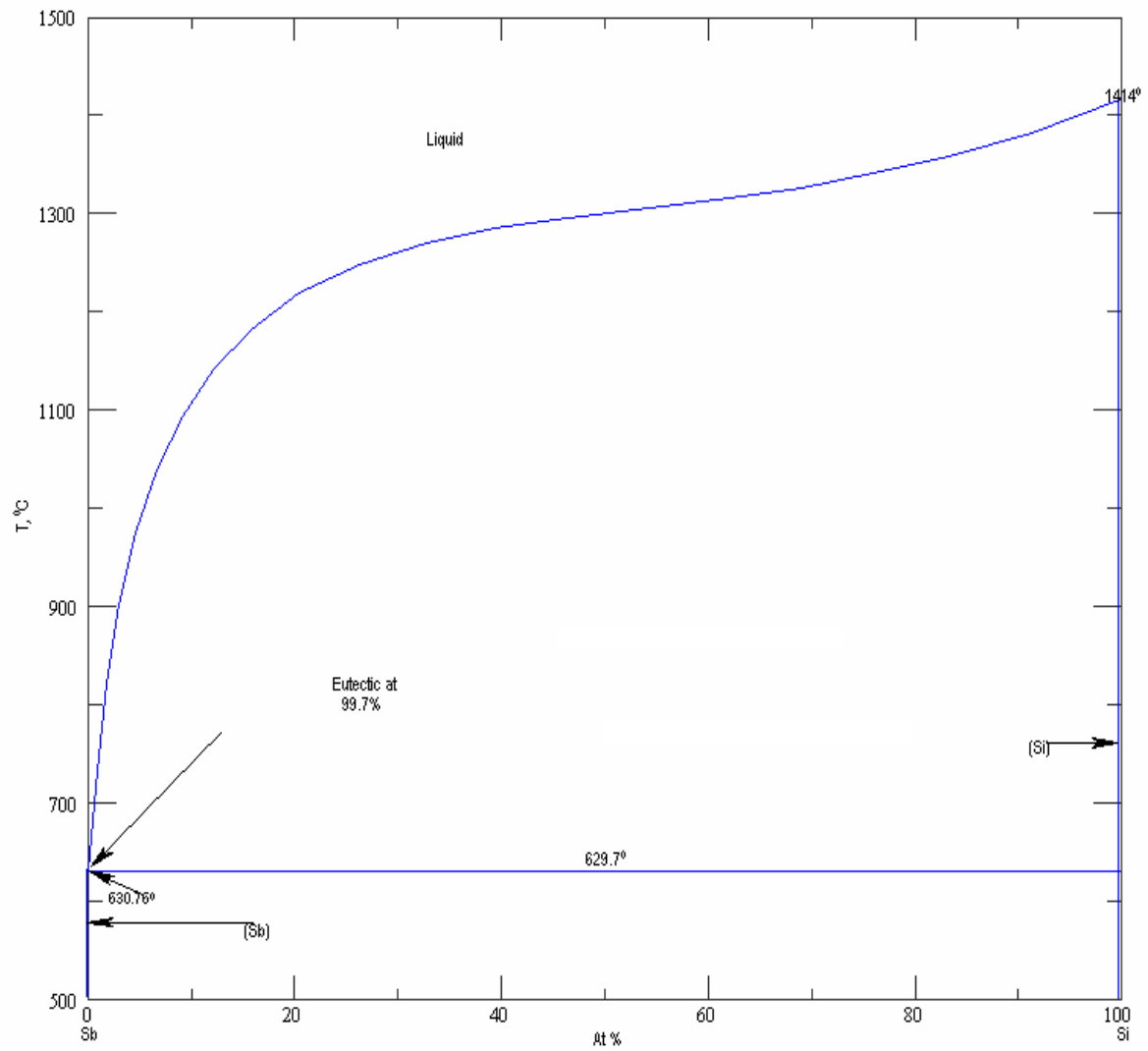


Figure I.7. Diagramme de phase du système binaire Sb/Si [39].

I.8. Bibliographies

- [1] J. Li, T.E. Seidel and J.w. Mayer, *materials research society bulletin* (MRS) XIX (8), p 15, (1994).
- [2] S. P. Murarka, *siliocides for VLSI applications*, Ed by Academic press-London, chap 1(1983).
- [3] S. Corn, J. Facouer and A.Gzanderna, *J.Vac, Scie.Technol.A6*, p1012 (1988).
- [4] S, Q.Wang, *Material Research Society Bulletin* XIX (8).p30. (1994).
- [5] V.H. Ngryen, H.V. Kranen Burg and P.h. Woerlee, *IWOMS'99*, Hanoi, November 2-4 (1999).
- [6] Ching An Chang, *surface science* 256, p123-128. (1991).
- [7] E. Rosencher, *Electronic Letters* 20mp 762m (1984).
- [8] R. Miranda, J. Alvares, Al.Vazquez de Parga, *la recherche* 27226. p42-47. (1995).
- [9] J.S.Reid, R.Lui, P.M.Smith, R.P. Ruiz, *Thin solid Films*. 262 .p 218. (1995).
- [10] H. Jiang, H.J.Wlatlaw, M.Ostling, F.M.D'heule, C.S. Pettrson, *J.Appl.phys* 65, p567, (1989).
- [11] S.P.Murarka, *Mater letters* 1, p 26. (1982).
- [12] K.N.Tu, J.W.Mayer, *Thin film interdiffision and reaction*, Ed Wiley-Interscience, NewYork, chap10, p359, (1978).
- [13] M.A.Nicolet, S.S. Lau, *VLSI Electronic Microstructure science*, Ed G.Einspiench. B.Larraee, Academic Press New York, p330. (1983).
- [14] G.Ottaviani, *sciences technology* 16 p1112. (1979).
- [15] F.M. D'Henrle, P. Gas, *J. Materials Research* (1), p205. (1986).
- [16] R.Buiz, G.w.Rubloff, *Phy Rev B* 15 p115. (1984).
- [17] N. Benouattas, *thèse de magister*, univ de constantine. (1993).
- [18] A .Richard, I Richard. *Évaporation sous vide*, ed INFINE.Paris. (2000).
- [19] A. Merabet, *thèse de magister*, univ de Sétif. (1988).
- [20] R.Hall, J.N.Racette, *diffusivité e t solubilité. J. of Applied physics* 15, p379, (1964).
- [21] P. G. Shewmon, *Diffusion in Solids*, (J. Williams Book Company, Jenks OK,

- (1983), p. 2.
- [22] K. Holloway, P.M. Fryer, Cabral, J.M.E.Harper, *J.Appl.Phys.*71, p.5433. (1992) .
- [23] T.S.Chang, W.C.Wauy, *J.Appl.Phys.*75, p7847. (1994).
- [24] A. A. Istratov, C. Flink, E. R. Weber, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 222 (2000) 261
- [25] A.Broniatouski, *Phy.Rev. Lett*62.pà 3074, (1989).
- [26] H.Onot, T.Nakans, T.Ohta, *Jpn. J.Appl. Phys.*34.p.1827. (1995).
- [27] J.A.Nicolet, *Thin solid films.*52, p.415 (1978).
- [28] C.A.Chang, CK. Hu, *Appl.Phys.Lett* 57.p.617 (1990).
- [29] W. Bucket, *J. Vac. Sci. Techno.* 6. 606 (1969).
- [30] R. H. Hall, J. H. Racette, *J. Appl. Phys*, 35 (1964) 379.
- [31] E. R. Weber, *Appl. Phys. A*, 30 (1983) 1.
- [32] D. Gilles, W. Bergholz, W. Schröter, *J. Appl. Phys.* 59 (1986) 3590.
- [33] R. Sinclair, “*Properties of metal silicides*”, Ed. By K. Maex et M. V Rossen, INSPEC Publication- Lenven Belgium (1995), chap.3.
- [34] E. V. Howells and W. Morris-Jones, *Phil. Mag.*, 9, 1930, 993-1014.
- [35] T. Murakami and N. Shibata, *Science Repts. Tôhoku Imp. Univ.*, 25, 1936, 527- 568.
- [36] Jette and E .B.Gbert, *J. Phys. Chem*, I, 1933, 753-755.
- [37] R. W. Olesinski and G. J. Abbaschian, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 7 (2) 170-178; 193-196 (1986).
- [38] E. Laine, I.Lhteenmaki and I Lehtoranta. *Journal of materials science* 13 (1978), 108-112.
- [39] R. W. Olesinski and G. J. Abbaschian, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 6 (5) 445-448; 501-502 (1985).

Chapitre III.

Les méthodes de dépôt,

les techniques du vide et Les techniques de caractérisations

II.1. Méthodes de dépôt des couches minces

On distingue deux méthodes de déposition des couches minces à partir de la phase vapeur : le dépôt de vapeur par voie physique qui porte l'abréviation PVD et le dépôt de vapeur par voie chimique qui porte l'abréviation CVD.

Dans les procédés PVD on utilise l'évaporation, la sublimation ou la pulvérisation par bombardement ionique, ces techniques s'effectuent dans une chambre, sous vide. On transforme la matière à déposer en phase vapeur, ces vapeurs sont ensuite condensées sur les surfaces. Dans les procédés CVD, on utilise une ou plusieurs vapeurs qui réagissent entre elles sur une surface pour former un composé défini.

II.1.1. Dépôt par évaporation

Les films métalliques dans cette déposition par évaporation sont assurés par la condensation de la vapeur métallique sur un substrat, tous les types des métaux sont évaporés, quand ils sont chauffés à des températures suffisamment hautes, le chauffage dans cette méthode s'effectue par plusieurs méthodes.

- chauffage résistif : évaporation par effet Joule.
- chauffage par faisceau d'électron : bombardement électronique.
- chauffage par faisceau laser : ce qu'on appelle évaporation par ablation laser.

II.1.1.1. Évaporation par effet Joule

Ce type d'évaporation consiste à déposer le matériau désiré par évaporation par un filament, nacelle ou creuset, généralement fabriqué à base de métaux réfractaires (tungstène, tantale, molybdène, ou en alumine) dans une chambre sous vide de l'ordre 10^{-6} à 10^{-7} torr [1,2]. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat mais aussi du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. Elle varie classiquement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute. Parmi les inconvénients de cette technique, on cite :

- La difficulté d'atteindre de très hautes températures d'évaporation pour le dépôt des métaux réfractaires.
- Les contaminations dues aux chauffages des nacelles et des creusets.

II.1.1.2. Évaporation par bombardement électronique

Cette technique consiste à porter un filament généralement en tungstène ou tantale, à une haute tension négative pour l'accélération des électrons, et les focaliser par voie électromagnétique ou électrostatique vers la cible à évaporer. Ainsi l'énergie cinétique des

électrons est convertie en énergie thermique pour évaporer le matériau [1,2]. Cette méthode est très utilisée pour les dépôts des métaux de transition et spécialement les métaux réfractaires parce qu'elle utilise une grande puissance de chauffage avec une très haute efficacité de contrôle et un bon contrôle de vitesse [6]. Les inconvénients de cette technique peuvent se résumer comme suit :

- L'impossibilité de travailler à haute pression.
- La difficulté d'évaporer des matériaux composés tels que les oxydes et les nitrures.

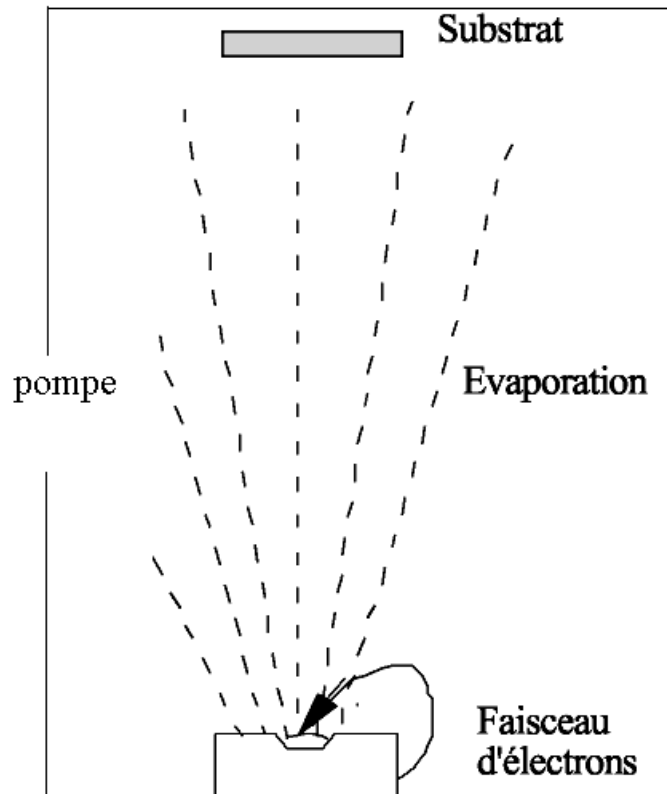


Figure II.1. Schéma de principe d'un système de chauffage par un faisceau d'électrons. [2]

II.1.1.3.Évaporation par un faisceau Laser

Le principe de cette technique consiste à irradier la surface du matériau à évaporer, qui est placé dans un creuset, par un faisceau laser, la vapeur du matériau condense sur le substrat; l'élévation de la température très rapide d'une zone de très petite surface du matériau que l'on désire évaporer donne une évaporation instantanée, et donc une reproduction de la stoechiométrie du matériau de source dans le flux de vapeur et en général dans la couche déposée [1]. Cette technique donne de bons résultats pour les dépôts des supraconducteurs, alliages ferroélectriques et les mélanges des matériaux composés. Elle permet de donner une stoechiométrie des couches déposées celle des matériaux massifs [1,2]. L'évaporation par un faisceau laser nécessite de mettre la source du laser à l'extérieur de la chambre à vide et de

transmettre le faisceau laser au travers une fenêtre (hublot) transparente et la longueur d'onde du laser utilisé doit être compatible avec la bande d'absorption du matériau à évaporer [2].

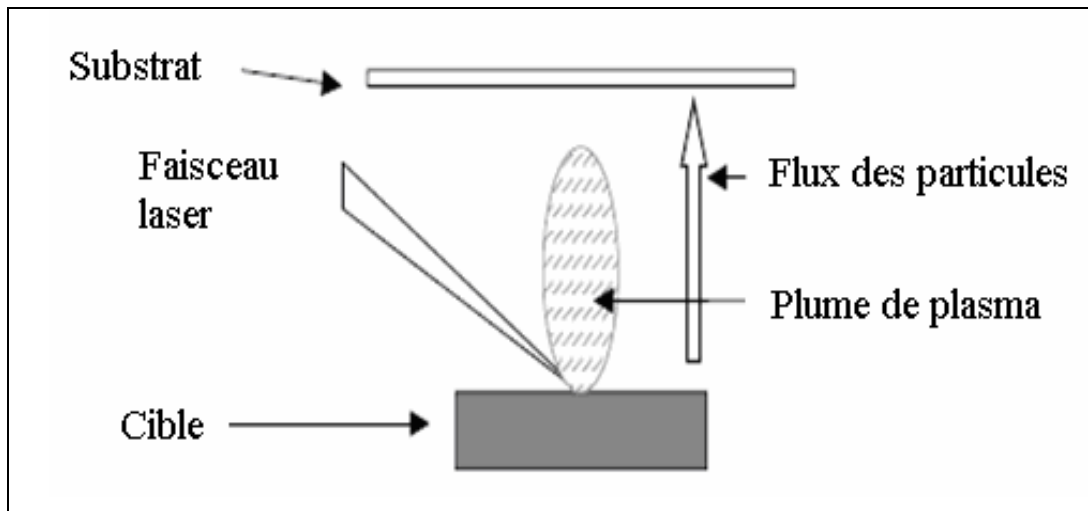


Figure II.2. Schéma conventionnel de l'ablation laser [2].

II.1.2. Dépôt par pulvérisation cathodique

La pulvérisation est un processus qui peut se définir comme étant l'éjection des atomes superficiels d'un matériau à déposer par des atomes ionisés d'un gaz, en général inerte, et le transfert de ces atomes éjectés sur un substrat que l'on désire recouvrir d'une couche mince [4]. Ce processus s'effectue dans une chambre sous vide ; après pompage dans l'enceinte jusqu'à 10^{-4} - 10^{-7} torr [2], on introduit un gaz généralement de l'argon, à la pression 10^{-3} à 10^{-1} torr [4]. Le plasma est créé par l'application d'une tension électrique sur la cible, variant entre 500 et 5000 volts [2]. Ce plasma apparaît sous forme d'un nuage lumineux localisé entre les deux électrodes (cible et substrat). Au même instant, un courant électrique s'établit entre l'anode et la cathode. Les électrons sont attirés par l'anode (substrat), et les ions positifs sont attirés par la cathode (cible) [4].

Les atomes superficiels de la cible sont expulsés de celle-ci sous l'effet de l'impact des ions positifs contenus dans le gaz lumineux, et sont ensuite déposés sur le substrat. Ce dernier se recouvre progressivement d'une couche du même matériau que celui de la cible ; on distingue différents types de pulvérisation dont la diode DC, la radio fréquence et à magnétron...etc.

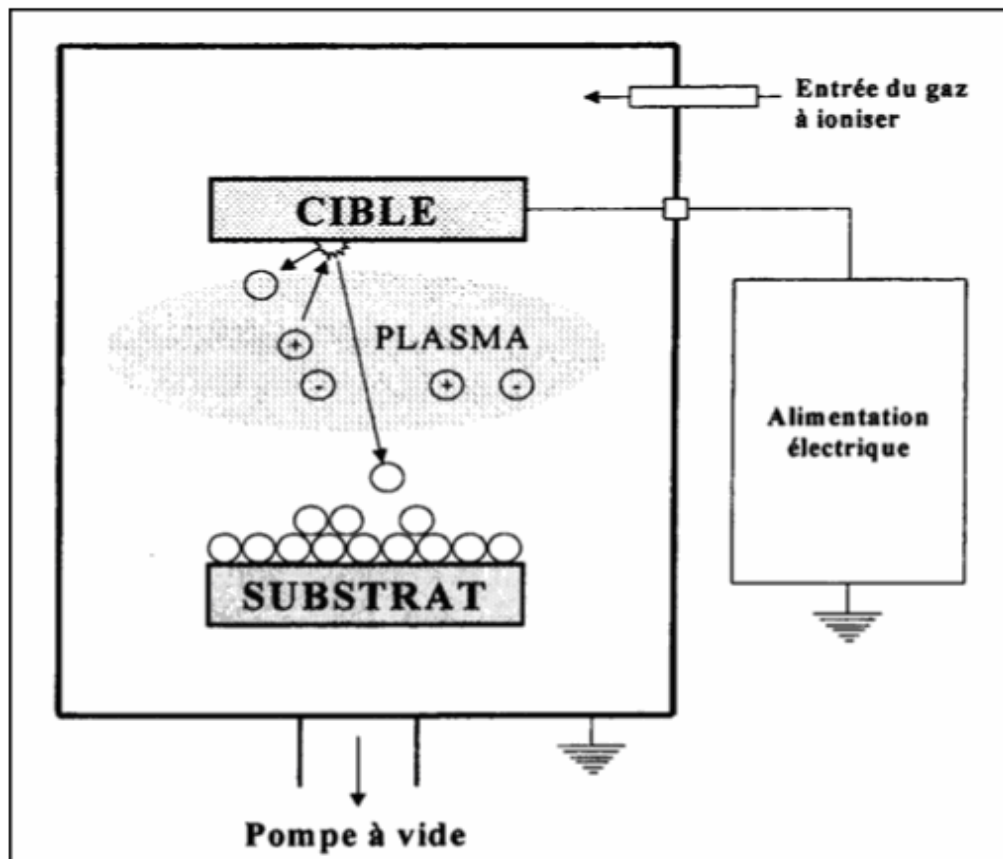


Figure II.3 : principe de la pulvérisation [2]

II.1.2.1. Pulvérisation DC (direct curent)

La technique DC consiste en l'application d'une tension continue de l'ordre de 3 à 5 KeV, généralement cette technique est utilisée pour les dépôts des couches minces conductrices ou semi-conductrices. Au court du dépôt, la cible est chargée positivement sous l'impact des ions positifs, si cette cible est isolante, la charge positive qui y apparaît ne peut s'écouler. Par conséquent, le plasma s'éteint et le dépôt ne peut plus se produire, ce qui explique la restriction de l'utilisation de la pulvérisation DC aux dépôts des conducteurs ou semi-conducteurs [4,5].

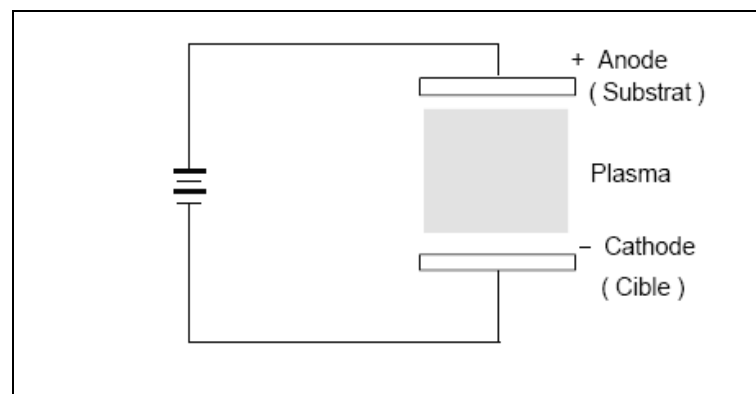


Figure II.4. Le système de pulvérisation DC. [2]

II.1.2.2. Pulvérisation RF (radio fréquence)

La technique RF est utilisée pour de la déposition des conducteurs et les dépôt des couches minces isolantes, c'est-à-dire le problème rencontré dans le cas d'une cible isolantes en pulvérisation DC peut être évité, puisque la tension appliqué aux bornes des électrodes est un signal alternative, le plasma contenant autant d' ions que d' électrons, la polarisation alternative de la cible fait que pendant l'alternance négative, la cathode attire les ions qui la pulvérisent, en la chargeant positivement. Pendant l'alternance positive, elle attire les électrons qui la déchargent. [2,5]

II.1.2.3. Pulvérisation à magnétron

Cette technique consiste à utiliser un aimant permanent sous la cible, ce dernier permet d'obtenir un bon confinement du plasma. Le champ magnétique constitue un piège à électron tel que leurs courants électroniques **EXB** se referment sur eux mêmes. Les électrons se déplacent suivant une trajectoire cycloïdale dans une direction qui est à la fois perpendiculaire au champ électrique et au champ magnétique. Par conséquent, ils acquièrent une énergie plus grande et surtout ils parcourent des distances beaucoup plus grandes que dans la technique DC. Les collisions ionisantes sont donc plus nombreuses et par conséquent, les densités de courant ionique sur la cible sont plus importantes. Le plasma intense ainsi créé permet des vitesses de pulvérisation élevées à des pressions assez basses. Cette technique de pulvérisation peut être en mode RF ou DC. [2,4]

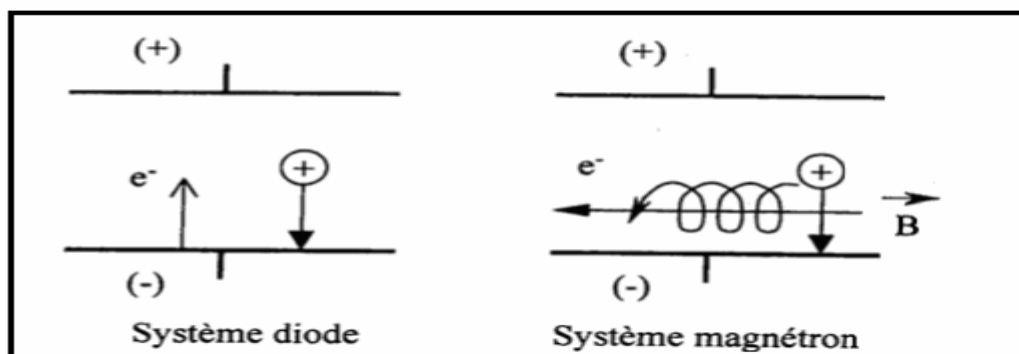


Figure II.5. Trajectoire électronique dans système DC et magnétron. [2]

- Les avantages de la pulvérisation sont.
 - Le dépôt de n'importe quel film (simple, composé, réfractaire) est rendu possible sur n'importe quel substrat (isolant, semi-conducteur).
 - La composition d'une couche mince déposée par pulvérisation tend à être la même que celle de la cible

- Cette technique permet d'obtenir des couches stoechiométriques et reproductibles.
- Cette technique élimine les interférences de la couche d'oxyde natif à l'interface.
- Les atomes pulvérisés sont éjectés de la surface cible avec des énergies cinétiques considérables, 5 à 100 fois supérieures à celles des atomes obtenus en évaporation ; ceci est un facteur très important pour l'amélioration de la structure des films et de leur adhésion au substrat [3].

II.1.3. Dépôt de vapeur par voie chimique CVD

Le dépôt de vapeur par voie chimique est une technique de synthèse de matériau sur une surface à partir des constituants qui sont amenés par la phase gazeuse et une réaction chimique [3], on peut déposer à l'aide de cette technique des métaux, alliages, siliciures...et l'épaisseur des films obtenus par CVD peut aller de fractions de micron à plus d'un centimètre. Les dépôts obtenus adhèrent bien sur les substrats avec une bonne homogénéité en épaisseur. [2]

Les dépôts par la technique CVD sont utilisés dans l'industrie des semi-conducteurs comme la croissance des couches épitaxiales dopées de silicium sur des substrats monocristallin, la fabrication des diodes luminescentes et pour la fabrication des pièces massives telles que des creusets et des tubes en tungstène ; il existe plusieurs types de CVD, comme la CVD assistée par laser, la CVD thermique et la CVD assistée par plasma (PCVD) [2,4].

II.2. Techniques du vide

II.2.1. Introduction

La pression d'un gaz dans une enceinte est une grandeur macroscopique qui mesure la force moyenne exercée sur les parois par les chocs dus aux mouvements désordonnés des molécules, elle est d'autant plus élevée que ces chocs sont plus nombreux et plus intenses.

En effet, ce qui est le plus important c'est la diminution du nombre des particules gazeuses qui peuvent entrer en collision entre elles et avec une surface, pour minimiser les phénomènes de l'adsorption, l'oxydation et la corrosion pour obtenir des surfaces propres et une grande adhérence des couches.

II.2.2. Notion de libre parcours moyen

La pression est due à l'action des chocs exercés par les molécules sur les parois d'une enceinte, ces chocs sont élastiques, pour cela le libre parcours moyen est la distance moyenne parcourue par une molécule entre deux collisions.

La distance parcourue par une molécule quelconque avant d'entrer en chocs avec une autre va varier, mais on peut définir une distance moyenne parcourue par une molécule qui

subit une collision après avoir subi un autre; cette distance s'appelle le libre parcours moyen, qui est une grandeur très importante dans les techniques du vide, puisqu'elle nous permet de connaître les comportements des atomes et des molécules gazeuses dans l'enceinte du dépôt.

Le libre parcours moyen est une grandeur qui varie d'un gaz à un autre puisque le comportement et les dimensions des molécules et des atomes diffèrent d'un gaz à un autre.

II.2.3. Nécessité et influence du vide sur l'évaporation

L'évaporation sous vide fait encore l'objet d'un grand nombre de sujets de recherche, car l'amélioration des grandeurs qui influent sur l'évaporation donne des bonnes propriétés physiques et chimiques des couches minces déposées par cette technique.

L'ultravide est nécessaire lorsque l'on désire éviter tout phénomène de pollution et contamination, pour cela les couches minces déposées sous vide de l'ordre 10^{-5} à 10^{-6} mmHg, ont une composition était indéterminée car les gaz résiduels contaminaient rapidement les états de surfaces de ces couches ; pour éviter cela les systèmes doivent fonctionner en ultravide. [7]

II.2.4. Domaines du vide et types de pompage

On distingue quatre domaines à l'échelle du vide qui sont :

a. Vide primaire : (10^3 à 10^{-2} torr) est assuré par le pompage primaire à l'aide d'une pompe à palettes, la densité de l'air est de 10^{19} - 10^{16} mol/cm³ à 20°C, le libre parcours moyen $l=10^{-3}$ à 10^0 .

b. Vide secondaire : (10^{-2} à 10^{-7} torr) est assuré à l'aide d'une pompe à diffusion d'huile ou d'une pompe turbomoléculaire, la densité de l'air 10^{15} à 10^{10} mol/cm³ à 20 °C, le libre parcours moyen $l=10^0$ à 10^4 .

c. Ultravide : (10^{-8} à 10^{-11} torr) est assuré par des pompes ioniques, la densité de l'air 10^9 à 10^6 mol/cm³ à 20°C, le libre parcours moyen $l < 10^{-4}$.

d. Vide interstellaire : ($< 10^{-11}$ torr) c'est le vide dans l'espace sachant que le nombre des molécules par cm³ est de 2000 mol/cm³ à 1 atome/cm³, la densité de l'air $< 10^{-7}$ à 20°C.

Le vide est un paramètre très important et sa qualité varie en fonction de l'objectif à attendre : pour faire des dépôts des couches minces de haute qualité, de bonne adhérence et pure de toute contamination, la pression doit être maintenue dans l'intervalle 10^{-9} à 10^{-10} mmHg, pour cela le système pompe de la pression atmosphérique jusqu'à la pression requise pour faire le dépôt, avec des étapes et de façons continue.

- *Pompage primaire*

Le pompage primaire s'effectue à l'aide d'une pompe rotative à palettes qui évacue les molécules gazeuses contenues dans le volume de l'enceinte, si la pression gaz dans l'enceinte à une valeur proche de la pression atmosphérique.

- **Pompage secondaire**

Ce type de pompage s'effectue par des pompes à vide élevées, comme la pompe à diffusion de l'huile, la pompe turbomoléculaire...etc. Il sert à évacuer les molécules se trouvant en surface et s'effectue lorsque un vide partiel (primaire) est déjà assuré dans l'enceinte.

II.2.5 Différents types de pompes :

a. Pompe rotative à deux étages

Les pompes rotatives à palettes ont un taux de compression élevé, ce qui permet d'atteindre à l'aspiration une dépression de 10^{-4} torr à partir de la pression atmosphérique. La figure suivante illustre une coupe transversale d'une pompe rotative à deux étages [4].

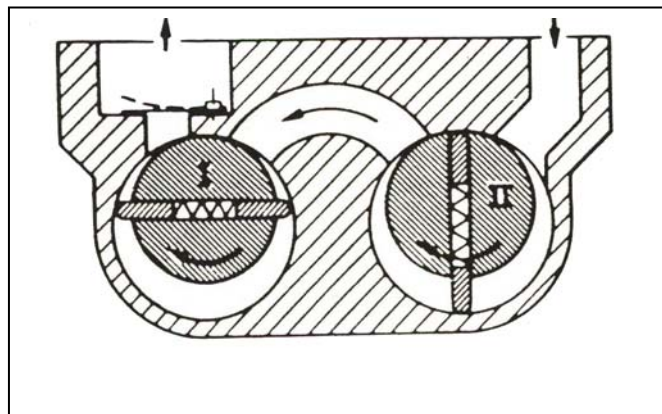


Figure II.6. Coupe transversale d'une pompe rotative à deux étages [4].

b. Pompe turbomoléculaire

la pompe turbomoléculaire est une turbine qui comprime les gaz par transfert de moment de pales tournant à très grande vitesse de rotation variant entre 25000 à 60000 tr/min, ce qui assure que les molécules du gaz seront transportés de l'orifice de pompage à l'orifice de refoulement [2,4].

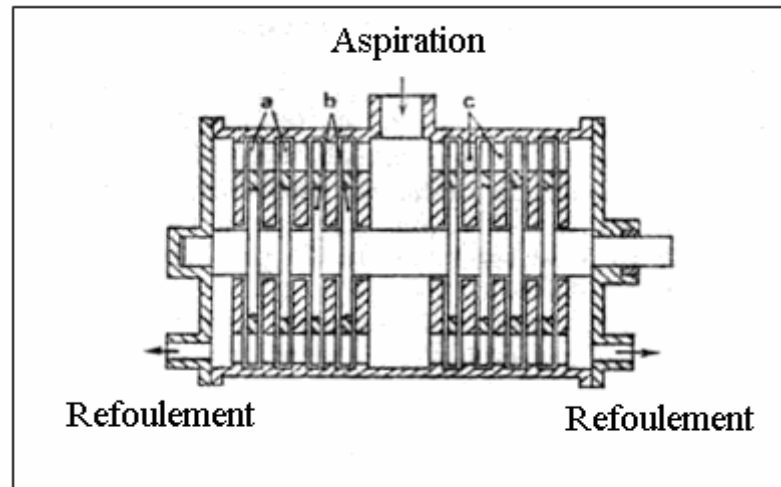


Figure II.7. Pompe turbomoléculaire [4].

II.2.6. Technique et appareillage utilisé

Le bâti de dépôt sous vide utilisé est de marque MECA2000, est équipé d'un :

a. Un système d'évaporation muni trois creusets sélectionnables.

b. Une microbalance à quartz de marque MAXTECH-TM 350-ASF140 qui permet de mesurer l'épaisseur des couches déposées et leurs vitesse d'évaporation, ceci après avoir injecté l'impédance acoustique et la densité du matériaux que l'on désire à évaporer, sa densité et sa fréquence de résonance donnée par la relation $f_0 = N/d_q$.

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

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

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

a. Le groupe de pompage de l'évaporateur de marque ALCATEL contient :

- Une pompe primaire ALCATEL model Pascal 2015SD.
- Une pompe turbomoléculaire de marque ALCATEL mode ATP (150).
- Un contrôleur de vide : Jauge de Pirani de marque ALCATEL model 600T, permet de mesurer la pression totale de l'enceinte à vide.

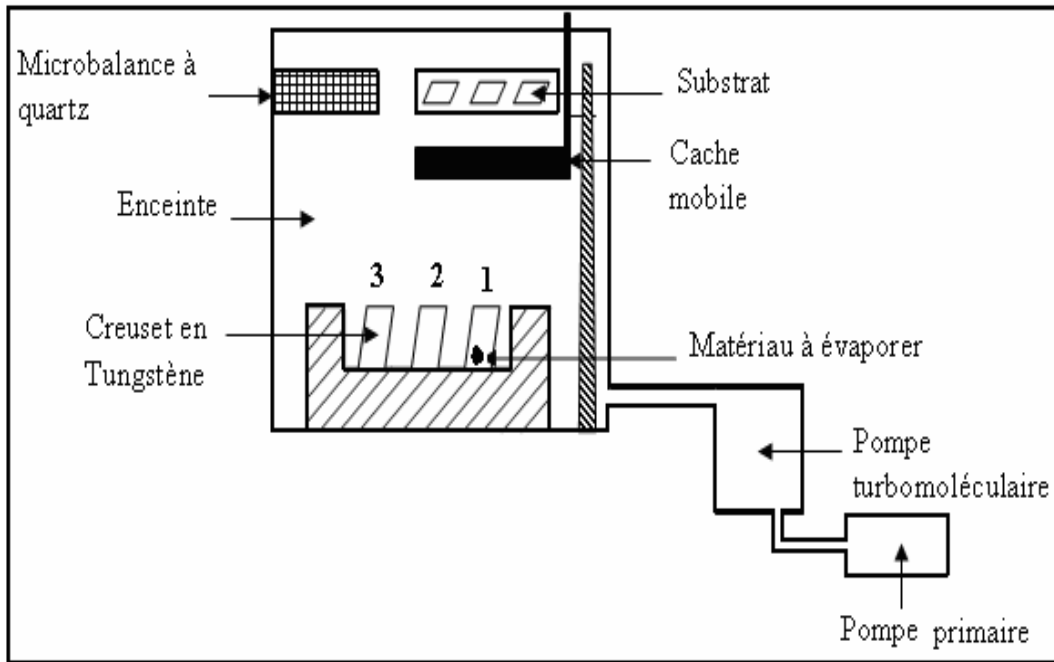


Figure II.8. Schéma typique du système d'évaporation.

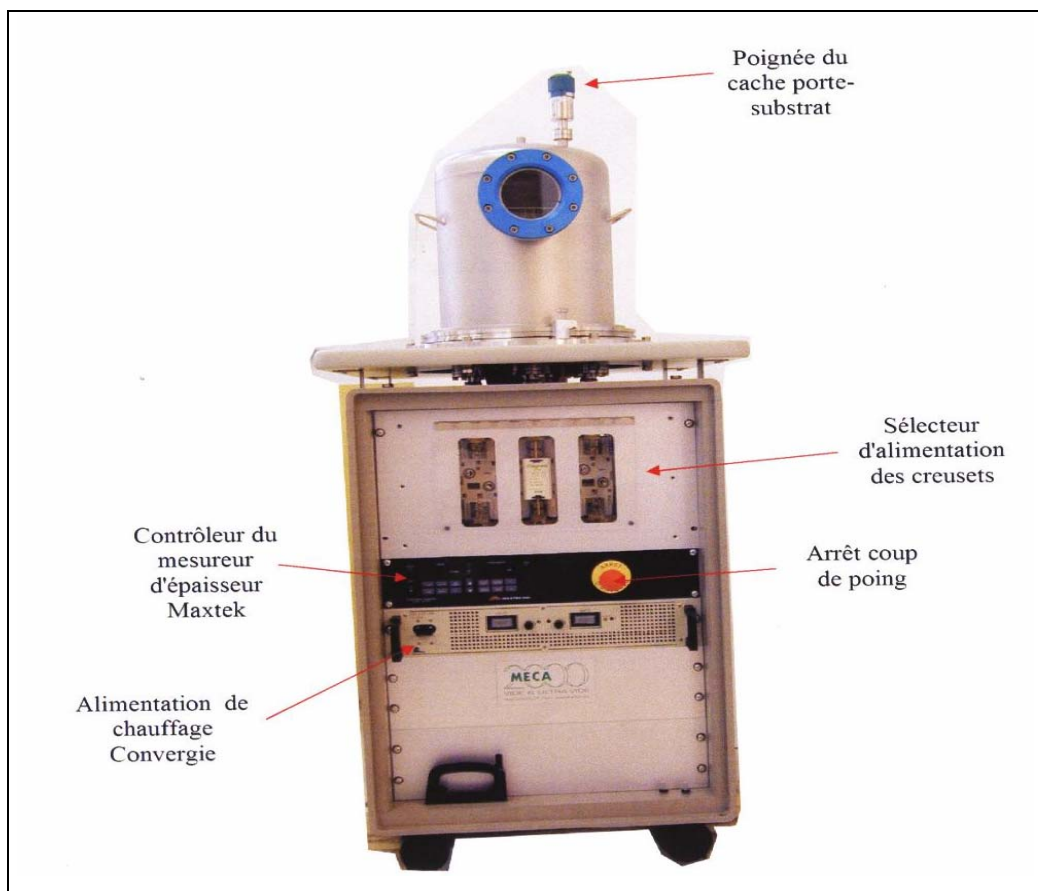


Figure II.9. Le bâti de dépôt sous vide de marque *meca-2000*

II.2.7. Condition d'élaboration des échantillons

Les échantillons ont été élaborés au niveau du laboratoire ENMC (Elaboration des nouveaux matériaux et caractérisation) à l'Université F. Abbas de Sétif à l'aide d'un évaporateur de marque ALCATEL MECA 2000. Les substrats sont placés sur le porte substrat à une distance de 22 cm au-dessus des creusets en tungstène ou tantale, qui portent le matériau que l'on désire évaporer.

- Les matériaux utilisés dans notre travail :

1- Antimoine (Sb) : Métal gris ou argenté, Point de fusion 630°C, point d'ébullition 1635°C, densité 6.0684.

2- Cuivre (Cu) : Métal de couleur rouge, point de fusion 1083°C, point d'ébullition 2324°C densité 8,98.

II.2.7.1. Procédure de nettoyage des substrats de silicium

L'opération de nettoyage des substrats est une partie intégrale de l'élaboration des couches minces. Nos substrats sont sous forme de plaquettes de silicium monocristallin commercialisé, de rayon 5cm polie sur une seule face, orientés de différentes orientations (100), (110) et (111) avec une épaisseur de 525µm, qui portent les caractéristiques suivantes.

-Si (100) : de type n dopé (P) sa résistivité est de 1-10 Ωm.

-Si (110) : de type p dopé (B) sa résistivité est de 24-30 Ωm.

-Si (111) : de type n dopé (P) sa résistivité est de 1-3 Ωm.

Ces substrats sont chargés directement dans l'enceinte du dépôt et après avoir subi une procédure de nettoyage comme suit :

- un bain d'acétone pendant 3 minutes + rinçage avec l'eau distillée.
- Un bain de Méthanol pendant 2 minutes + rinçage avec l'eau distillée.
- Un bain d'éthanol pendant 2 minutes + rinçage avec l'eau distillée.
- Un décapage de la couche d'oxyde natif SiO₂ avec l'acide fluorhydrique dilué à 10%, pendant 30 s.

II.2.7.2. Conditions d'élaboration du système Cu/ Si

L'évaporation de cuivre s'effectue avec un courant de 155A et une vitesse de 1Å/s dans une pression variant entre $8.15 \cdot 10^{-7}$ – $9.50 \cdot 10^{-6}$ mbar à l'aide d'un creuset de tungstène qui porte du cuivre pur de 99.999%, la couche déposée a une épaisseur de 1000Å.

II.2.7.2. Conditions d'élaboration du système Sb/ Si

L'antimoine massif pure de 99.999% déposé sur les substrats de silicium avec un courant de 90 - 95A avec une vitesse entre 1Å/s à une pression varie entre $8.1.10^{-7}$ à $3.5 .10^{-6}$ mbar est d'épaisseur de 300 Å

II.2.7.3. Conditions d'élaboration du système Cu/Sb/Si

Le cuivre et l'antimoine massif de pureté 99.9999% sont placés sur deux nacelles différentes en tungstène (W). Les deux couches sont évaporées après avoir pris soin de dégazer chaque matériaux et de réactualiser le vide initial compris entre 3.10^{-7} à 4.10^{-6} mbar, avec une vitesse de 1 Å/s pour l'évaporation de la couche d'antimoine, dont l'épaisseur est de 300Å, et une vitesse de 1Å/s pour l'évaporation de la couche de cuivre avec une épaisseur de 575Å. L'épaisseur des couches déposées est contrôlée par la microbalance à quartz, après avoir injecté la densité et l'impédance acoustique pour l'évaporation de chaque matériau.

II.2.8. Recuit thermique des échantillons

Le recuit thermique des échantillons Cu/Si et Cu/Sb/Si a été effectué au niveau du laboratoire des surfaces et interface des matériaux solides (LSIMS) à l'université F. Abbas de Sétif, à l'aide d'un évaporateur de marque Edward dont le système de pompage (pompe à palette et pompe à diffusion de huile) assure un vide secondaire de 2.10^{-6} torr dans un tube de quartz, qui contient les échantillons que l'on veut traiter thermiquement sous vide. Ce tube est placé ensuite dans un four tubulaire. Nous avons obtenus deux séries des échantillons, selon la valeur de la température de recuit à 200°C et à 400°C pendant 45 minutes.

II.3. Techniques de caractérisations utilisées

IL existe plusieurs techniques d'analyses et de caractérisations des couches minces selon l'objectif visé, on citera entre autres : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la rétrodiffusion des particules alpha (Rutherford Backscattering) (RBS).

La diffraction des rayons X, permet d'étudier la structure cristalline des films minces déposés et d'identifier les nouveaux composés susceptibles de se former à l'interface entre le métal et le substrat. L'analyse de la morphologie et la composition chimique en surface est réalisée à l'aide de la technique MEB. La suivi de l'interdiffusion du métal et du substrat en

fonction de la température et le temps de recuit thermique, ainsi la cinétique de formation des siliciures, se fait à l'aide des spectres RBS.

II.3.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est la plus ancienne et la plus puissante méthode d'analyse de la structure des matériaux, avec une profondeur de pénétration supérieur de 10 μ m et une résolution en profondeur de 200Å [10]. Le dispositif expérimental est constitué d'un générateur dont le rôle est l'alimentation du tube des rayons X. L'énergie transformée en rayon X est formée de 1% de l'énergie fournie par le tube, et le reste 99% est transformé en chaleur qui est évacuée par le circuit de refroidissement.

Les rayons X résultent de l'impact des électrons émis par un filament chauffé, sur une pièce métallique, connue sous le nom d'anticathode, après avoir été accélérés par une différence de potentiel de quelques dizaines de Kev. Si l'énergie des électrons est suffisante pour exciter les niveaux de cœur (K, L, M,...) des atomes de l'anticathode, leurs désexcitation produit l'émission de photon X. Les cibles les plus utilisées dans la production des rayons X sont en cuivre et en molybdène, émettant des énergies de 8.04 et 17.44Kev [9] ce qui correspond à des longueurs d'onde d'environ 1.54 Å et 0.71Å respectivement. Les raies K α sont les raies les plus intenses et caractéristiques qui correspondent aux transitions des couches L vers les couches K.

Dans le dispositif des rayons X, lorsque l'échantillon tourne d'un angle θ , le détecteur tourne à son tour d'un angle 2θ et ne collecte que les rayons diffractés par les plans cristallins (hkl) sous un angle θ vérifiant la loi de Bragg [8] :

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

Afin de ne laisser passer que les raies K α moyenne, le diffractomètre est muni d'un filtre monochromateur en nickel. Un équipement électronique permet la conversion signal spectre, lors de la saisie. Après amplification et intégration, on obtient un diagramme I(2 θ) formé des pics correspondants aux raies de réflexion (hkl). La position des pics est donnée par l'angle 2 θ alors que leur aire mesurée au-dessus du fond continu est proportionnelle à l'intensité I $_{hkl}$.

II.3.1.1. Application aux couches minces

Pour caractériser les couches minces, on tient compte de plusieurs considérations spéciales.

- A cause de la faible quantité de matière analysée, déposée sous forme des couches minces, le spectre DRX compte des pics de faible intensité difficile à distinguer par rapport au fond continu. De ce fait, les conditions de polarisation pour le fonctionnement du tube sont généralement choisies assez élevées au risque de détériorer le détecteur. Par conséquent, il y a une augmentation simultanée de l'intensité des pics et du fond continu. D'ou la nécessité d'accroître la statistique des pics en diminuant la vitesse de balayage.

- Les fiches ASTM sont conçues pour les couches massives. Et pour le cas des couches minces, il existe un décalage de la position des raies obtenues par rapport à celles des couches massives. Ces contraintes sont dues à une dilatation de la maille selon ce décalage vers les petits angles respectivement. Ce décalage peut ne pas être systématique avec des valeurs de décalage différentes et propres à chaque raie. Ceci correspond à une contraction anisotropique de la maille cristalline.

- De même, l'intensité des orientations préférentielles des raies, correspondante à la couche mince analysée, est ainsi différente par rapport à celle des fiches ASTM. Ceci est dû à l'orientation du substrat utilisé et aux conditions adoptées.

- La diffraction des rayons X présente l'avantage d'être non destructif et ne pas nécessiter une préparation spéciale des échantillons. Sa résolution en épaisseur est environ de 200\AA , et elle permet aussi dans le cas du matériau massif (couche d'épaisseur à 10nm) l'identification du matériau, son orientation cristalline et le calcul des contraintes, et dans le cas des couches minces, la DRX permet l'identification des phases cristallines en couches minces qui est souvent ambiguë. La taille de grains est donné par :

$$a = \lambda_{(hkl)} / (h \cos \theta)$$

H: largeur à mi-hauteur du pic principale.

λ : longueur d'onde du cuivre (1.5456\AA).

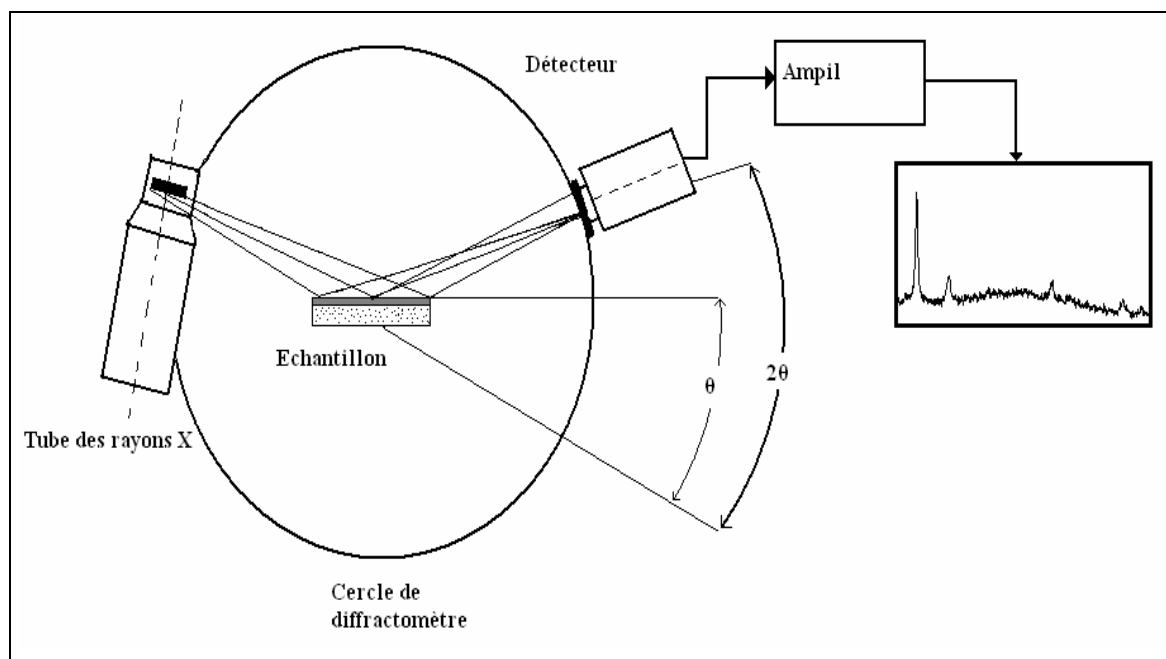


Figure II.10. Schéma typique du dispositif de la diffraction des rayons X
(Bragg -Brentano)

II.3.1.2. Condition d'analyse des échantillons par DRX

L'échantillon à analyser est placé au centre d'un goniomètre, il est ensuite irradié par un faisceau de rayons X monochromatique. Les enregistrements radio cristallographiques ont été effectués à l'aide d'un diffractomètre de marque Bruker D8 Advance. La tension d'accélération et du courant dans le filament du tube à rayons X est choisie égales à 40 Kv et 40mA respectivement. Un filtre en nickel est utilisé afin de pouvoir utiliser la raie monochromatique caractéristique $\text{CuK}\alpha$.

Les échantillons traités thermiquement de Cu/Sb/Si (100) (110) (111) ont été balayés dans la fenêtre 25° à 80° , chaque enregistrement continu a duré environ 60min.

II.3.2. Microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) peut être utilisée pour l'étude analytique des surfaces sous fort grossissement. Par rapport au microscope optique, il présente l'avantage essentiel d'une résolution accrue et d'une profondeur de champ importante, mais en plus, le bombardement d'une surface par des électrons peut induire tout un ensemble de phénomènes exploitables pour l'analyse. L'analyse des signaux émis au cours de l'interaction électron solide, permet de découvrir tous les aspects du solide : topographie, liaisons chimiques et distance entre proches voisins [11].

II.3.2.1.Principe : le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par des lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident [14]. Ce faisceau qui est très fin, balaie point par point la surface de l'échantillon, et le grossissement varie généralement de 20 à 10^5 , tandis que la résolution est typiquement de 10nm et peut dans certains matériels descendre à moins de 3nm.

II.3.2.2. Dispositif expérimental :

a- la colonne: c'est un canon à filament de tungstène ou hexaborure de Lanthane (LaB_6), ce filament parcouru par un courant électrique, émet spontanément des électrons qui sont accélérés par un champ électrique leur conférant une certaine énergie. Des diaphragme et des lentilles électrostatiques ou magnétiques corrigées des aberrations d'ouverture et chromatique permettent la réduction du diamètre du faisceau et la focalisation sur l'objet [14]. Un système de balayage est constitué des bobines défectrices qui commandent le point d'impact des électrons sur l'échantillon. [12]

b - Porte objet : Permet le déplacement selon trois directions, la rotation dans son plan et la variation de l'angle d'incidence. Des détecteurs d'électron sont reliés à un écran de visualisation et d'observation et à un système de prise de vues photographiques.

c- Ensemble électronique : il est constitué des dispositifs d'observation et d'enregistrement comme les tubes cathodiques à écran rémanent, des dispositifs de commande du grandissement, contraste, focalisation, correction d'astigmatisme, vitesse et le type de balayage [13].

d- Système de détection : sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettant un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet. En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction qu'on appelle poire de diffusion dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

- **Les électrons secondaires** : ont des faibles énergies de quelque 10 eV, bien qu'il soient produits en tout point du cristal atteint par les électrons primaires ; seuls ressortiront de l'échantillon ceux qui proviennent des zones très superficielles. Ce sont des porteurs d'information concernant les couches superficielles de l'échantillon, leur section efficace de production est très grande, si bien qu'ils formeront facilement des images. [12]

- **Les électrons rétrodiffusés** : ils subissent des chocs élastiques sur les atomes de la cible. Ils donnent lieu à des réflexions de Bragg d'ordre élevé sur certains plans cristallins, et ressortent donc par la face ; leurs énergies sont très élevées, c'est la raison qui fait qu'ils proviennent de zones relativement profondes sur lesquelles ils peuvent fournir des informations [12]

- **Emission de rayons X** : Le faisceau d'électrons est suffisamment énergétique pour ioniser les couches profondes des atomes et produire ainsi l'émission de rayons X. La résolution spatiale d'analyse dépend de l'énergie de la raie X détectée, de la nature du matériau, de la fluorescence secondaire. Elle est en général supérieure au micromètre.

- **Emission d'électrons Auger** : Ce sont des électrons dont la faible énergie est caractéristique de l'élément émetteur (utilisés pour l'analyse élémentaire) et du type de liaison chimique.

- **Cathodoluminescence** : Lorsque des matériaux isolants ou semi-conducteurs sont bombardés par le faisceau d'électrons, des photons de grande longueur d'onde (ultraviolet, visible) sont émis. Le spectre obtenu dépend du matériau étudié et de sa pureté.

- **Canalisation d'électrons** : La pénétration du faisceau d'électrons dans un cristal est fonction de son incidence par rapport à une famille de plans inter réticulaires. Le contraste des images en électrons rétro diffusés donnera des renseignements sur la structure cristalline du produit.

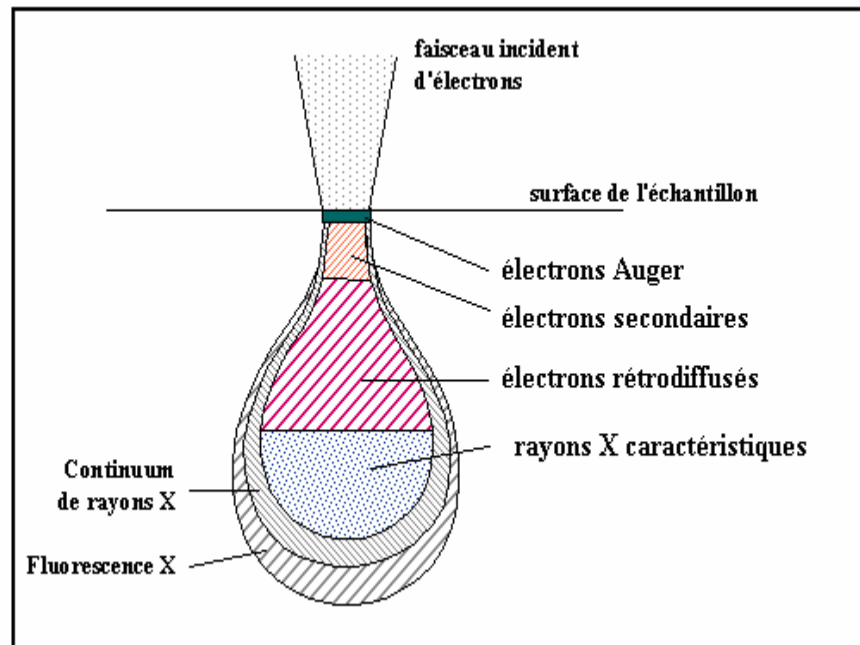


Figure II.11 : volume d'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon (poire de diffusion). [15]

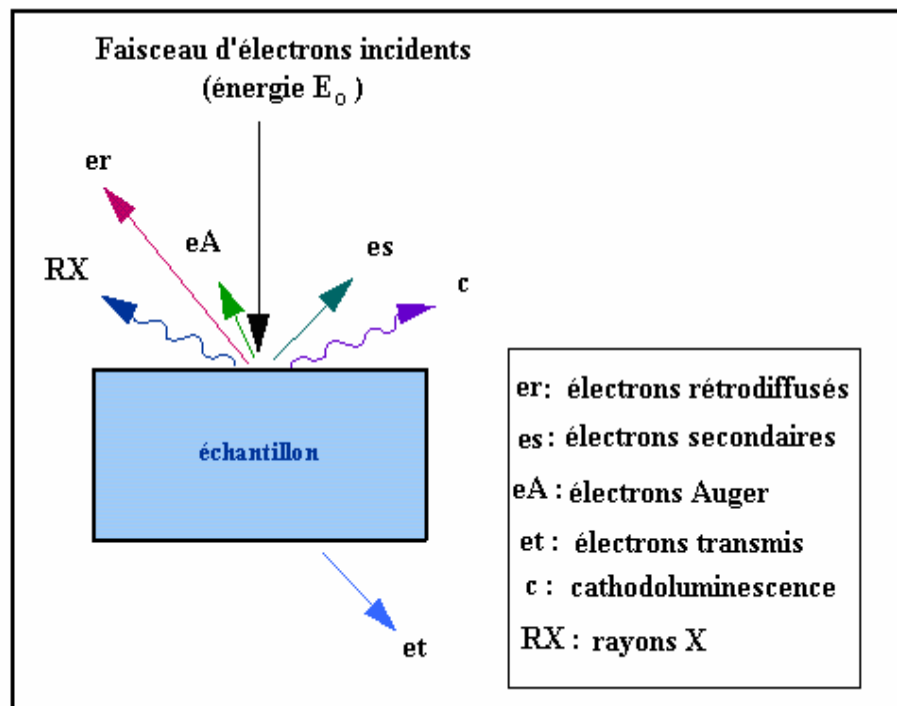


Figure II.12 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon. [15]

e- paramètre influant sur la résolution de l'image

Plusieurs paramètres intervenaient dans la résolution de l'image, comme la tension d'accélération des électrons, le courant de sonde : plus il est élevé plus le diamètre du faisceau

est grand et la distance de travail, c'est-à-dire la distance entre l'échantillon et la distance et la lentille objectif, et plus elle est courte plus la résolution est meilleure [13].

II.3.2.3.contraste

Le contraste obtenu dans un microscope électronique à balayage peut être lié à la topographie de la surface de l'échantillon, à sa nature chimique où à l'orientation cristallographique différente des zones du cristal du matériau observé. [12]

II.3.2.4.Préparation de l'échantillon :

L'observation d'image par le MEB fait appel à un processus de préparation de l'échantillon que l'on désire analyser, c'est-à-dire, il est nécessaire que la surface du matériau que l'on observe en réflexion soit conductrice, puisque si la surface ne pas suffisamment réfléchissante, des charges électriques vont s'y accumuler et créer des champs parasites qui perturbent l'image.

Un échantillon conducteur est donc introduit tel quel dans la chambre sous vide, variant de 10^{-5} à 10^{-7} torr, du microscope [15]. Mais si le matériau est peu ou pas conducteur on dépose avant l'observation une fine couche métallique sur le matériau, environ 10nm de carbone, or ou d'un autre métal, par pulvérisation ou évaporation [12.14].

II.3.2.5.Microanalyse X

En plus des fonctions d'observation, en général, la microscopie électronique à balayage est équipée d'un spectromètre à rayon d'énergie dispersive (EDX). Lorsque les électrons de hautes énergies frappent un solide, il se produit une émission X caractéristique des éléments présents dans le solide. Si l'on concentre une sonde fine d'électrons en un point d'un échantillon et que l'on analyse cette émission, on peut obtenir une information sur la composition chimique du point considéré [12]. Parmi l'ensemble des rayonnements électromagnétiques, les rayons X sont caractérisés par des longueurs d'ondes λ comprises entre 0.1 et 100Å. [12]

La microanalyse est l'analyse des éléments présents à l'échelle du micromètre. Elle peut être qualitative, si l'on détermine la nature de tous les éléments ou quantitative, si l'on établit la concentration massique de ces éléments [12]. En plus, c'est l'analyse élémentaire de la cible à partir de ses émissions de rayon X caractéristique, un ensemble de corrections prenant en compte l'effet du numéro atomique, l'effet d'absorption et de l'effet de fluorescence permet de déterminer facilement la composition chimique d'un échantillon en comparant ses émissions X caractéristique [11].

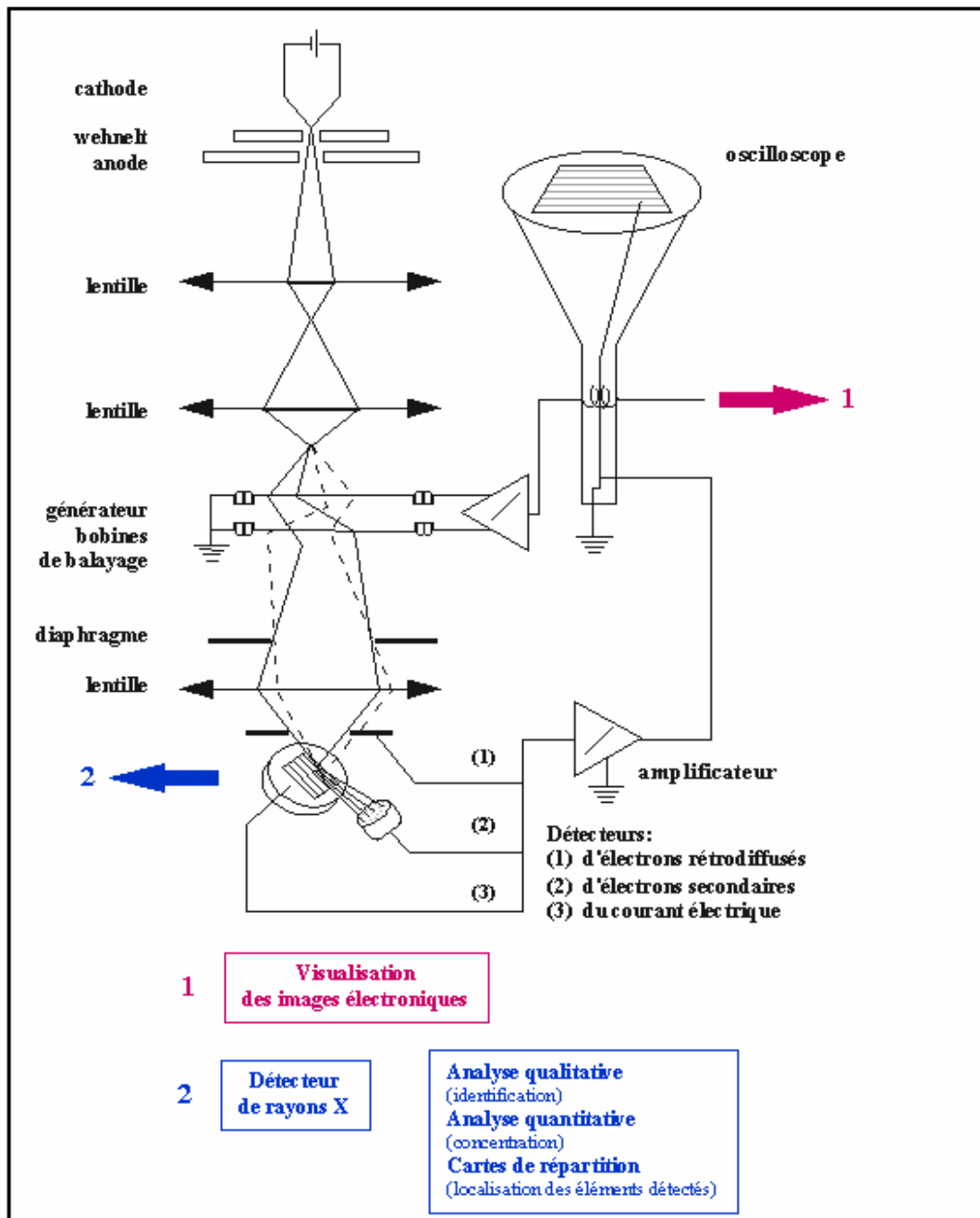


Figure II.13 : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage équipé d'un système de microanalyse de rayons X.

II.3.2.6. conditions d'analyse des échantillons par MEB

Les micrographies MEB obtenues dans notre travail ont été enregistrées sur un microscope à balayage type Philips XL 30 Couplé à un spectromètre dispersif en énergie EDAX PX4 qui nous a permis d'effectuer de la microanalyse en mode global et local. Les micrographies MEB de nos échantillons ont été faites avec un agrandissement entre X 2000 et X 3000.

II.3.3. Rétrodiffusion des particules alpha (Rutherford backscattering RBS)

Quand les particules pénètrent dans l'échantillon, à une certaine profondeur, l'énergie du projectile se dissipe suite aux interactions avec les électrons et aux collisions avec les noyaux des atomes de la cible. La quantité d'énergie qu'un projectile perd lors de sa traversée dépend de la nature du projectile et de sa vitesse, des éléments de la cible et de la densité de la matière de l'échantillon. Des pertes d'énergies typiques pour des particules ${}^4\text{He}^{2+}$ d'énergie 2MeV se situent entre 10 et 80 eV /Å. Cette dépendance de la perte de l'énergie en fonction de la composition de l'échantillon et de la densité permet le tracé du profil en profondeur, dont la distribution des éléments peut varier soit uniformément soit aléatoirement. Le tracé du profil nécessite la connaissance des pertes d'énergie et des pouvoirs d'arrêt des particules incidentes. Le spectre de rétrodiffusion obtenu est un profil gaussien, résultant de certaines influences tels que le straggling et la résolution du détecteur.

II.3.3.1. Pouvoir d'arrêt et perte d'énergie.

La majorité de la perte d'énergie est causée par la perte électronique due à l'interaction avec le nuage électronique des différents atomes. Le rapport de la perte d'énergie sur la densité atomique du matériau donne le pouvoir d'arrêt mesuré en eV/cm. En traversant une épaisseur x du matériau, une particule perd de l'énergie en éjectant des électrons de la matière, et aura pour énergie :

$$E_1 = E_0 - \int_0^x \left(\frac{dE}{dx} \right) dx$$

Le pouvoir d'arrêt $\frac{dE}{dx}$ est la perte d'énergie dE par tranche dx du matériau. On définit la section efficace d'arrêt, pour un élément simple A, par :

$$\varepsilon_A = \frac{1}{N_A} \left[\frac{dE}{dx} \right]$$

Où N_A est le nombre d'atomes/cm³.

Si les pouvoirs d'arrêt des éléments simples A et B sont connus, alors celui du composé A_xB_y peut être calculé en multipliant simplement le pouvoir d'arrêt de chaque élément par sa composition :

$$\epsilon^{A_xB_y} = x\epsilon^A + Y\epsilon^B$$

Ou x et y sont les fraction atomiques des constituants A et B du composé. Les prédictions théoriques du pouvoir d'arrêt sont compliquées et souvent inexactes. Par conséquent, des pouvoirs d'arrêts empiriques sont souvent utilisés dans les calculs RBS. Une équation polynomiale et une table des coefficients fournissent les calculs des pouvoirs d'arrêt pour un composé sur un grand intervalle d'énergie. [14]

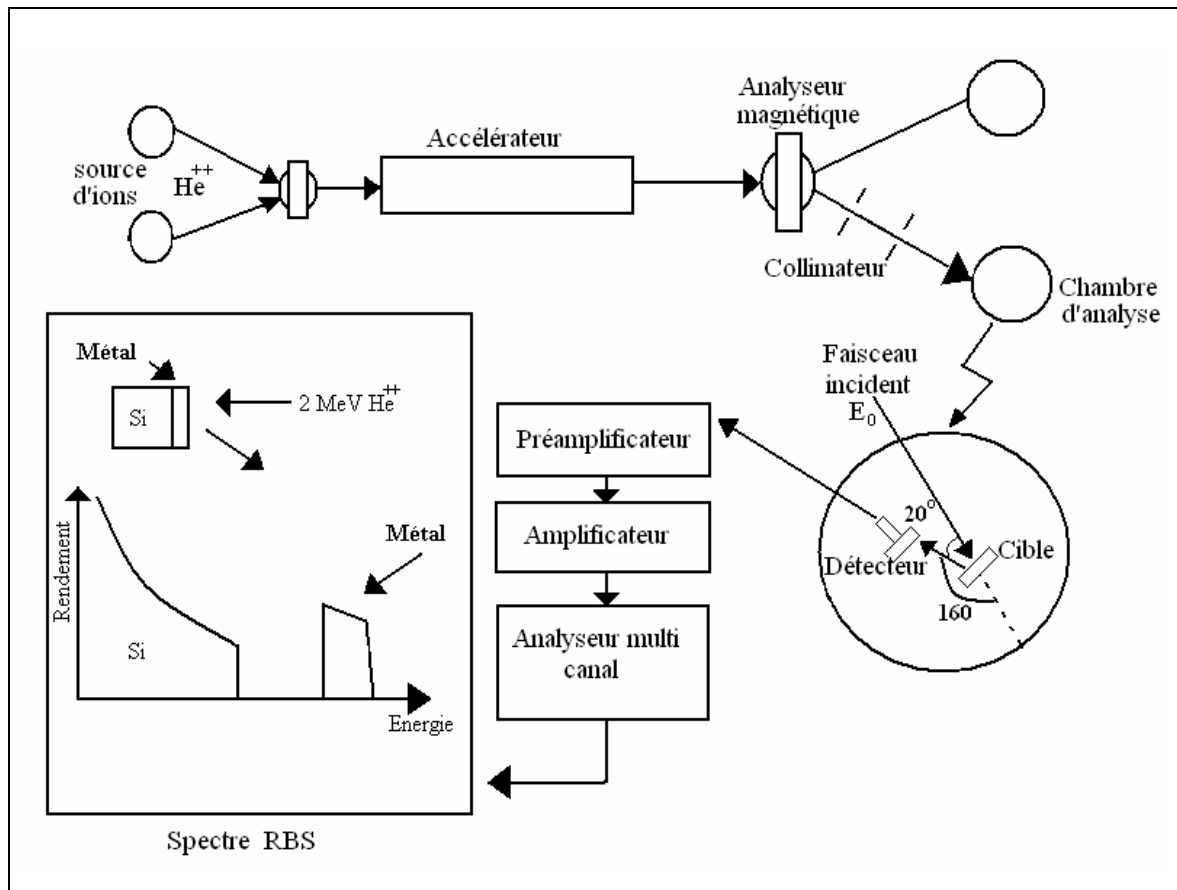


Figure.II.14. schéma typique du dispositif expérimental et appareillage utilisé.

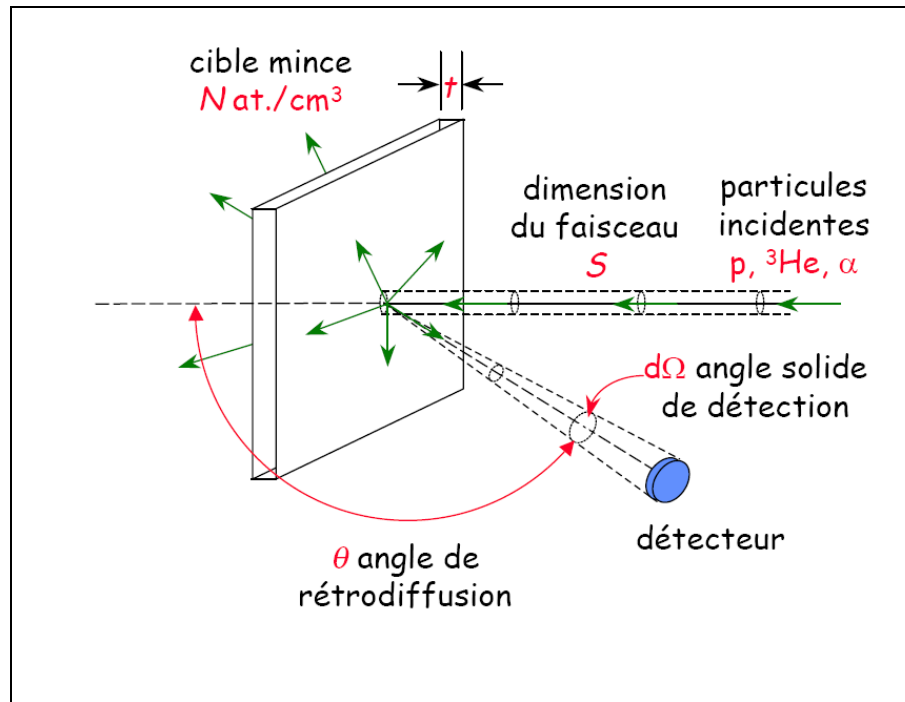


Figure.II.15. schéma typique illustre la position du faisceau incident et le détecteur. [16]

II.3.3.2. Applications de la RBS aux couches minces

II.3.3.2.1. Identification des éléments constituant une couche

La correspondance directe entre le facteur cinématique K et la masse de la cible offre à la RBS la capacité d'identification des éléments. En mesurant les énergies des projectiles rétrodiffusés sur les atomes de la surface de l'élément étudié, le facteur cinématique expérimental, K_M , peut être déterminé pour identifier la nature de la cible M : [15]

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

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

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

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

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

II.3.3.1.2 Calcul de l'épaisseur d'une couche

La capacité de la RBS à déterminer l'épaisseur d'une couche, provient de la mesure de la perte d'énergie des ions projectile dans cette couche A. De même, il est nécessaire de connaître la densité de l'échantillon, étant donné qu'elle peut varier considérablement surtout lorsqu'il s'agit d'un alliage :

$$\Delta E_A = [S]_A^A \Delta X = N_A [\varepsilon]_A^A \Delta X$$

Ainsi la simple mesure de ΔE nous permet de déduire l'épaisseur de la couche analysée, vu que $[\varepsilon]$ est tabulé.

Pour un échantillon composé $A_x B_y$, l'épaisseur de la couche est comme suit :

$$\Delta X = \frac{1}{N_A [\varepsilon]_A^{A_x B_y}} \Delta E_A = \frac{1}{N_B [\varepsilon]_B^{A_x B_y}} \Delta E_B$$

On distingue deux résolutions :

- Résolution latérale : elle de l'ordre de l'aire du faisceau incident (2mm^2).
- Résolution en profondeur : elle dépend de la nature de la cible et de l'énergie du faisceau incident.

Dans le cas du silicium et pour des particules alpha d'énergie 2MeV, la résolution en profondeur de la RBS est évaluée à 200Å. [15]

II.3.3.1.3. Détermination de la composition d'une couche

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

$$H_{A_x B_y} = H_A + H_B$$

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

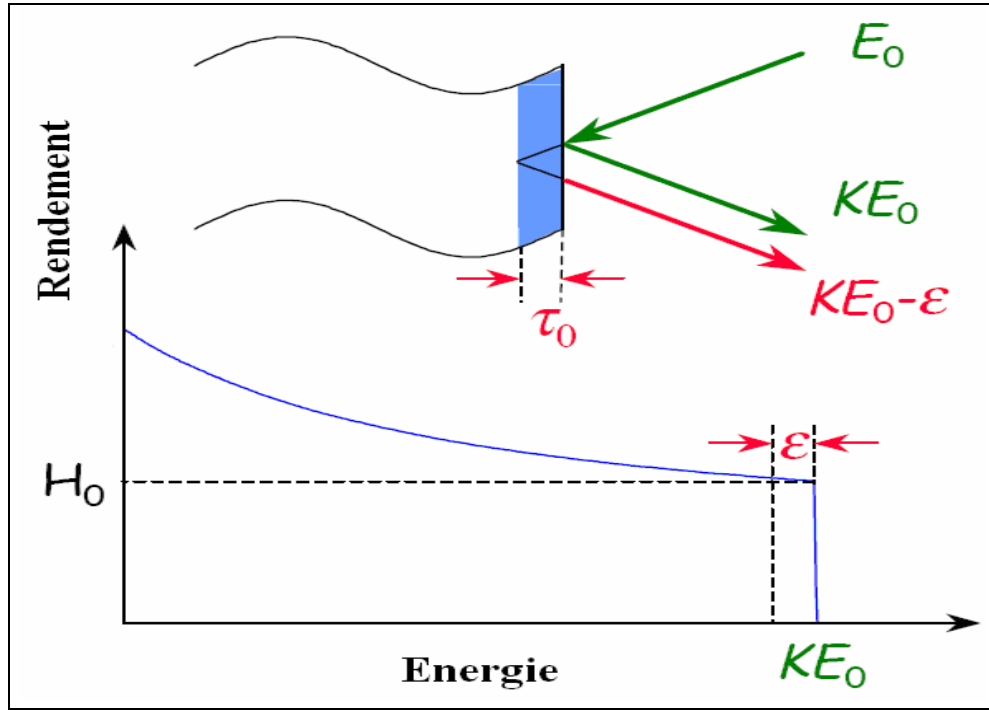


Figure. II.16. Echantillon contenant un seul élément. [16]

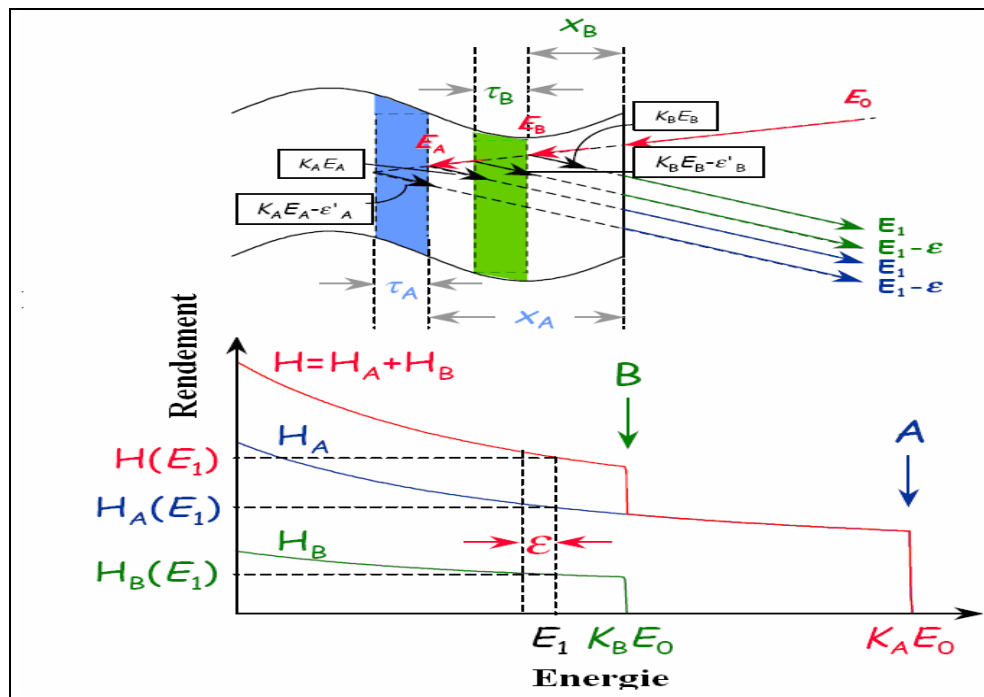


Figure. II.17. Echantillon contenant deux éléments soit un échantillon contenant deux éléments A et B dans la stoechiométrie A_mB_n . [16]

II.3.3.1.4. Avantage et informations déduites de la RBS

La spectroscopie de Rutherford est une technique analytique de choix qui présente les avantages [16] suivants :

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

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

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

II.3.3.1.4. Méthodologie de simulation et interprétation des spectres RBS

L'interprétation qualitative d'un spectre simple est immédiate, alors que l'analyse quantitative peut se limiter à la seule détermination des hauteurs et des largeurs des pics, ce qui conduit directement à l'épaisseur et à la concentration atomique. Dans le cas de 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'évaluation de la perte d'énergie dans une couche et de l'interpolation finale du spectre.

II.3.3.2. Condition d'analyse des échantillons

- L'énergie de bombardement $E_0 = 2\text{Mev}$.
- Particules incidentes He^{++} .
- Angles θ (RBS) de rétrodiffusion 160° .
- La distance entre détecteur – cible = 12 cm.

II.3. 4. Conclusion

Les techniques utilisées dépendent du type d'information qu'on veut obtenir et de la disponibilité des instruments de mesure. La diffraction des rayons X, associée à la microscopie à balayage constitue un puissant moyen d'investigation pour une étude microstructurale poussée. En effet, la diffraction des rayons X permet de déterminer le degré de cristallinité des matériaux (amorphe, poly cristallin, monocristallin), tout en dispensant certaines informations physiques notamment la composition des couches (les phases formées) ainsi que la taille et l'orientation des grains (mode θ – deux θ). Alors que la microscopie permet de fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un matériau solide. Le suivi de l'interdiffusion du métal et du substrat en fonction de la température et le temps de recuit thermique, ainsi la cinétique de formation des siliciures, se fait à l'aide des spectres RBS.

II.5. Bibliographie

- [1] A. Richardt, I. Richardt, *les évaporations sous vide*, Edition INFINE Paris 2000.
- [2] A. Richardt, A. M Durand, *Le vide- les couches minces-les couches dures*, Edition INFINE Paris ,1994.
- [3] H. J. Mathieu, E. Bergman, R. Gras,*Analyse et technologie des surfaces* , Edition EPFL Lausanne 1998.
- [4] J. J. Bésot, *Dépôt par pulvérisation cathodique*, Technique de l'ingénieur M 1 657,1-1985.
- [5] F. Meriche, *thèse de magister*, institut de physique université de Constantine 1999.
- [6] L. Louail, *thèse doctorat d'état*, institut de physique université de Sétif 1998.
- [7] R. W, T A Vanderslice, *L'ultravide et ses applications*, RTC Dunod Paris 1967.
- [8] J. D. Mac, Brayer, R. M Swanson and T W Sigmon *J Electrochem Soc, solide state Science and technology*, 133(6) p1243, 1986.
- [9] V.H Nguyen, H V Kramen Kurg and P H Woerlee.IWOM'99, Hanoi 1999.
- [10] S. p. Murarka, I. V. Verner Rpnald, J. Gitmann, *Copper-fundamental mechanisms for microélectronique application*, chapter 1, édition 2000
- [11] J. P. Eberhardt, *Analyse structural et chimique des matériaux*, Dunod 1999.
- [12] J. L. Martin. A George, *caractérisation expérimentale des matériaux II*, P.P UNIV Romandes .1998.
- [13] A. Guimier, *Métallographie et techniques d'analyse* .Edition PYC Livres .1998 .
- [14] C. Richardt. A Evans, *Encyclopedia of materials characterizations*, Divison of read publishing USA.
- [15] D. Larry. P E Hanke, *Handbook of analytical methods for materials*, page 35
Copy right 2001
- [16] G. Terwagne, *Méthodes nucléaires d'analyses*, 2^{eme} licence en sciences physique et chimie, 2002.

Chapitre III.

Résultats Expérimentaux et Discussions

III.1. Introduction

Dans la métallisation du silicium, le principal souci est la stabilité thermique des interfaces M/Si, qui est d'une grande importance pour la performance des dispositifs à circuits intégrés [1-2]. Le cuivre est plus prometteur que l'aluminium en tant que matériau de métallisation. Sa résistivité électrique est d'environ moitié de celle de l'Al, à savoir : $1.63 \mu\Omega \text{ cm}$ contre $2.66 \mu\Omega \text{ cm}$ en plus sa température de fusion qui est très supérieure à celle de l'Al, 1085°C contre 650°C . Ces caractéristiques lui confèrent une résistance relativement forte à l'électromigration. Cependant, le cuivre présente aussi des inconvénients, dont l'un des défauts majeurs est sa très haute diffusion dans le silicium, ce qui conduit à la formation de siliciures à des basses températures (200°C), influençant négativement les performances des dispositifs électroniques en les dégradant. [3]

En effet, les températures de fabrication des circuits intégrés, 600°C et 800°C , imposent la nécessité de déposer une couche barrière intermédiaire entre le cuivre et le silicium pour prévenir toute interdiffusion entre les deux éléments, Cu et Si. [4] La meilleure façon d'éviter la formation et la croissance des siliciures de cuivre, est d'étudier les mécanismes diffusionnels à l'interface Cu/Si. Pour minimiser cet effet diffusionnel, l'utilisation des barrières de diffusion s'avère nécessaire : en général, on introduit un film mince de siliciures ou d'un métal peu miscible dans le silicium, pour qu'il sert de barrière de diffusion entre les deux espèces.

L'antimoine peut former une barrière appropriée car il peut pénétrer à travers le silicium sans réagir avec lui et présente une basse résistivité électrique, aussi il est considéré comme étant parmi les meilleurs dopants du silicium [5]. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de l'étude de la diffusion du cuivre dans le silicium en premier lieu, ensuite la diffusion de Cu en présence d'une couche d'antimoine dans le système Cu/Sb/Si. Notre étude se fera aux températures de 200°C et 400°C .

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

Le dépôt des couches minces par évaporation, à l'aide d'un évaporateur, fait appel à plusieurs processus distincts, tel le passage d'une phase condensée, qui peut être solide ou liquide, à un état gazeux. Le déplacement de la vapeur entre la source d'évaporation et le substrat se fait dans une enceinte à faible pression gazeuse, afin que la vapeur arrive sur les substrats et se condense sans contaminations. L'objectif dans cette partie sera l'étude des

paramètres influençant l'évaporation des deux métaux, le cuivre et l'antimoine sur un substrat de silicium, tels que :

- Vitesse de la pompe à vide V_p .
- Courant de chauffage I_{vp} .
- Pression d'évaporation P_{vp} .
- Vitesse de dépôts V_d .

Comme exemple, nous avons étudié, lors de l'évaporation des multicouches Cu/Sb/Si, les variations de la pression dans l'enceinte en fonction du courant de chauffage, qui passe dans le creuset en tungstène et porte à haute température le matériau à évaporer, et cela sous une vitesse de la pompe $V_p = 25000$ tour/minute.

III.2. 1. Variation de la pression en fonction du courant de chauffage

III.2. 1.1. Système Sb/Si

L'antimoine massif pur (99.999%) est déposé sur les substrats de silicium jusqu'à une épaisseur de 300 \AA , indiquée par une microbalance à quartz, avec un courant de chauffage du creuset de 90 à 95A, et une vitesse de dépôt de 1 \AA/s dans un intervalle de pression situé entre $8.1 \cdot 10^{-7}$ à $3.5 \cdot 10^{-6}$ mbar. Le tableau III-1 contient les valeurs de la pression dans l'enceinte en fonction du courant de chauffage compris entre 50 à 92 A., lors de l'évaporation de l'antimoine.

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

I (A)	P (mbar 10^{-6})
50	0.81
60	0.88
70	1.22
80	1.52
85	1.80
87	1.94
90	2.3
92	2.6

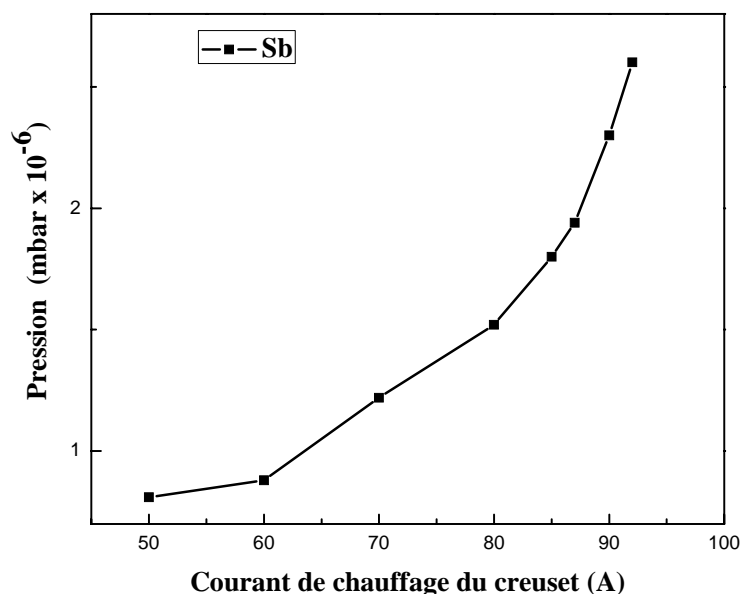


Figure III.1 : Variation de la pression en fonction du courant de chauffage lors de l'évaporation de l'antimoine sur le Silicium (Sb/Si) avec une vitesse de dépôt de $1 \text{ \AA} / \text{s}$.

A partir du tableau III.1, nous avons tracé la figure III.1, qui représente la variation de la pression dans l'enceinte d'évaporation en fonction du courant de chauffage du creuset contenant l'antimoine, nous remarquons que la pression dans l'enceinte varie faiblement dans la plage de courant 50 à 60 A. Durant le pallier de chauffage de 60 à 85A, la pente de la courbe P (I) augmente rapidement, due à un fort dégazage. Lorsque la vitesse de dépôt atteint $0.1 \text{ \AA} / \text{s}$ (à partir de 85A), considérée comme étant le début d'évaporation du métal. Pour des valeurs plus grandes de courant, cette vitesse devient incontrôlable à cause de la sublimation de l'antimoine dans la plage du courant 87 à 92 A, où elle atteint une valeur de $1 \text{ \AA} / \text{s}$ environ.

III.2. 1.2. Système Cu/Sb /Si

L'évaporation de cuivre pur (99.999%) s'effectue à un courant de 155A, avec la vitesse de dépôt de $1 \text{ \AA} / \text{s}$, avec une pression dans l'enceinte variant entre $8.15 \cdot 10^{-7}$ à $9.50 \cdot 10^{-6}$ mbar. L'épaisseur de la couche de Cu déposée est de 575 \AA , indiqué par la microbalance à quartz. Le tableau III.2 contient les valeurs de la pression dans l'enceinte en fonction du courant de chauffage.

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

I (A)	P (mbar 10^{-6})
50	0.81
80	0.97
100	2
110	2,93
120	3,73
130	5,3
135	6,3
140	7,4
145	7,8
150	8.45
155	9.5

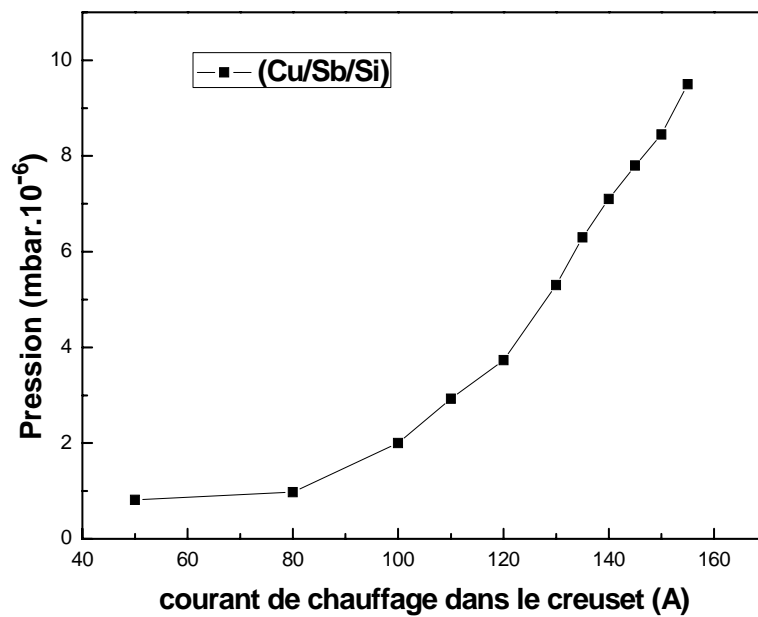


Figure III.2 : Variation de la pression en fonction du courant de chauffage lors de l'évaporation du système (Cu/Sb/Si) avec une vitesse de dépôt de 1 Å /s.

La figure III.2, tracée à partir des valeurs présentées dans le tableau III.2, représente la variation de la pression dans l'enceinte d'évaporation en fonction du courant de chauffage. Après avoir augmenté le courant de chauffage graduellement jusqu'à 50 A, on remarque que la pression varie très peu. Durant le palier de chauffage de 50 à 80 A, la pente de la courbe est encore très faible. A partir de 100A, où la pression vaut seulement $2 \cdot 10^{-6}$ mbar, la pente de la courbe P(I) devient très importante, alors que l'évaporation du cuivre n'a pas encore commencé, c'est-à-dire la vitesse de dépôt est encore égale à zéro: L'augmentation de la pression ici ne peut donc être due qu'à un fort dégazage. Le début de l'évaporation est atteint lorsque le courant est de 140A (la vitesse de dépôt est de 0.1 \AA/s : début de l'évaporation).

III.3. Analyse DRX, MEB et RBS

III.3.1. Etude par la diffraction des Rayons X

III.3.1.1. Etude du système Cu/Si

- *Etude de la formation des phases à l'interface cuivre/ silicium*

Dans ce qui suit, nous présentons une étude faite par la diffraction des rayons X des systèmes Cu/Si(100), Cu/Si(110) et Cu/Si(111), non recuits et recuits à 200°C et à 400°C, (figures III.3.a,b,c,d,e,f,g,h,i). Ces spectres ont été traités avec le logiciel des fiches ASTM. Les enregistrements radiocristallographiques ont été effectués à l'aide d'un diffractomètre de marque Philips (Bruker D8 Advance). La tension d'accélération et le courant dans le filament du tube à rayon X ont été choisis égaux à 40 KV et 40mA respectivement. Un filtre en nickel est utilisé afin de diminuer la raie monochromatique caractéristique $\text{CuK}\alpha$, et l'enregistrement du détecteur θ - 2θ s'effectue entre 20° à 90°. L'analyse des échantillons par la diffraction des rayons X nous informe sur la cinétique de la croissance des phases formées à l'interface Cu/Si.

- Système Cu (1000Å)/Si (100)

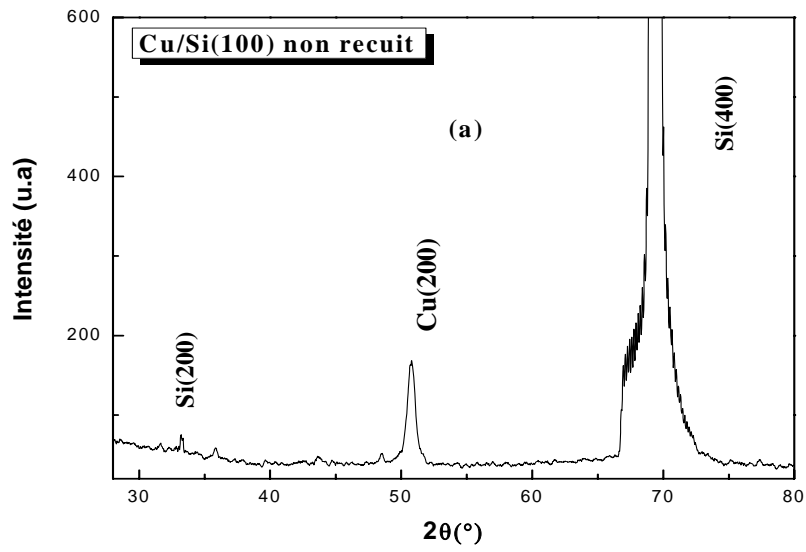


Figure III.3. (a) : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu (1000Å)/Si (100) non recuit.

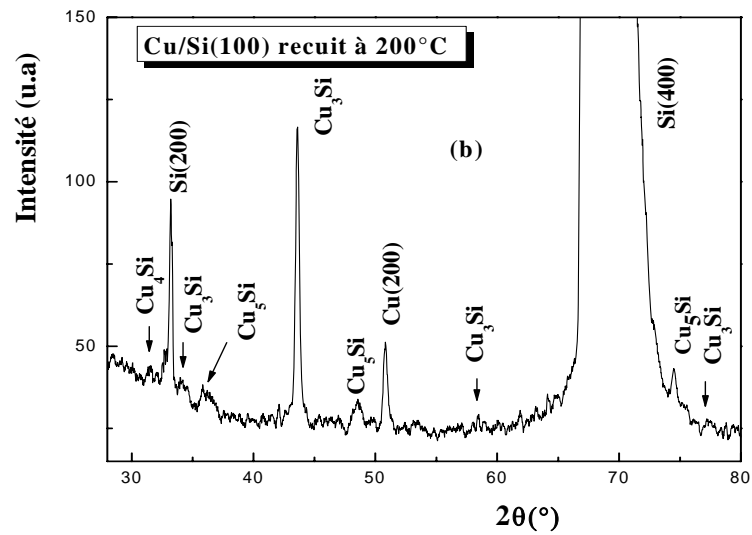


Figure III.3. (b) : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu (1000Å)/Si (100) recuit à 200°C.

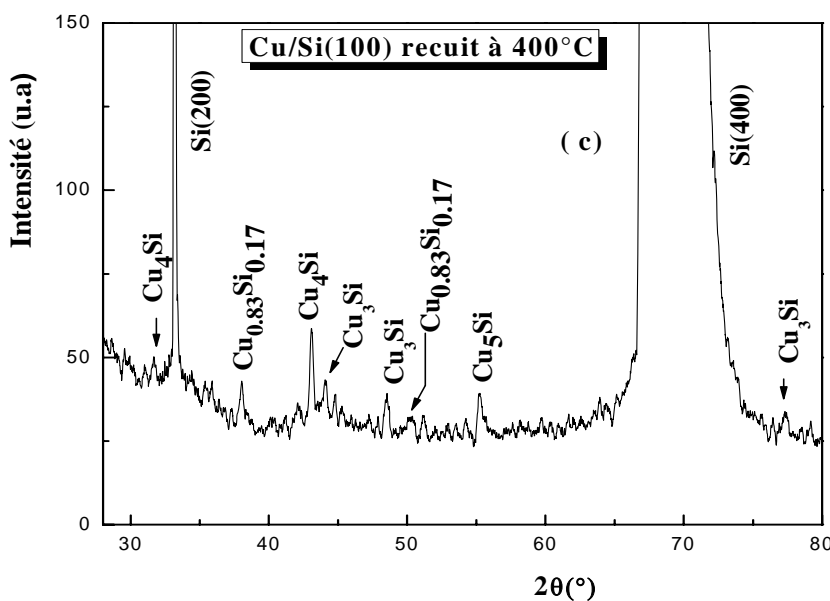


Figure III.3. (c) : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu (1000Å)/Si (100) recuit à 400°C.

Le spectre DRX, dans la figure (III.3.a.), correspond à l'échantillon de référence Cu (1000Å)/Si(100) non traité thermiquement, c'est-à-dire à une couche de cuivre d'épaisseur 1000Å déposée sur un substrat Silicium d'orientation (100). On remarque que la présence du cuivre est indiquée par un seul pic, Cu (200): l'orientation du cuivre est similaire à celle du substrat, Si(100). Sur cette figure, on peut aussi noter la présence de deux autres pics, correspondant au signal du substrat Si (400), Si (200). Cela montre qu'aucune réaction à l'état solide ne s'effectue à l'interface Cu/Si à la température ambiante. Le traitement thermique du même échantillon à 200°C (figure III.3.b) pendant 45mn, fait apparaître plusieurs pics correspondant aux siliciures du cuivre Cu₃Si, Cu₄Si et Cu₅Si formés par la réaction à l'état solide entre le cuivre et le silicium. On remarque que l'intensité du pic Cu (200) a diminué ce qui indique qu'il reste quand même une quantité de cuivre non consommée par la réaction. Le pic correspondant au Cu₃Si est relativement intense par rapport aux autres pics, correspondant aux phases Cu₄Si et Cu₅Si. Cela montre que ce composé apparaît en premier après le recuit à 200°C.

Mais dans le même échantillon traité à 400°C, figure (III.3.c), on ne remarque plus la présence d'un pic correspondant au cuivre ; ce qui indique qu'une réaction a consommé totalement le cuivre et a engendré la formation d'autres siliciures du cuivre telles Cu_{0.83}Si_{0.17},

Cu_3Si , Cu_4Si et Cu_5Si , sachant que l'intensité du pic correspondant à la phase Cu_3Si a relativement diminuée à cette température.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés par Chin-An Chang [1] qui a déposé une couche de cuivre d'épaisseur 2000\AA sur des substrats Si (100) : Après un recuit à 200°C , Cu_3Si est le seul siliciure qui se forme à l'interface Cu/Si (100). Ces résultats sont aussi confirmés par Acros et al [3] qui ont déposé une couche de cuivre d'épaisseur 1000\AA sur du silicium Si(100), par bombardement électronique. Après le recuit à 473K pendant 120 minutes, le premier composé riche en métal qui apparaît entre Cu-Si est Cu_3Si . Ce résultat est également confirmé par Benkerri et al [8-16] qui ont déposé des couches de cuivre sur silicium implanté et non implanté Sb^+ , ils ont trouvés que les composés stables à 300°C sont Cu_3Si et Cu_4Si .

- *Système Cu (1000\AA)/Si (110)*

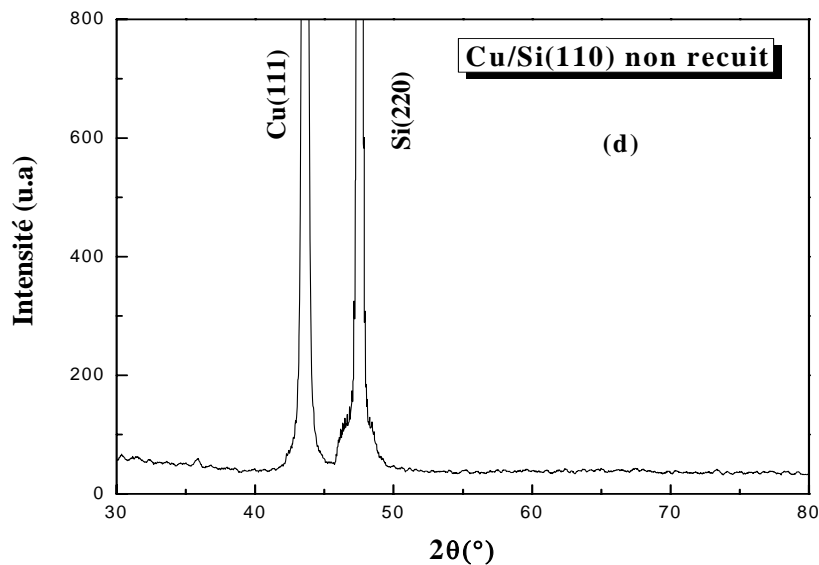


Figure III.3. (d) : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu (1000\AA)/Si (110) non recuit.

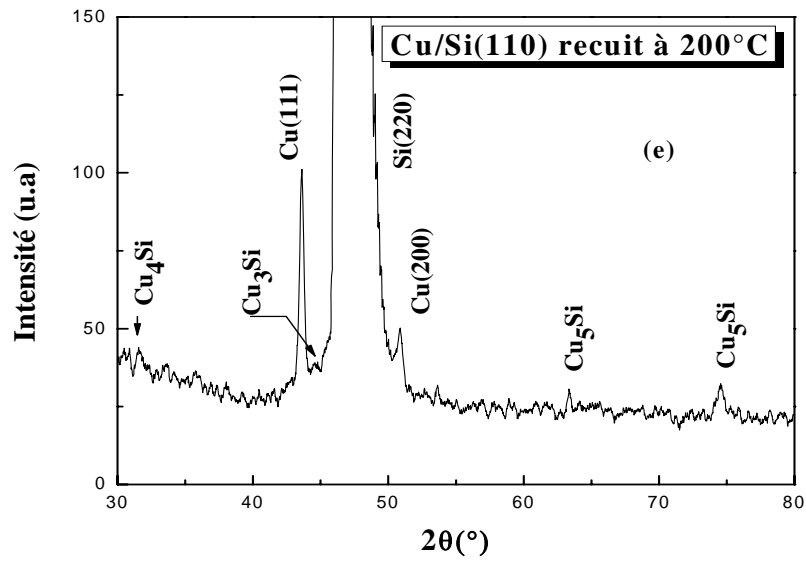


Figure III.3. (e) : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu (1000Å)/Si (110) recuit à 200°C.

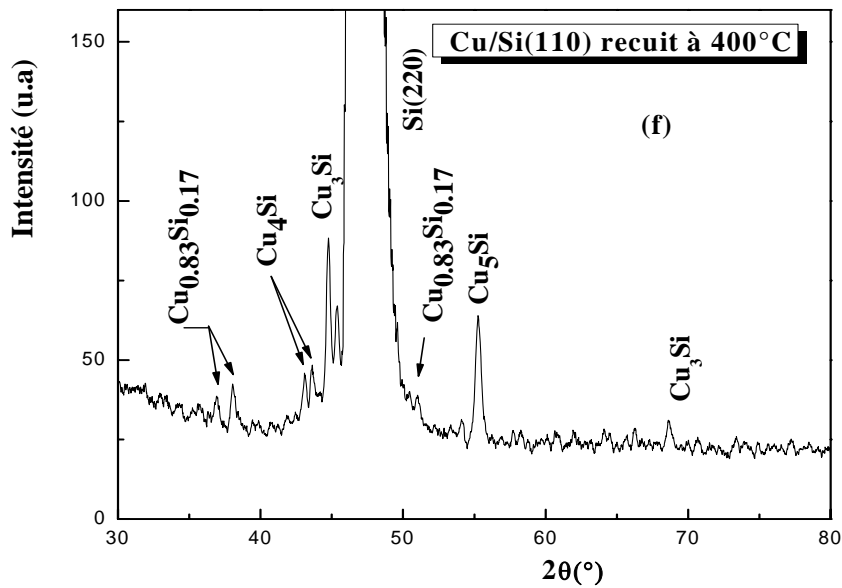


Figure III.3. (f) : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu (1000Å)/Si (110) recuit à 400°C

Le spectre représenté sur la figure III.3.d correspond à l'échantillon Cu (1000Å)/Si(110) non traité thermiquement, c'est-à-dire à une couche de cuivre d'épaisseur 1000Å déposée sur un substrat de silicium d'orientation (110). On y remarque deux pics très intenses et larges, l'un correspond au cuivre Cu(111) et l'autre au signal du substrat Si (220). Aucune réaction à l'état solide ne s'effectue à l'interface Cu/Si, à la température ambiante. Par contre après un recuit à 200°C (figure III.3.e) pendant 45mn, on remarque l'apparition de plusieurs pics correspondant aux siliciures du cuivre Cu₃Si, Cu₄Si et Cu₅Si d'intensités comparables. Nous remarquons aussi la présence d'un pic relativement intense correspond au cuivre Cu (111) mais aussi l'apparition du pic Cu(200) de plus faible intensité. Ceci indique qu'il y a une quantité du cuivre qui n'a pas été consommée par la réaction, mais surtout on remarque une réorientation de certains grains vers la direction (100)(mise en évidence par le Cu(200)). Ces derniers pics disparaissent après un recuit à 400°C (figure III.3.f), ce qui veut dire qu'il y a une réaction complète entre Cu et Si, faisant apparaître d'autres pics correspondant aux siliciures du cuivre Cu_{0,83}Si_{0,17} et l'augmentation de l'intensité correspond au Cu₃Si et Cu₅Si par rapport aux autres phases. L'intensité du pic Cu₃Si est ici relativement importante, contrairement à ce que nous avons observé après le recuit à 200°C. On note aussi la présence du signal du substrat Si (220).

- *Système Cu (1000Å)/Si (111)*

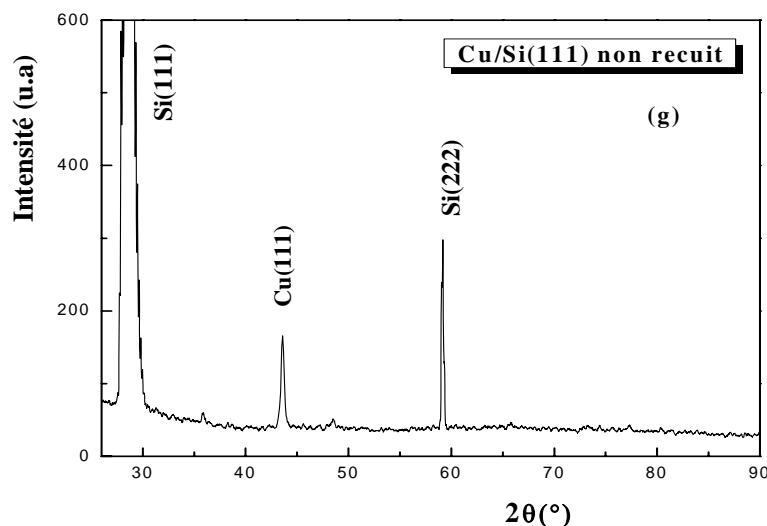


Figure III.3. (g) : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu (1000Å)/Si (111) non recuit.

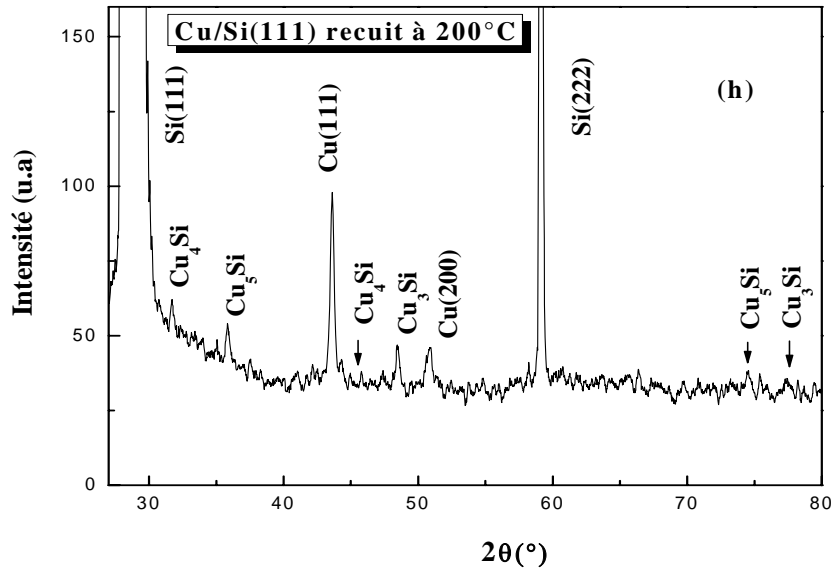


Figure III.3. (h) : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu (1000Å)/Si (111) recuit à 200°C

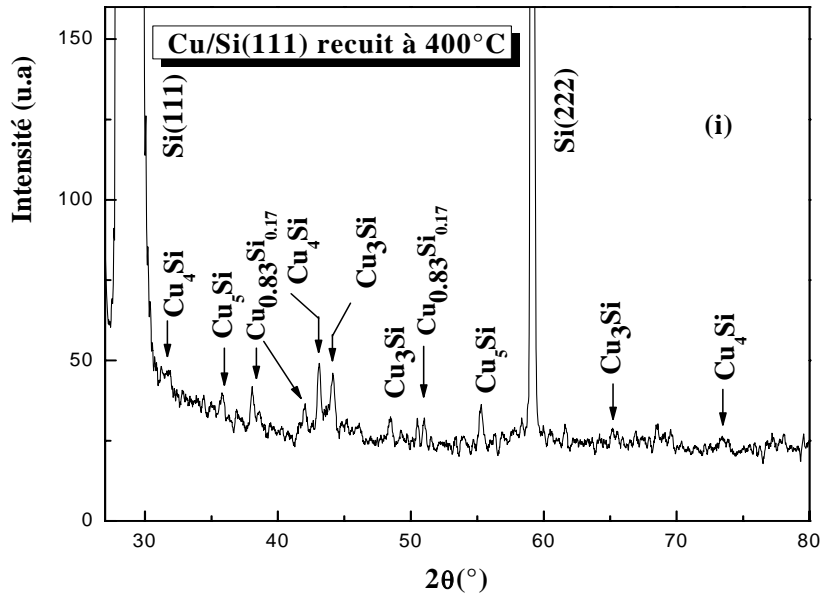


Figure III.3. (i) : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu (1000Å)/Si (111) recuit à 400°C

Sur la figure III.3.g nous avons représenté le spectre DRX de l'échantillon Cu(1000Å)/Si (111). Sur cette figure nous remarquons la présence d'un seul pic correspondant au cuivre Cu (111), qui représente la couche déposée sur le substrat Si (111). L'orientation de la couche Cu est similaire à l'orientation du substrat de silicium, dont la présence est mise en évidence par deux pics: Si (222) et Si (111). Ceci montre qu'aucune réaction à l'état solide ne s'est passée à la température ambiante. Mais le recuit à 200°C du même échantillon (figure III.3.h) a engendré la formation des siliciures du cuivre Cu_5Si , Cu_4Si et Cu_3Si dont les pics ont pratiquement la même intensité; il y a toujours la présence d'un pic du cuivre Cu (111). Le spectre représenté sur la figure III.3.i montre qu'il y a une réaction complète entre le cuivre de la couche déposée et le silicium Si (111), à 400°C, faisant apparaître les pics correspondant aux siliciures Cu_3Si , Cu_4Si , Cu_5Si et $\text{Cu}_{0.83}\text{Si}_{0.17}$, les pics correspondants aux phases Cu_3Si et Cu_4Si étant les plus importantes, indiquant une plus grande stabilité de ces deux phase. Ces résultats sont en bon accord avec les ceux trouvés par Chin Ain Chang [1] qui a étudié un film mince de cuivre sur Si (111) traité à 200°C où l'épaisseur de la couche du cuivre est de 2000Å : Cu_4Si est le seul siliciure qui se forme à l'interface Cu/Si (111). Cela aussi est en bon accord avec les résultats trouvés par Chun Rong et al [7], qui a étudié le comportement du silicium Si (111) implanté par le cuivre à différentes doses d'implantation, l'effet du traitement thermique à engendre la stabilité du deux composés Cu_4Si et Cu_3Si à l'intervalle 300°C à 540°C

- ***Etude des propriétés structurales***

Dans cette partie nous avons étudié les propriétés structurales d'un film mince du cuivre d'épaisseur 1000Å, déposée sur des substrats en silicium Si (100), Si (110) et Si (111) sans aucun traitement thermique. Les analyse de ces échantillons par la diffraction des Rayons X sont représentées sur les figures III.3. (a), (d) et (g).

- On remarque dans ces figures le cuivre s'épitaxie sur les substrats de silicium pour les orientations (100) et (111) mais pas sur le substrat Si (110).
- On remarque aussi qu'un seul pic du cuivre représente la couche cuivrée déposée ce qui indique que cette couche est monocristalline. Et cela est en un bon accord avec les résultats trouvés par Chin An Chang [1] ; qui a étudié des films minces en cuivre déposés sur des substrats de silicium Si (100), Si (111) où l'épaisseur était de 2000Å. L'analyse par la DRX montre que, sur le silicium Si (100), l'orientation préféré par le film mince du cuivre est Cu (100) et sur Si (111) l'orientation préféré est Cu (111).

Sur le tableau III.3 nous avons porté le paramètre de maille et la taille des grains de la couche de cuivre pour les trois orientation du substrat Si (100), Si (110) et Si (111).

Pour calculer le paramètre de maille, nous avons procédé comme suit: nous avons calculé la distance interréticulaire à partir de la loi de Bragg:

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

pour l'ordre 1. Le paramètre de maille est ensuite donné par la relation:

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

La taille des grains représentée sur ce même tableau a été calculée de la manière suivante:

$$D = \lambda / (2 \Delta \theta \cos \theta).$$

Après le fit du pic du cuivre qui donne la position du pic 2θ et la largeur à mi-hauteur $\Delta(2\theta)$. Le paramètre de maille, la taille des grains et la texture sont illustrées dans le tableau III.3.

Tableau III.3. Paramètre de maille, la taille des grains et la texture de la couche de cuivre sur les trois substrats.

<i>Système</i>	<i>Cu/Si (100)</i>	<i>Cu/Si (110)</i>	<i>Cu/Si (111)</i>
<i>Propriété</i>			
<i>Paramètre de maille a (Å)</i>	3.592	3.918	3.593
<i>Taille des grains D (Å)</i>	147	340	290
<i>Texture</i>	<100>	<111>	<111>

III.3.1.2. Etude du Système Cu/Sb/Si

L'analyse des échantillons par la diffraction des rayons X nous informe sur la cinétique de la croissance des phases formées à l'interface Cu/Sb/Si. Les spectres de la diffraction des rayons X suivants correspondent aux échantillons Cu/Sb/Si non recuit, recuit à 200°C et recuit à 400°C. Ces spectres ont été traités avec le logiciel des fiches ASTM. Les enregistrements radio cristallographiques ont été effectués à l'aide d'un diffractomètre de marque Philips (Bruker D8 Advance). La tension d'accélération et le courant dans le filament du tube à rayon X sont choisis égales à 40 KV et 40mA respectivement. Un filtre en nickel est utilisé afin de diminuer la raie monochromatique caractéristique $\text{CuK}\alpha$, l'enregistrement du détecteur θ - 2θ s'effectue entre 25° à 80°.

- *Etude de la formation des phases à l'interface cuivre/ antimoine/ silicium.*

➤ *Système Cu/Sb/Si (100)*

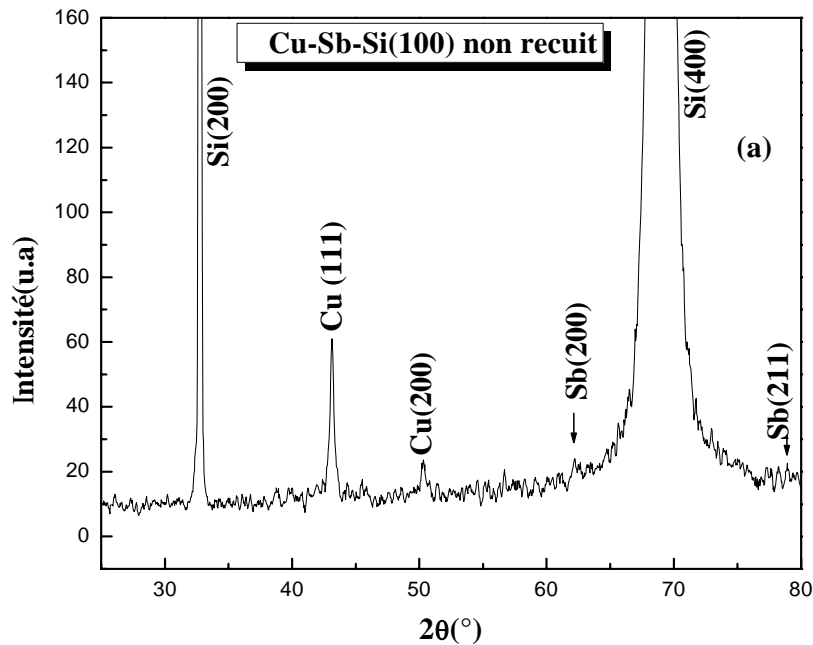


Figure III.4 (a) : Spectres de diffraction des rayons X d'échantillon Cu (575Å)/Sb (300Å)/Si (100) non recuit,

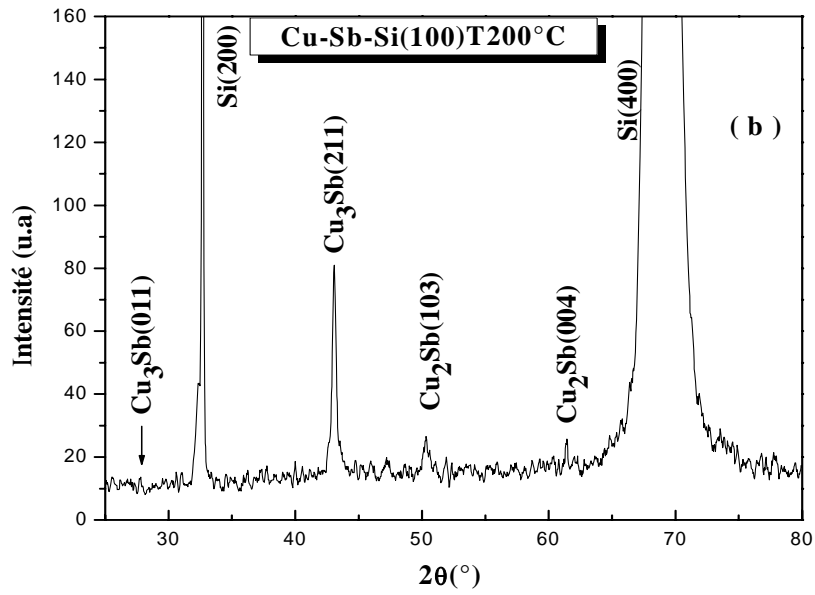


Figure III.4 (b) : Spectres de diffraction des rayons X d'échantillon Cu (575Å)/Sb (300Å)/Si (100) recuit à 200°C

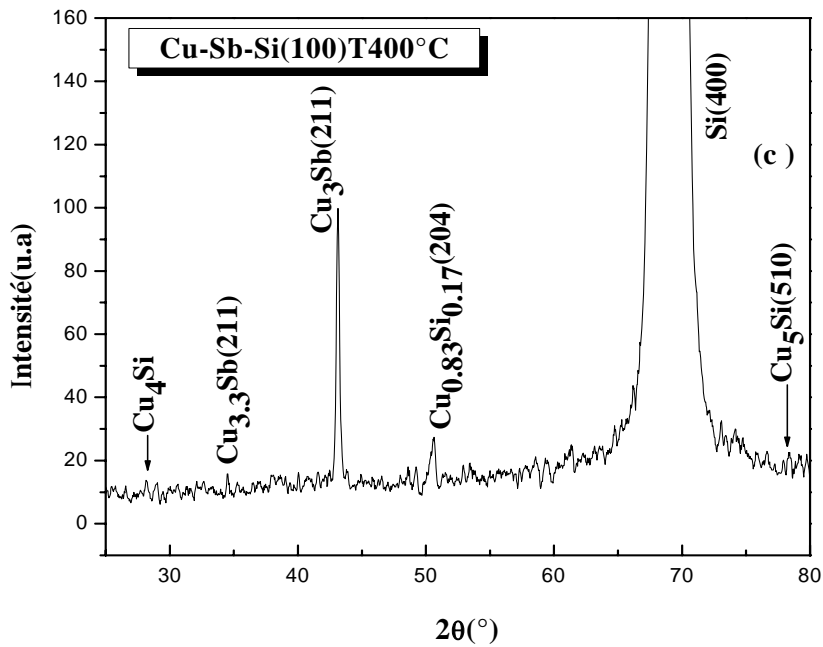


Figure III.4(c) : Spectres de diffraction des rayons X d'échantillon Cu (575Å)/Sb (300Å)/Si (100) recuit à 400°C

La figure III.4 (a) représente le spectre de la diffraction des rayons X pour l'échantillon Cu/Sb/Si (100) non recuit, où l'épaisseur du cuivre est de 575Å et celle de l'antimoine de 300Å. On remarque dans ce spectre, l'apparition de deux pics de cuivre Cu (111) et Cu (200), le premier relativement intense et l'autre faible, et deux pics correspondant à l'antimoine Sb (211) et Sb (200) de faible intensité, ainsi que deux raies attribuées au signal du substrat de silicium Si (200) et Si (400). A la température ambiante, aucune réaction à l'état solide ne s'effectue à l'interface Cu/Sb/Si (100).

La figure III.4 (b) représente le spectre de la diffraction des rayons X pour l'échantillon Cu/Sb/Si (100), avec une épaisseur de cuivre de 575Å et 300Å d'antimoine, analysé après un recuit thermique à 200°C avec un balayage 2θ de 25° à 80°. On remarque dans ce spectre l'apparition des deux pics assignés à la phase Cu₃Sb (211) relativement intense et le Cu₃Sb (201) de faible intensité, ainsi que deux autres pics assignés à la phase Cu₂Sb (103) et Cu₂Sb (004). On remarque aussi la présence du signal de substrat Si (200) et Si (400) [9]. De ce spectre, on constate l'existence d'une réaction à l'état solide seulement entre le cuivre et l'antimoine, qui génère la formation des phases Cu₃Sb et Cu₂Sb. On note aussi que la formation des siliciures de cuivre et d'antimoine est exclue, c'est-à-dire qu'il n'y a aucune réaction à l'état solide entre Cu-Si ou Sb-Si à 200°C.

La figure III.4 (c) représente le spectre de la diffraction des rayons X pour l'échantillon Cu/Sb/Si (100) avec une épaisseur de cuivre de 575Å et 300Å d'antimoine, analysé après un recuit thermique à 400°C avec un balayage 2θ de 25° à 80°. On remarque que l'intensité du pic correspond à la phase Cu₃Sb (211) devient plus important à 400°C qu'à 200°C, avec l'apparition de la phase Cu_{3,3}Sb (211), on remarque aussi des pics correspondants aux siliciures du cuivre Cu₄Si, Cu₅Si et Cu_{0.83}Si_{0.17}. A cette température il y a donc eu interdiffusion des atomes du cuivre à travers la couche barrière d'antimoine[8], par contre, nous ne remarquons aucune réaction entre les atomes d'antimoine et du silicium, ceci en parfait accord avec le système binaire Sb-Si qui ne présente aucune variation de phases [10] à cause de la faible solubilité d'antimoine dans le silicium. Donc la formation des siliciures d'antimoine est exclue. D'autre part, on remarque l'apparition du pic Si (400) et l'absence du pic Si (200). Dans cette gamme de recuit, la phase Cu₃Sb (211) montre une structure hexagonale compact (déduite des fiches ASTM).

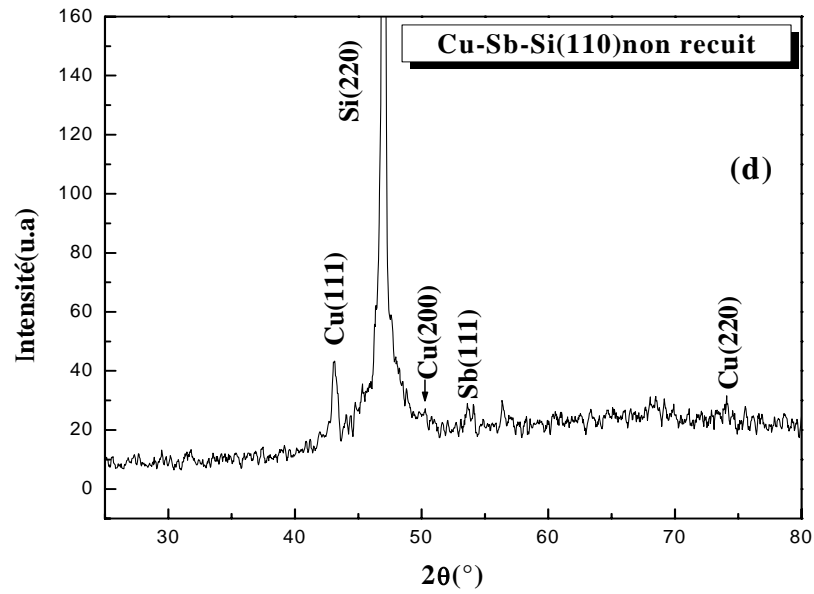
➤ *Système Cu/Sb/Si(110)*

Figure III.5. (d) : Spectre de diffraction des rayons X d'échantillon Cu (575Å)/Sb (300Å)/Si (110) non recuit.

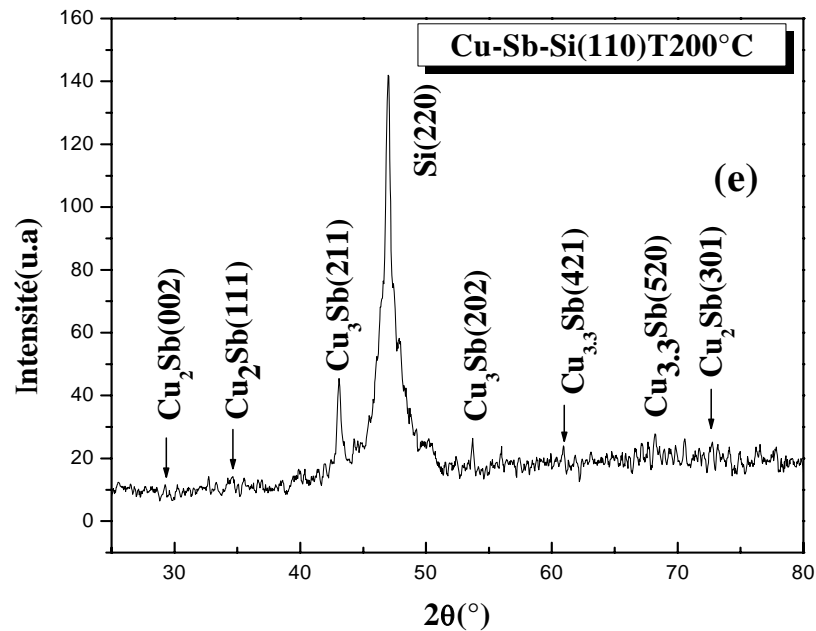


Figure III.5. (e) : Spectre de diffraction des rayons X d'échantillon Cu (575Å)/Sb (300Å)/Si (110) recuit à 200°C.

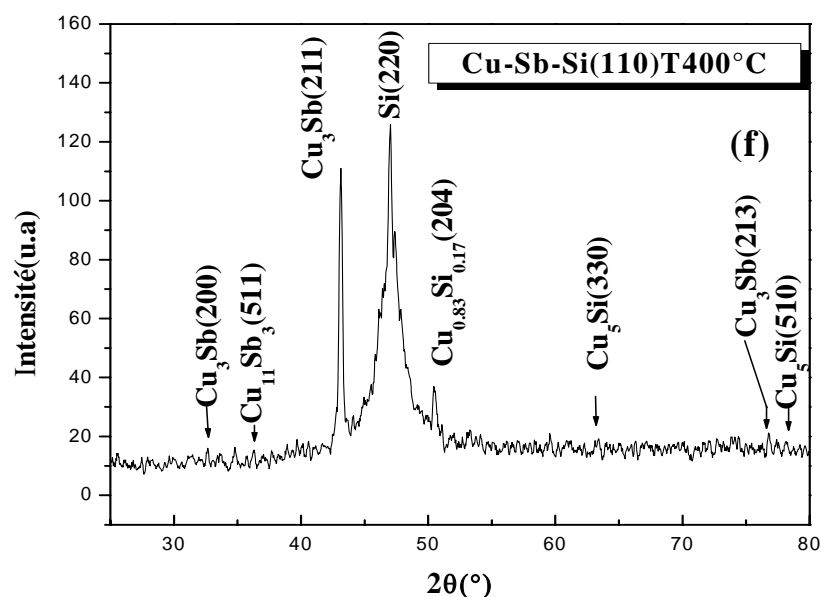


Figure III.5. (f) : Spectre de diffraction des rayons X d'échantillon Cu (575Å)/Sb (300Å)/Si (110) recuit à 400°C.

La figure III.5 (d) représente le spectre de la diffraction des rayons X de l'échantillon Cu/Sb/Si (110) d'une épaisseur de cuivre de 575Å et 300Å d'antimoine, analysé sans recuit thermique avec un balayage 25° à 80°. On remarque l'apparition d'un pic très intense correspond au signal du substrat Si (220), et des pics correspondent au cuivre Cu(111), Cu(220), ainsi que et le pic de l'antimoine Sb(111), ce qui indique une absence de réaction à l'état solide entre le cuivre et l'antimoine à température ambiante.

La figure III.5 (e) représente le spectre de la diffraction des rayons X pour l'échantillon Cu/Sb/Si (110) avec une épaisseur de cuivre de 575Å et 300Å d'antimoine, analysé après un recuit thermique à 200°C avec un balayage 25° à 80°. On remarque dans ce spectre l'apparition de plusieurs pics correspondants aux phases Cu_3Sb pics : Cu_3Sb (211), Cu_3Sb (421), Cu_3Sb (202) $\text{Cu}_{3.3}\text{Sb}$ (421), $\text{Cu}_{3.3}\text{Sb}$ (520), et Cu_2Sb pics : Cu_2Sb (301), Cu_2Sb (111) et Cu_2Sb (002), avec des pics de faible intensité. On note aussi la présence d'un pic assigné au signal du substrat Si (220). A cette température de recuit, il y a une réaction entre le cuivre et l'antimoine par contre il n'y a aucune formation des siliciures du cuivre et d'antimoine.

La figure III.5 (f) représente le spectre de la diffraction des rayons X de l'échantillon Cu/Sb/Si (110) avec une épaisseur de cuivre de 575Å et 300Å d'antimoine, analysé après un recuit thermique sous vide à 400°C avec un balayage 25° à 80°. On remarque l'intensité du

pic de la phase Cu_3Sb (211) dont l'intensité est devenue importante à 400°C , comparée à celle du même pic apparu après un traitement à 200°C : cette phase devient donc plus stable à 400°C . Les pics assignés aux phases Cu_3Sb (213), Cu_{11}Sb (511) ont des intensités relativement faibles à cette température de recuit. On note aussi l'apparition des siliciures du cuivre $\text{Cu}_{0.83}\text{Si}_{0.17}$, Cu_5Si (330) et Cu_5Si (510) avec des pics de faible intensité et un pic correspond au signal du substrat Si (220). La formation des siliciures de cuivre peut s'expliquer par l'interdiffusion des atomes du cuivre dans le substrat du silicium à travers la couche barrière d'antimoine. Ici aussi aucun siliciure d'antimoine n'est formé car le système binaire Sb-Si est un simple eutectique [10], qui exclut toute réaction entre le silicium et l'antimoine.

➤ *Système Cu/Sb/Si(111)*

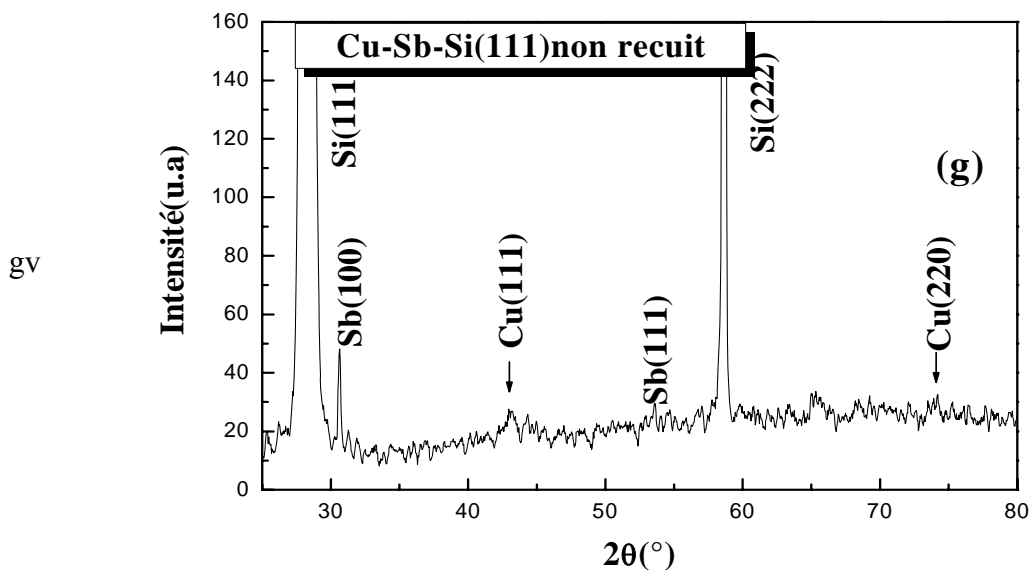


Figure III.6 (g) : Spectre de diffraction des rayons X d'échantillon Cu (575\AA)/Sb (300\AA)/Si (111) non recuit.

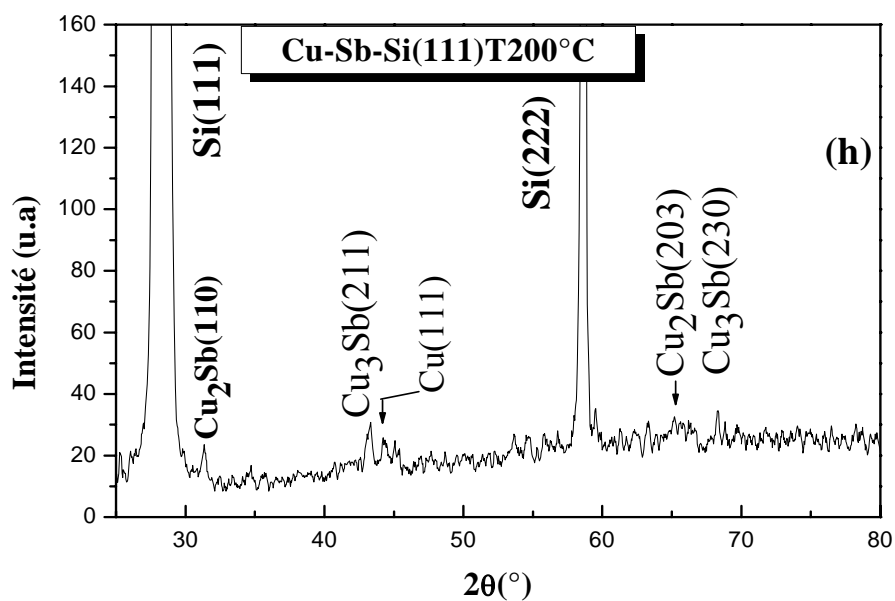


Figure III.6. (h) : Spectre de diffraction des rayons X d'échantillon Cu (575Å)/Sb (300Å)/Si (111) recuit à 200°C.

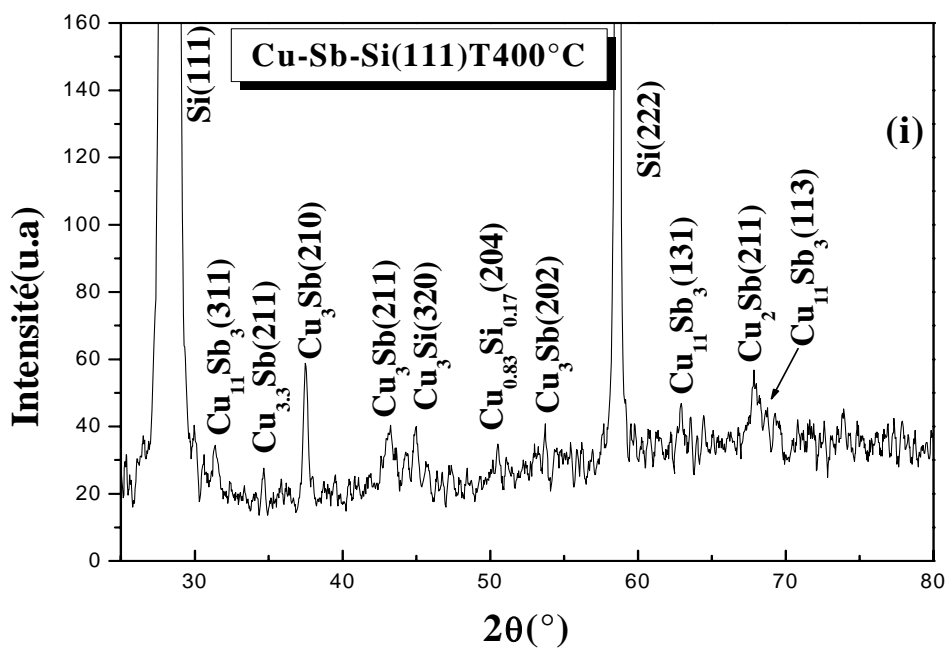


Figure III.6. (i) : Spectre de diffraction des rayons X d'échantillon Cu (575Å)/Sb (300Å)/Si (111) recuit à 400°C

La figure III.6. (g) représente le spectre de la diffraction des rayons X de l'échantillon Cu/Sb/Si (111) non recuit, où épaisseur du cuivre est de 575Å et celle de l'antimoine est de 300Å. On remarque dans ce spectre la présence deux raies très larges et intenses correspondant au signal du substrat Si (111), Si (222), conformément aux résultats de Chun Rong et al [7] et aux fiches ASTM. On remarque aussi deux pics correspondant à l'antimoine Sb (100), Sb (111), et deux pics assignés au cuivre Cu (111) et Cu (220) : À la température ambiante aucune réaction à l'état solide ne s'effectue à l'interface Cu/Sb/Si(111).

La figure III.6. (h) représente le spectre de la diffraction des rayons X de l'échantillon Cu/Sb/Si (111) recuit à 200°C, où épaisseur du cuivre est de 575Å et celle de l'antimoine est de 300Å. On observe deux pics correspondant à la phase Cu₃Sb (211) et Cu₃Sb (230), et deux pics assignés à la phase Cu₂Sb (203), Cu₂Sb (110) et un autre correspond au Cu (111), dû à une quantité de cuivre non consommée pendant la réaction. On remarque aussi la présence des deux pics attribués au substrat Si (111) à et Si (222) [7].

La figure III.6. (i) représente le spectre de la diffraction des rayons X de l'échantillon Cu/Sb/Si (111) recuit à 400°C, où épaisseur du cuivre est de 575Å et celle de l'antimoine est de 300Å. On observe l'apparition de plusieurs pics correspondant aux phases Cu₃Sb (210), Cu₃Sb (202), Cu₃Sb (211), Cu₁₁Sb₃ (311), Cu₁₁Sb₃ (113) Cu_{3,3}Sb (211), Cu₂Sb (211), et des pics correspondant aux siliciures de cuivre Cu₃Si (320), Cu_{0.83}Si_{0.17} (210). La formation de ces dernières est due à l'interdiffusion des atomes du cuivre dans le substrat [8]. Par comparaison avec les orientations du substrat Si (100) et Si (110), on remarque l'absence des siliciures Cu₄Si et Cu₅Si et seulement la présence du Cu₃Si à la même température de recuit 400°C. On note aussi l'absence des siliciures d'antimoine, et on observe la présence des pics du substrat Si (222) et Si (111) [7].

D'autre part, on peut dire que la phase Cu₃Sb (210) est la plus stable à 400°C avec une structure hexagonale compacte, déduite des fiches ASTM..

- **Etude des propriétés structurales**

Dans cette partie, nous avons étudié les propriétés structurales des films minces du cuivre et d'autres d'antimoine déposés par évaporation sous vide sur différentes orientations du substrat de silicium.

La diffraction des rayons X nous permet de calculer les paramètres du maille et la taille des grains du couches déposés, et cela par le fit du pic principal correspond à chaque couche.

L'application de la loi de Bragg pour calculer la distance interréticulaire par la relation suivante :

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

Et le paramètre de maille par la relation suivante :

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

La relation de Scherrer pour le calcul de la taille des grains.

$$D = \lambda / 2(\Delta\theta) \cos(\theta).$$

Où $\Delta(\theta)$ est la largeur à mi-hauteur.

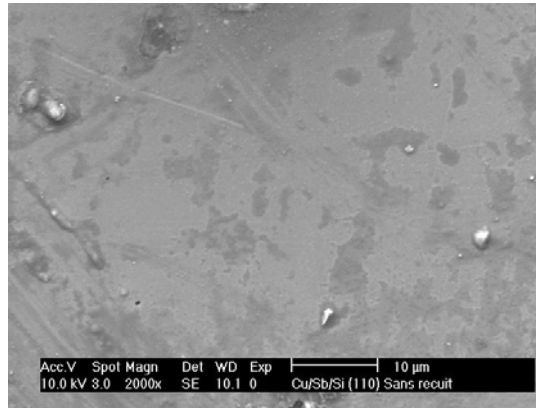
Nous avons étudié seulement les spectres DRX correspondant aux échantillons non traités thermiquement. On remarque sur la figure III.4 (a) que le cuivre préfère s'orienter en Cu (111) que Cu (200) sur Sb/Si (100), et la préférence de l'antimoine est l'orientation Sb (200) sur Si (100). Le paramètre de maille et la taille des grains calculés sont présentés dans le tableau III.4. Par contre sur le silicium Si (110) (figure III.5 (d)) l'orientation préférentielle du cuivre sur l'antimoine est Cu (111), et l'orientation de Sb est Sb (111)/Si (110). Mais sur l'orientation du silicium Si (111) (figure III.5 (g)) le cuivre est préféré d'orienter en Cu (111)/Sb (111) par contre l'antimoine s'oriente en Sb (100)/Si (111). Les paramètres de maille et la taille des grains du cuivre et à celle d'antimoine tabulés dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : paramètres du maille et la taille des grains dans les systèmes Cu/Sb/Si (100), Cu/Sb/Si (110) et Cu/Sb/Si (111) sans traitement thermique.

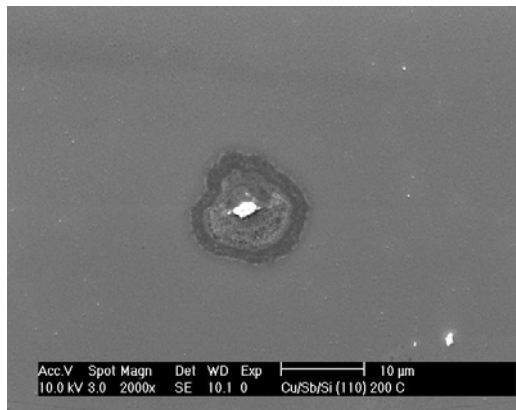
<i>Système</i>	<i>Cu/Sb/Si (100)</i>		<i>Cu/Sb/Si (110)</i>		<i>Cu/Sb/Si (111)</i>	
	<i>Cuivre</i>	<i>Antimoine</i>	<i>Cuivre</i>	<i>Antimoine</i>	<i>Cuivre</i>	<i>Antimoine</i>
<i>Propriété</i>						
<i>Paramètre de maille a (Å)</i>	3.629	2.984	3.629	2.956	3.629	2.915
<i>Taille des grains D (Å)</i>	249	179	194	252	134	385
<i>Texture</i>	<111>	<100>	<111>	<111>	<111>	<100>

III.3.2. La morphologie de la surface par MEB

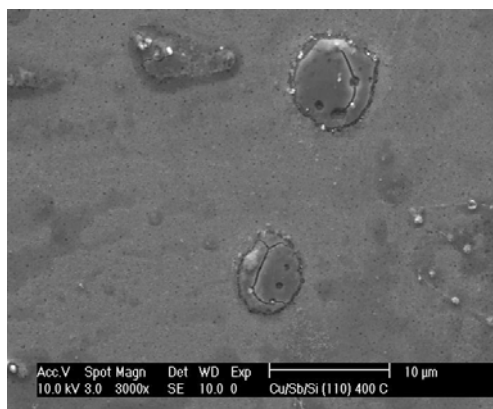
La morphologie de la surface des échantillons Cu/Sb/Si (110) et Cu/Sb/Si (111) avant et après recuit thermique est obtenue par l'analyse des échantillons avec le microscopie électronique à balayage.



(a)

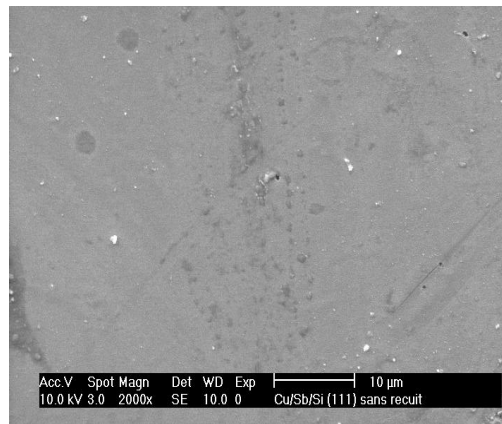


(b)

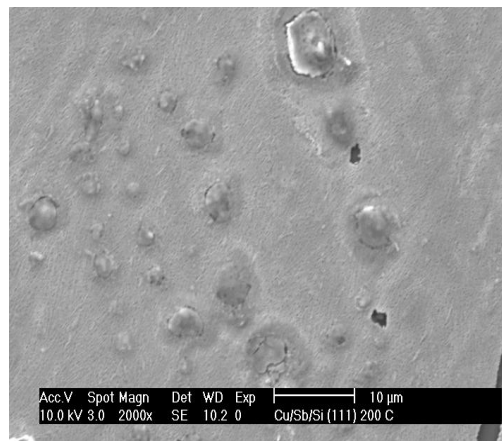


(c)

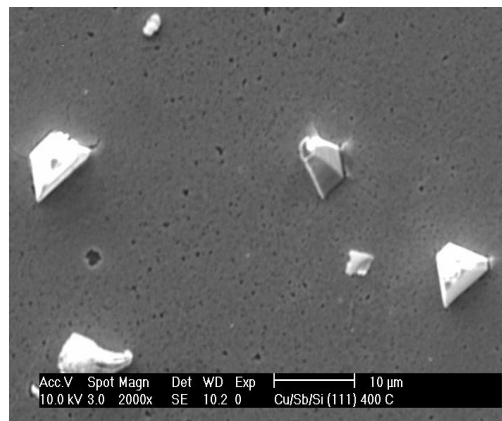
Figure III.7 : Micrographie MEB de l'échantillon Cu (575Å)/Sb (300Å)/Si (110)
(a) : non recuit, (b) : recuit à 200°C, (c) : recuit à 400°C



(d)



(e)



(f)

Figure III.8 : Micrographie MEB de l'échantillon Cu (575Å)/Sb (300Å)/Si (111)
(d) : non recuit, (e) : recuit à 200°C, (f) : recuit à 400°C.

Les figures (III.7) et (III.8) représentent la micrographie obtenus par la microscopie électronique à balayage (10KV avec un grandissement X 2000) des échantillons Cu/Sb/Si(110) et Cu/Sb/Si(111), avant et après subir des traitements thermique à 200°C et à 400°C.

On remarque que la surface correspondant aux échantillons non traité thermiquement est homogène et ne présente aucun relief (figures III.7 (a) et III.8 (d)).

Le traitement thermique a engendré des modifications sur la morphologie des échantillons représentés dans les figures (III.7 (b) et III.8(e)). On remarque la formation de clusters (des îlot) blancs et une plage noire correspond probablement à la matrice du silicium, pour l'échantillon Cu/Sb/Si(110). Mais sur Cu/Sb/Si(111), à 200°C, on remarque une plage grise et dense avec un début d'apparition de particules (cristallites) blanches et des anomalies noires correspondant à un début de coalescence entre les couches déposées,.

Dans les échantillons traités à 400°C (figure III.7. (c) et III.8 (f)) la surface de l'échantillon Cu/Sb/Si(111) contient des cristallites blanches, de différentes formes géométriques et une région grises avec des anomalies noires.

Certains chercheurs ont rapporté que la composition de ces cristallites blanches correspondait à des siliciures de cuivre formés après recuit et les anomalies noires sont des régions riches en silicium [3]. Dans l'échantillon Cu/Sb/Si (111), ces cristallites en forme de polygone qui couvrent les substrat correspondent à la phase Cu_3Sb dont la structure est hexagonale. Cette observation était rendue possible probablement à cause la faible épaisseur de chaque couche déposée (300Å pour l'antimoine et 575 Å du cuivre) et à l'intensité du faisceau d'électron qui pénètre et traverse donc les deux couches vers le substrat de silicium, et par conséquent nous avons observé des plages denses en silicium.

III.3.3. Etude de la diffusion par la technique RBS

Nous avons étudié par la technique RBS le phénomène de la diffusion en fonction de la température de recuit, seulement aux interfaces de l'échantillons Cu/Sb/Si (111). A l'aide du logiciel de simulation Rump, nous avons extrait les données obtenues sur les spectres énergétiques expérimentaux de rétrodiffusion des particules alpha 2MeV, sur chaque échantillon, avant et après un traitement thermique à 200°C et 400°C.

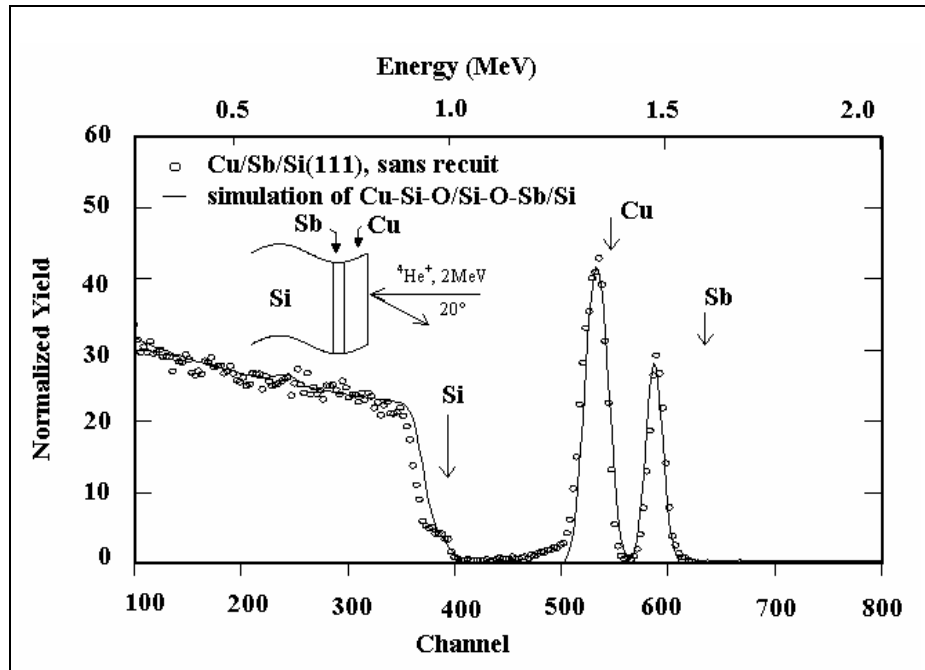


Figure III.9 : Spectre énergétique de rétrodiffusion des particules alpha 2MeV, sur l'échantillon Cu/Sb/Si (111) sans recuit thermique.

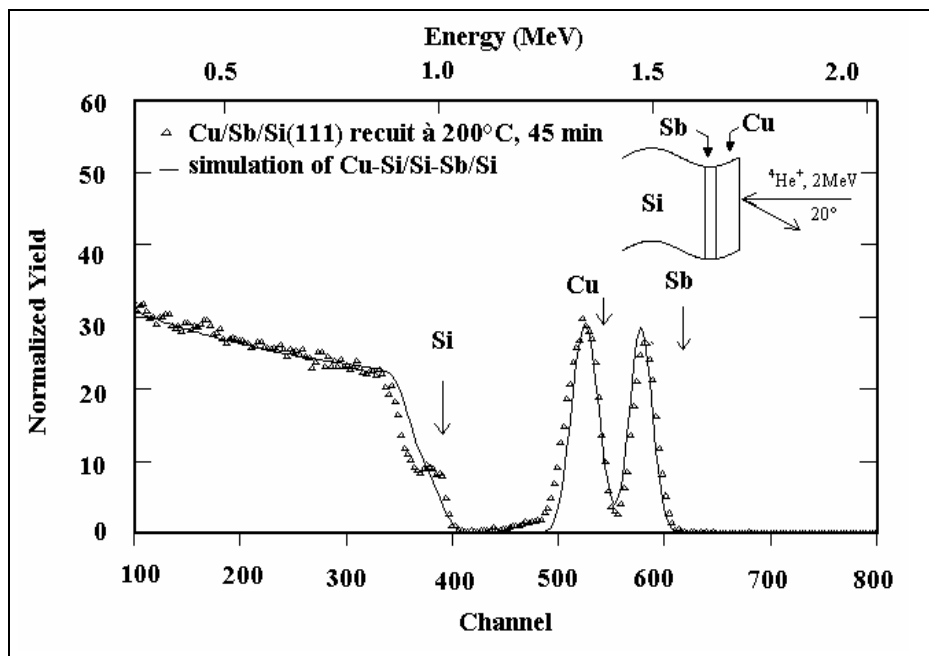


Figure III.10 : Spectre énergétique de rétrodiffusion des particules alpha 2MeV, sur l'échantillon Cu/Sb/Si (111) avec recuit thermique à 200°C.

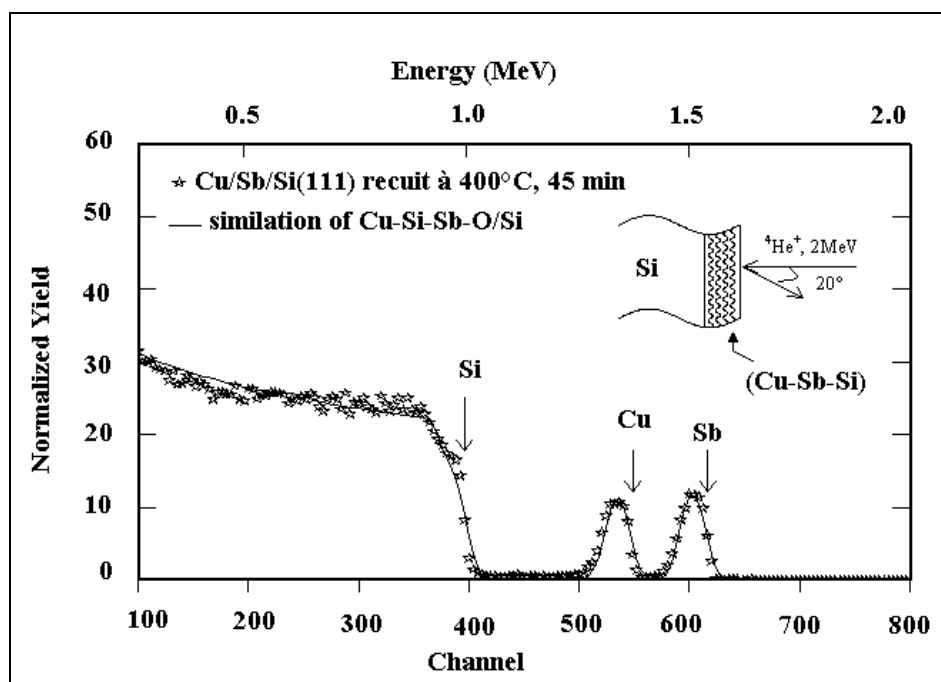


Figure III.11 : Spectre énergétique de rétrodiffusion des particules alpha 2MeV, sur l'échantillon Cu/Sb/Si (111) avec recuit thermique à 400°C.

Les tableaux suivants contiennent les données introduites dans le logiciel de simulation « Rump » selon la syntaxe **La, thi, comp**, correspond à chaque spectre.

Tableau III.5 : Données du spectre correspond à l'échantillon Cu/Sb/Si (111) sans recuit thermique

Layer1	Thickness 700 Å	Composition : Cu 0.6 / Si 0.2 / O 0.2
Layer2	Thickness 200 Å	Composition : Si 0.200/ O 0.2/ Sb 0.600
Layer3	Thickness 15000 Å	Composition Si 1.0 /

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

Layer 1	Thickness 700 Å	Composition Cu 0.5/ Si 0.5 /
Layer 2	Thickness 300 Å	Composition Sb 0.5/ Si 0.5/
Layer 3	Thickness 15000 Å	Composition Si 1.0/

Tableau III.7 : Données du spectre correspond à l'échantillon Cu/Sb/Si (111) Avec un recuit thermique à 400°C.

Layer 1	Thickness 1000Å	Composition Cu 0.15 / Si 0.7 / Sb 0.05 / O 0.1
Layer 2	Thickness 15000 Å	Composition Si 1.0 /

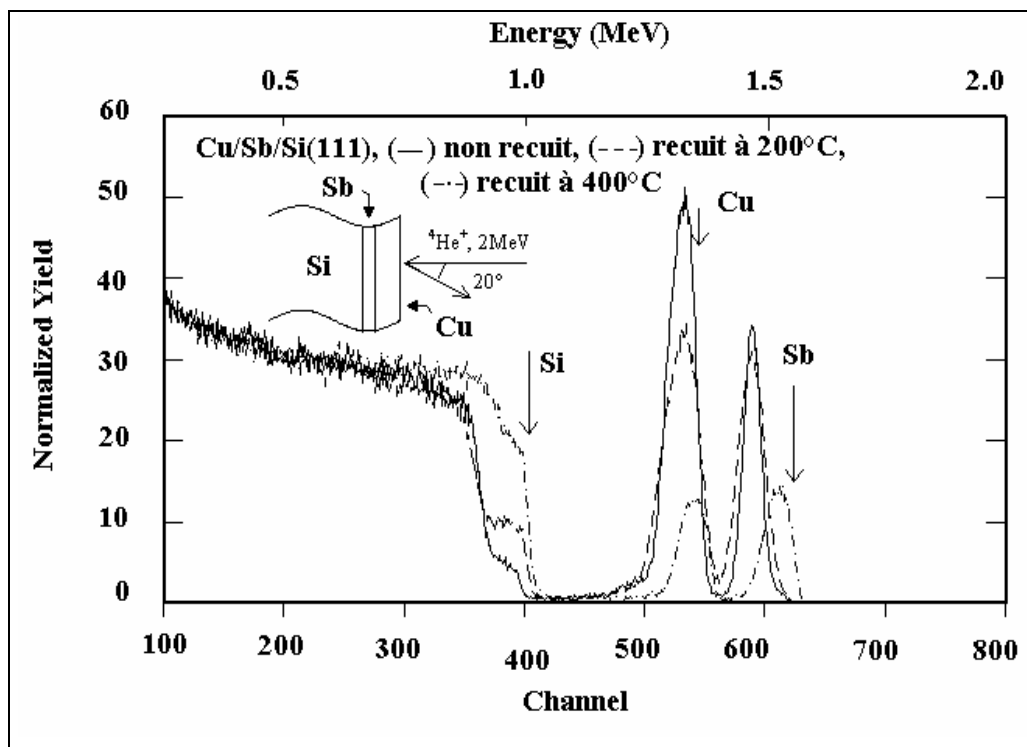


Figure III.12 : Superposition des spectres de rétrodiffusion des particules alpha 2MeV, sur l'échantillon Cu/Sb/Si (111) (—) sans recuit, (---) recuit à 200°C, (-.-.-) recuit à 400°C.

L'analyse des échantillons Cu/Sb/Si (111) sans recuit, recuit à 200°C et recuit à 400°C, par l'analyse RBS confirme bien les résultats obtenus par la diffraction X. Des spectres énergétiques RBS typiques ont été enregistrés sur des structures Cu/Sb/Si (111) avant et après recuit thermique à 200°C et 400°C pendant 45 minutes. Le spectre relatif à la structure non traitée thermiquement (Figure III.9 et Figure III.12 : symbole —) présente trois parties distinctes correspondant au film mince d'antimoine et un autre voisin du cuivre du côté des énergies élevées et le troisième correspond au substrat de silicium du côté des énergie faibles. L'allure de ces trois parties (signaux) est très abrupte à l'interface Cu/Sb/Si avec une interdiffusion faible du silicium vers la surface dont la composition des couches est de 60at% en cuivre, 20at% en silicium et de 20at% en oxygène. Les spectres RBS présentés en ligne (- - -) et (-.-.-) dans la figure.III.12, des échantillons traités thermiquement ne sont pas similaires à ceux de l'échantillon de référence, à cause de la diffusion de silicium très remarquable à 200°C qui arrive presque à la surface à 400°C, contrairement à ce qui apparaît dans le spectre de l'échantillon non traité. Aussi, nous observons une différence dans la composition et les épaisseurs de chaque couche, dans chaque échantillon, variant avec la température de recuit, qui active le phénomène de la diffusion entre les couches : A 200°C, nous avons, dans la première couche, 50at % de cuivre et 50at% de silicium, dans la deuxième couche nous avons 50at% de Sb et 50at% de Si, mais à 400°C la compositions devient 70at% en silicium, 15at% de cuivre, 5at% d'antimoine et 10at% d'oxygène. Cette évolution de la diffusion du silicium vers la surface s'effectue, dans un premier temps, au cours de la déposition des couches par évaporation dans l'échantillon de référence, ensuite à cause de l'effet de recuit à 200°C et à 400°C, pour les deux autres échantillons. Aussi on observe un déplacement des signaux du cuivre, du silicium et de l'antimoine vers les énergies élevées et une diminution dans la hauteur avec l'augmentation en largeur à 400°C, cela montre que les trois éléments atteignent la position de surface, d'où le phénomène de la coalescence entre les couches, qui engendre la création des composés intermédiaires, identifiés par la DRX et observé par le MEB.

Par ailleurs, une courbure apparaît sur le front supérieur du signal du substrat, dans les spectres RBS (Fig.III.9 et Fig.III.10) à cause de la présence des contaminants organiques (carbone et oxygène) dû probablement aux conditions expérimentales dans lesquelles le recuit thermique a été fait, tel que le temps de refroidissement, et l'influence du pompage dans le tube à quartz effectué à l'aide d'une pompe à diffusion d'huile, mais à 400°C, on ne remarque plus de courbure dû au contaminants organiques, à cause du phénomène du dégazage.

Le profil en concentration est obtenu avec la simulation RBS à l'aide du logiciel Rump, qui permet, en plus de l'extraction des données du spectre expérimental par la superposition avec le spectre simulé, l'obtention des diagrammes pour le profil théorique en concentration, généré par le fit des spectres énergétiques expérimentaux RBS des échantillons Cu (575Å)/Sb (300 Å)/Si (111), c'est-à-dire, un pourcentage atomique en fonction du profondeur «Depth ($\times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$)» dans les figures III.13.(a, b et c).

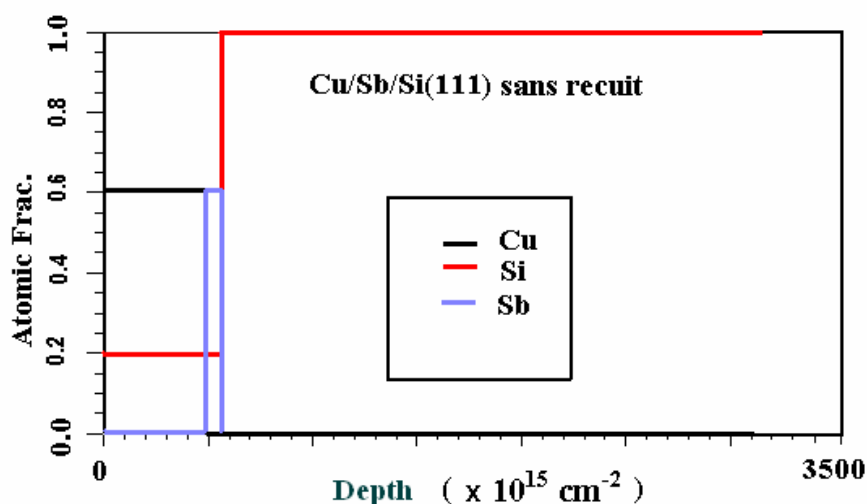


Figure III.13.a. Profil de concentration théorique généré par le fit du spectre énergétique expérimental RBS de l'échantillon Cu (575Å)/Sb (300 Å)/Si (111), non recuit.

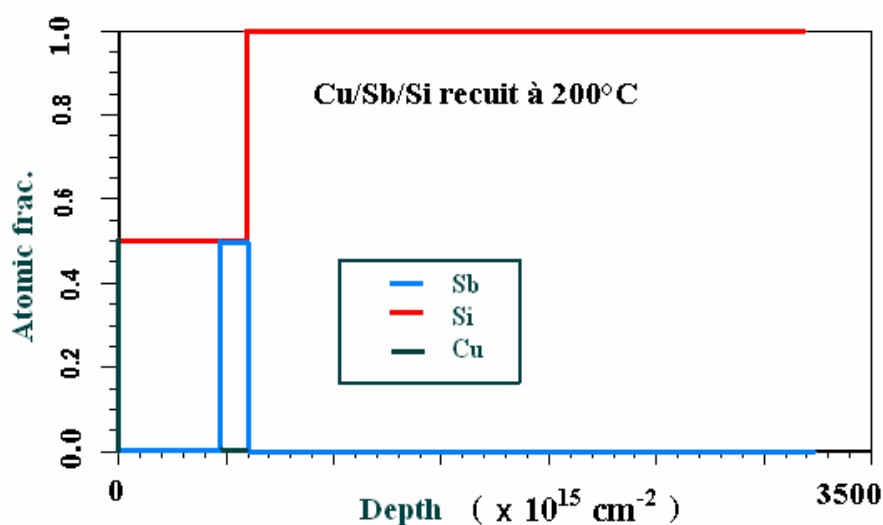


Figure III.13.b. Profil de concentration théorique, généré par le fit du spectre expérimental RBS, de l'échantillon Cu (575Å)/Sb (300 Å)/Si (111), recuit à 200°C.

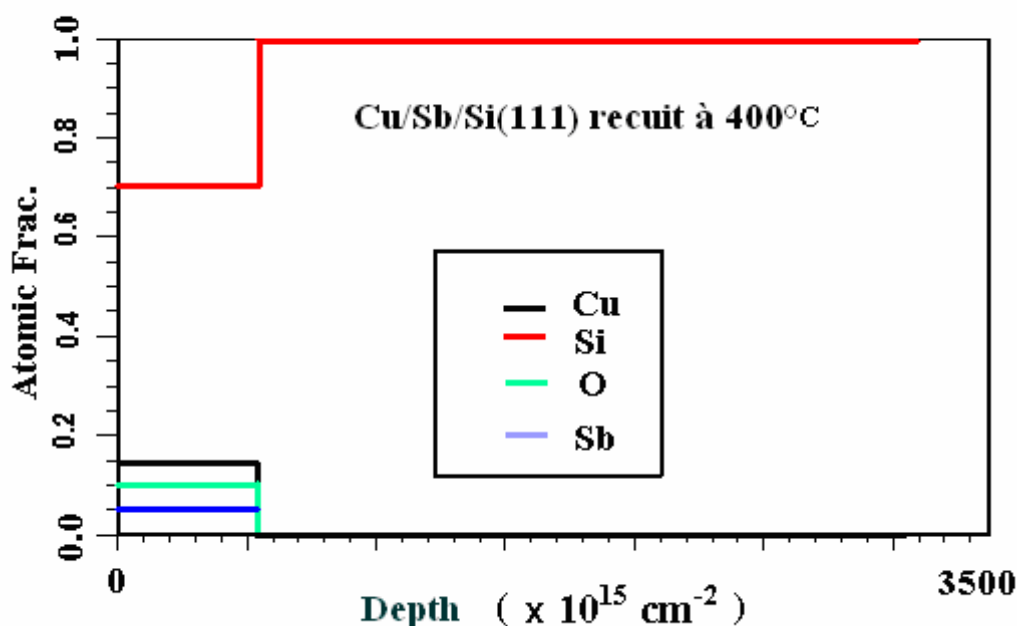


Figure III.13.c. Profil de concentration théorique, généré par le fit du spectre expérimental RBS, de l'échantillon Cu (575Å)/Sb (300 Å)/Si (111), recuit à 400°C.

La composition des couches correspondant à l'échantillon de référence (Figure III.13.a) est, dans la première couche, 60at% de cuivre, 20at% de silicium, 20at% d'oxygène ; dans la deuxième couche elle est de 60at% d'antimoine, 20at% de silicium et de 20at% d'oxygène. L'épaisseur de ces couches, confirmée par la méthode RBS, est de 700 Å et 200Å pour la première et la deuxième couche respectivement. Mais dans l'échantillon traité à 200°C (Figure III.13.b.) la composition de la première couche est de 50at% de cuivre, 50at% de silicium et même pour la deuxième couche, 50at% d'antimoine et 50at% en silicium ; donc une interdiffusion moyenne du silicium vers les deux couches. L'épaisseur de ces deux couches est de 700 Å et 300 Å respectivement.

Par contre pour le recuit à 400°C (Figure III.13.c), la simulation montre qu'il y a une forte interdiffusion dans les deux couches, ce qui crée en surface une mixture des trois éléments, Cu, Sb et Si, dont la composition est de 15at% en cuivre, 5at% d'antimoine, 70at% de silicium et 10at% d'oxygène où l'épaisseur de cette mixture est de 1000Å. Cela confirme bien les résultats obtenus par la diffraction des rayons X concernant l'identification des phases formés entre les trois éléments Cu₃Si, Cu₃Sb, Cu₄Si, à 400°C.

III.4. Discussion

- **Système Cu/Si**

Le système Cu/Si a été étudié au moyen de la diffraction des rayons X, ce qui a permis d'identifier les diverses phases formées, avant et après une série de recuit à 200°C et à 400°C pendant 45 min.

Sur les échantillons non traités thermiquement, aucune réaction à l'état solide ne s'effectue à l'interface Cu/Si à la température ambiante. On remarque sur les spectres DRX, qu'un seul pic du cuivre représente la couche cuivrée déposée, ce qui indique que cette couche est monocristalline, en outre nous avons observé une épitaxie entre la couche de cuivre déposée sur le substrat de silicium Si(100) (Cu(200)/Si(100)) et Si(111) Cu(111)/ Si(111). En effet, l'analyse par la DRX montre que sur le silicium Si (100) l'orientation préférée par le film mince du cuivre est Cu (100) et sur Si (111) l'orientation préférée est Cu (111). Les dépôts de cuivre sur le substrat Si(110) n'ont montré aucune épitaxie. Cela est en un bon accord avec les résultats trouvés par Chin An Chang [1] qui a étudié des films minces en cuivre déposés sur des substrats de silicium Si (100), Si (111) où l'épaisseur était de 2000Å.

Après le recuit à 200°C, les mêmes siliciures, Cu₃Si, Cu₄Si et Cu₅Si apparaissent dans des pics, sur les trois substrats (Si(100) Si(110), Si(111)) bien qu'avec des intensités différentes : sur Si (100), Cu₃Si a un pic plus intense que les autres pics correspondants aux autres siliciures. Mais sur Si (110) et Si (111) les intensités des pics correspondants aux différentes siliciures formés sont relativement proches. On note aussi, à cette température de recuit, la présence des pics correspondants au cuivre non consommé pendant la réaction à l'état solide entre le cuivre et les divers substrats et cela dans toutes les orientations.

Mais dans le même échantillon traité à 400°C, on ne remarque plus la présence d'un pic correspondant au cuivre ; ce qui indique qu'une réaction a consommé totalement le cuivre et a engendré la formation d'autres siliciures du cuivre telles Cu_{0,83}Si_{0,17},

On note aussi des changements remarquables sur les intensités des pics correspondants aux siliciures formés, et cela nous permet de d'observer que: sur Si(100), Cu₄Si est la phase la plus stable que Cu₃Si et Cu₅Si, sur Si(110) Cu₃Si, et Cu₅Si sont plus stables que Cu₄Si, mais sur Si(111) Cu₃Si et Cu₄Si sont plus stables que la phase Cu₅Si.

Dans cette étude nous observé la formation de diverses siliciures de cuivre Cu₃Si, Cu₄Si, Cu₅Si à 200°C et en plus de la phase Cu_{0,83}Si_{0,17} à 400°C. Ces phases sont en accord avec le diagramme de phase binaire Cu-Si (rapporté dans le paragraphe I.7.1). Ce qui est intéressant dans la réaction

Cu-Si, c'est la formation des composés Cu_3Si et Cu_4Si qui est favorisée au détriment des autres composés que permet le diagramme de phase Cu-Si. Ceci peut être expliqué par la considération de certains paramètres thermodynamiques tels l'enthalpie libre de formation dont la valeur influence sur la stabilité des composés de cuivre. Les enthalpies libres de formation pour Cu_3Si , Cu_4Si et Cu_5Si ont pour valeurs respectivement (-4.1, -3.4 et -2.9).

Ces résultats obtenus sur la cinétique de formation et la croissance des phases formées à l'interface Cu/Si (100), Cu/Si (110) Cu/Si (111) et sont en bon accord avec des travaux qui ont étudié le même système par différentes méthodes de dépôt et de caractérisations [1-3-7]:

D'après Ching An Chang, [1] la réaction entre une couche mince de cuivre et le silicium monocristallin a pour conséquence la formation de la phase Cu_3Si sur Si (100) et Cu_4Si sur Si (111) à partir de 170°C sous atmosphère $\text{N}_2\text{-H}$. De même, il est rapporté que l'interposition d'une couche barrière, retarde cette réaction entre le silicium et le cuivre. Cela aussi est en bon accord avec les résultats trouvés par Chun Rong et al [7], qui ont étudiés le comportement du silicium Si (111) implanté par le cuivre à différentes doses d'implantation, l'effet du traitement thermique à engendre la formation et la stabilité des deux composés Cu_4Si et Cu_3Si à l'intervalle 300°C à 540°C . Ces résultats sont aussi confirmés par Acros et al [3] qui ont déposé une couche de cuivre d'épaisseur 1000\AA sur du silicium Si (100), par bombardement électronique. Après le recuit à 473K pendant 120 minutes, le premier composé riche en métal qui apparaît entre Cu-Si est Cu_3Si .

- **Système Cu/Sb/Si**

Le système Sb/Si est bien connu comme étant une simple eutectique pour une concentration de 97at% de Si à $630,76^\circ\text{C}$ [10], ceci a pour conséquence une solubilité extrêmement faible du silicium dans un film de Sb [18]; la formation de siliciures d'antimoine est donc exclue dans le système étudié. Par ailleurs, si on considère la grande solubilité de Sb dans Cu [17], la formation des composés Cu-Sb est très probable.

La diffusion dans les échantillons massifs de Cu /Sb a été suffisamment étudiée, cependant, dans ce système, sous forme de couches minces, seulement quelques travaux y ont été consacrés [13-14-15-16]. D'après des études menées sur l'interdiffusion de films minces Cu-Sb, déposés sur du verre, à l'aide de la spectroscopie Auger (AES) et la rétrodiffusion des particules alpha (RBS) pour diverses épaisseurs de Cu et Sb et pour diverses températures par Merabet et al. [13], les profils de concentration typiques de Sb et de Cu en fonction de la profondeur z et des diverses températures (150°C , 300°C , 500°C) prennent une forme étalée notable à partir de l'interface, cela témoigne de la diffusion mutuelle entre les deux éléments considérés. A la température de 200°C de recuit, le cuivre diffuse rapidement à travers la couche d'antimoine par les joints de grains et s'accumule sur sa surface. Le

décroissement de la concentration de Cu au dessus des cinq premières centaines d'angströms environ, à partir de la surface de la couche supérieure, indique aussi qu'une fois le cuivre atteint la surface libre de Sb, non seulement, il s'y accumule, mais rediffuse dans le sens inverse. Il faut enfin souligner que la diffusion du cuivre par les joints de grains d'antimoine est plus rapide que celle d'antimoine par les joints de grains de cuivre[14]. Un point remarquable en faveur de la rapidité de la diffusion de Cu dans Sb par rapport à celle de Sb dans Cu est la valeur presque nulle du gradient de concentration de Cu à $T = 300^\circ$ [13]. Ce fait indique que la diffusion intergranulaire de Cu dans Sb se produit avec une vitesse relativement grande. Dans un schéma très simplifié, le problème devient seulement une question de diffusion dans le volume des grains de Sb à partir de leurs joints, qui sont constamment remplis par la matière diffusante.

A une température située entre 150° et 300°C , le résultat de l'inter diffusion de Cu et de Sb est la formation d'une couche du composé intermétallique Cu_2Sb dont la teneur en Sb est environ 33 at %.

Après les traitements thermiques, dans l'intervalle de température $150\text{-}300^\circ$ [13], le même auteur a fait subir aux échantillons de nouveaux des recuits dans l'intervalle de température $350^\circ\text{-}600^\circ\text{C}$. quatre autres phases (ϵ , θ , χ , η ($\text{Cu}_{11}\text{Sb}_2$), β - Cu_3Sb) en plus des phases Cu_2Sb et Cu_9Sb_2 sont apparues dans l'intervalle de température considéré. Ce qui est en conformité avec le diagramme d'équilibre Cu-Sb (rapporté dans le paragraphe I.7.2).

Si on suppose que ce modèle de diffusion est applicable sous les conditions de notre travail (200°C et 400°C), on pourrait s'attendre donc à ce que le cuivre diffuse rapidement à travers la couche d'antimoine et arrive à l'interface Sb/Si et réagit avec le silicium en formant des siliciures.

A la température ambiante (de préparation), nous remarquons que pour les trois orientations du substrat, aucune réaction à l'état solide entre le cuivre et l'antimoine ne s'effectue aux interfaces Cu/Sb/Si. En effet, les seuls pics DRX présents dans le spectre sont ceux du cuivre, de l'antimoine et du silicium.

Après le recuit à 200°C , nous avons observé une interdiffusion des atomes de Cu, Sb et Si aux différentes interfaces. Dans le système Cu/Sb/Si, les analyses RBS ont montré que les atomes de silicium migrent à travers la couche de Sb et de Cu vers la surface. Les analyses de DRX ont montré, qu'à cette température, il y avait seulement formation des phases Cu_2Sb et Cu_3Sb , qui possèdent l'énergie de formation la plus faible relativement (-4.9, -0.54) ce qui est conforme avec le diagramme de phase binaire Cu-Sb, et cela dans toutes les orientations du substrat. Nous remarquons aussi que le cuivre a uniquement réagi avec le Sb malgré l'interdiffusion des trois éléments vers la surface ; en effet les analyses par RBS montrent une composition de 50at% de

cuiivre et 50at% de silicium dans la première couche, et 50at% d'antimoine et 50at% de silicium dans la deuxième couches aux l'interfaces de Cu/Sb/Si (111).: Ceci peut ne peut être expliqué que par la présence de la barrière d'antimoine : avant toute diffusion de cuivre ou de silicium la réaction Cu-Sb avait déjà commencé.

Après un traitement thermique à 400°C, nous remarquons la croissance d'une couche formée d'une mixture de Sb-Cu-Si qui a été détectée par les analyses RBS et MEB et traduite par des pics des rayons X de faible intensité et des compositions des couche identifiées par la technique RBS : Cu 15at%, Si 70at%, Sb 5at% et O 10at% dans le cas de l'orientation du substrat Si (111). Ici les pics de la diffraction DRX indiquent la formation des phases Cu_2Sb , Cu_3Sb , $\text{Cu}_{11}\text{Sb}_3$, et le siliciure de cuivre Cu_3Si , qui possède la plus faible énergie libre de formation par rapport aux autres siliciures (-4.1), mais nous n'observons aucune réaction entre les atomes de Sb et Si aux différents interfaces. Nous remarquons donc que le cuivre a essentiellement réagi avec le Sb : Ceci peut être expliqué par la présence de la barrière d'antimoine : avant toute diffusion de cuivre ou de silicium la réaction Cu-Sb avait déjà commencé.

Les conditions de notre travail ont conduit à la formation de certains composés de cuivre plutôt qu'à tout ce que permettent les diagrammes de phase binaires Cu-Sb et Cu-Si. Cet aspect peut être expliqué en considérant certains paramètres thermodynamiques telle l'enthalpie libre de formation ΔH : il est établi que la stabilité des composés de cuivre dépend des valeurs de ΔH de Cu avec Sb et Si. Les valeurs de ΔH des composés qui peuvent être formés tels Cu_2Sb , Cu_9Sb_2 , $\text{Cu}_{11}\text{Sb}_2$, Cu_3Si , Cu_4Si , et Cu_5Si sont respectivement -4.23, -0.54, -0.26, -4.1, -3.4, et -2.9, [11-12]. En considérant la grande solubilité of Sb dans Cu, la formation des composés Cu-Sb était prévisible. En conclusion, ce qui ressort de notre étude et des diverses autres études, sur le système Cu-Sb sous forme de couche mince est que:

(i) Dans l'intervalle de température 150–300°C, indépendamment de la composition du film, le seul composé qui se forme est Cu_2Sb ;

(ii) Des recuits supplémentaires dans l'intervalle 350–600°C conduit à la transformation complète de la phase Cu_2Sb en Cu_9Sb_2 , dans le cas d'excès de cuivre

En tenant compte de points sus mentionnés, on peut conclure que, dans le système étudié, le composé Cu_2Sb serait plus stable que les autres phases pour des températures inférieures à 300°C. A des températures supérieures à 300°C, le composé le plus stable serait évidemment la phase Cu_3Si puis Cu_4Si , comme nous l'avons observé. Nous n'oublierons pas de mentionner que l'atome de cuivre est considéré comme étant le diffusant interstitiel le plus rapide dans Si avec

énergie d'activation of 0.43 eV. [6] Dans le Silicium cristallin (c-Si), il est bien connu que les impuretés ayant une diffusion rapide, tel le cuivre, peuvent être piégées dans les défauts (Gettering).

On peut donc voir que la couche d'antimoine retarde la formation de siliciures (à 200°C) mais ne peut totalement stopper la formation de siliciures (à 400°C). Avec l'augmentation de la température, les atomes de Cu arrivent à surmonter la couche barrière d'antimoine. Ce freinage ne peut être consolidé que par des épaisseurs plus grandes d'antimoine.

III.5. Bibliographie

- [1] Chin. An. Chang, *J.Appl.phys.*67 (1) (1990) p.566.
- [2] Chin. An. Chang and CF.K.Hu, *Appl.Phys.Lett.*57 (6), (1990), p.517.
- [3] A.Cros, O.Abolfotoh and K.N.Tu, *J.Appl. Phys.* (67(7), (1990), p.3328.
- [4] S.P. Murarka, *Silicides for VLSI Applications*, Academic Press, London, 1983.
- [5] A.Cricenti et al, *Phys Review B* (62) (15) p9931.
- [6] Hall. RN, Recette JH. *J Appl Phys*, 1964; 379.
- [7] Chun Rong, Jizhong Zhang, Wenzhi Li, *Applied Surface Science* 220 (2003) p 40–45.
- [8] Benkerri et al, *Materials Science in Semiconductor Processing* 7 (2004) p 319–324.
- [9] B.-C.Kang, O. M.Moon, J.-H.BOO, *Thin solid films*, 501 (2006) 181-185.
- [10] R. W. Olesinski and G. J. Abbaschian, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 6 (5) 445-448; 501-502 (1985).
- [11] Smithells CJ. *Metals reference book*, 5th ed. London: Butterworths; 1976.
- [12] Nicolet M-A, Lau SS. *VLSI electronics microstructure science*, vol. 6. New York, NY: Academic Press; 1983.
- [13] A. Merabet, R. Halimi, *Surface Science* 223 (1989) 599-606.
- [14] R. Halimi, A. Merabet, *Thin Solid Films*, 182 (1989) L 17 -L20.
- [15] R. Halimi, D. Hamana et E. M, chpilevski, *Thin Solid Films*. 139(1986) 147.
- [16] M. Benkerri et al, *International Journal of Inorganic Materials* 3 (2001) 1299–1301.
- [17] Rajda B. Hutni Listy 1958; 13(8):761.
- [18] Jette et E .B.Gbert, *J. Phys. Chem*, I, 1933, 753-755.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Notre objectif dans ce présent travail, était dans un premier temps, d'étudier les paramètres d'évaporation du cuivre et de l'antimoine à l'aide d l'évaporateur MECA2000 du laboratoire ENMC et d'étudier leur influence les uns sur les autres. Dans un deuxième temps, notre étude était axée sur l'interaction à l'état solide entre des films minces de cuivre et des substrats en silicium d'orientations (100), (110), (111), après des recuit de 200°C et 400°C. Après cela, nous avons étudié l'interaction, à l'état solide, entre des films minces de cuivre et d'antimoine déposés sur des substrats en silicium monocristallin de différentes orientations et leur cinétique de formation ainsi que la croissance des composés intermédiaires qui se forment aux interfaces Cu/Sb/Si, avant et après avoir fait subir une série de recuit à 200°C et 400°C durant 45 minutes à nos échantillons. Cela nous a permis d'étudier l'influence de la couche barrière d'antimoine sur la l'interdiffusion des différent éléments. Nous sommes arrivés aux conclusions suivantes :

A- Concernant les paramètres d'évaporation de chaque matériau :

- En vue d'évaporer le Cu et le Sb pour former les systèmes Cu/Si et Cu/Sb/Si, nous avons étudié les variation de la pression dans l'enceinte en fonction du courant de chauffage, qui passe dans les creuset en tungstène et porte à haute température le matériau à évaporer, et cela sous une vitesse de la pompe $V_p = 25000$ tour/minute. Ceci nous a permis d'optimiser les paramètres de dépôt.

B- Etude du système Cu/Si

- Aucune réaction à l'état solide ne s'effectue à l'interface Cu/Si à la température ambiante pour les trois orientations du substrat.

- Les couches de cuivre déposées sur Si (100) et Si (111) s'épitaxie sur le substrat.

- La couche de Cu déposée sur Si (110) ne s'épitaxie pas sur le substrat

- **A** la température de recuit de 200°C et pour les trois orientations, la réaction entre le film mince de cuivre de 1000Å sur des substrats de silicium Si (100), Si (110), et Si (111), engendre la formation des phases : Cu_3Si , Cu_4Si et Cu_5Si

- **A** la température de recuit de 400°C, les phases Cu_3Si , Cu_4Si et Cu_5Si restent stables t il y a apparition de la phase $\text{Cu}_{0.83}\text{Si}_{0.17}$

C- Etude Système Cu/Sb/Si

- il y a une absence de réaction à l'état solide entre le cuivre et l'antimoine à température ambiante.

- Le recuit des échantillons à la température de 200°C conduit à la formation et la croissance des phases Cu_2Sb , Cu_3Sb et il n'y a pas de formation de composés entre le cuivre et celle de silicium

- Le recuit à 400 °C des échantillons génère la stabilité complète du composé Cu_3Sb de la structure hexagonale compact et il y a apparition de la phase $\text{Cu}_{3,3}\text{Sb}$ (dans toutes les orientations du substrat) et $\text{Cu}_{11}\text{Sb}_3$ qui présente une structure orthorhombique (sauf dans Si (100)).

- Le recuit des échantillons à la température de 400°C conduit aussi à la formation de siliciures de cuivre (principalement Cu_3Si et $\text{Cu}_{0,83}\text{Si}_{0,17}$), et on note l'absence de la formation des siliciures d'antimoine.

Nous avons étudié le phénomène de la diffusion en fonction de la température de recuit avec la technique RBS seulement aux interfaces de l'échantillons Cu/Sb/Si (111). A l'aide du logiciel de simulation Rump, nous avons extrait les données obtenues sur les spectres énergétiques expérimentaux de rétrodiffusion des particules alpha 2MeV, sur chaque échantillon, avant et après un traitement thermique à 200°C et 400°C.

-La composition des couches correspondant à l'échantillon de référence analysée par la technique RBS est : dans la première couche, 60at% de cuivre, 20at% de silicium, 20at% d'oxygène ; dans la deuxième couche elle est de 60at% d'antimoine, 20at% de silicium et de 20at% d'oxygène.

- Mais dans l'échantillon traité à 200°C (Figure III.13.b.) la composition de la première couche est de 50at% de cuivre, 50at% de silicium et pour la deuxième couche, 50at% d'antimoine et 50at% en silicium ;

- A 400°C la compositions des couches devient en surface, une mixture des trois éléments, Cu, Sb et Si, dont la composition est de 15at% en cuivre, 5at% d'antimoine, 70at% de silicium et 10at% d'oxygène, où l'épaisseur de cette mixture est de 1000Å. Cela confirme bien les résultats obtenus par la diffraction des rayons X concernant l'identification des phases formés entre les trois éléments Cu_3Si , Cu_3Sb , Cu_{11}Sb , Cu_4Si ,

- L'épaisseur de ces couches formée a été confirmée par la méthode RBS, (elle est de 700 Å et 200Å respectivement, pour la première et la deuxième couche).

ملخص:

في هذا العمل ، التفاعل في الحالة الصلبة بين طبقة رقيقة من نحاس ذات سمك 575 Å وأخرى من الأنتيموان ذات سمك 300 Å وضعت في الفراغ على شريحتين من سيليسيوم موجهة (100)(110)(111) بواسطة جهاز التبخيرة ، وقد تمت دراستها بواسطة انعراج الأشعة X ، المجهر الإلكتروني وإرجاع انتشار جزيئات الهليوم ألفا . هذه العينات تم تلدينها حراريا في الفراغ في مجال حراري 200 درجة مئوية و 400 درجة مئوية لمدة 45 دقيقة. النتائج المحصل عليها وضحت ارتفاع وتشكيل الطور Cu_3Sb في كل العينات في درجة الحرارة 200 م و 400 م بالإضافة إلى ملاحظة ظهور سيليسيوم النحاس في عدة أطوار Cu_5Si , Cu_4Si , $Cu_{0.17}Si_{0.83}$, Cu_3Si دل على انتشار بني عبر طبقة الأنتيموان في الدرجة 400 م . التلدين في 400 م لهته العينات ولد الاستقرار الكلي للمركب Cu_3Sb ذو البنية هكساكونال و Cu_2Sb , ذو البنية تتراكونال والطور $Cu_{11}Sb_3$ ذو البنية أورتوروميك ماعدا في السيليسيوم الموجه $Si(100)$ ، وظهور الطور $Cu_{3.3}Sb$ ذو البنية هيكساكونال في كل العينات المدروسة .

كلمات مفتاحية: انتشار ، نحاس ، أنتيموان ، طبقة رقيقة ، سيليسيوم

Abstract :

In this work, the solid-state reaction between a copper thin film of thickness 575Å and another of antimony of thickness 300 Å deposited by thermal evaporation over a silicon substrate Si (100), (110) and (111), have been studied using X-ray diffraction, scanning electron microscopy and Rutherford backscattering. The samples were heat treated in vacuum at temperature range 200-400°C for 45 minutes. The results show the growth and the formation of Cu_3Sb in the different interfaces Cu/Sb/Si at 200°C and at 400°C. We notice also the apparition of the copper silicides pics Cu_5Si , $Cu_{0.83}Si_{0.17}$ and Cu_4Si and Cu_3Si at 400°C, which indicates a diffusion of copper atoms in the silicon substrates through the barrier layer of antimony for this temperature. The heat treatment of the samples at 400 °C generates the stability of the Cu_3Sb , Cu_2Sb and $Cu_{11}Sb_3$ components. The $Cu_{3.3}Sb$ phase appears in all orientations of the substrates.

Keywords: Diffusion, Copper, Antimony, thin films, Silicon, DRX, SEM and RBS.

Résumé :

Dans ce travail, la réaction à l'état solide entre des films minces de cuivre d'épaisseur 575 Å et un autre d'antimoine d'épaisseur 300 Å déposés sous vide sur des substrats de silicium Si (100), Si (110) et Si (111), a été étudiée au moyen de la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et la rétro diffusion des particules alpha. Ces échantillons ont subit ensuite des traitements thermiques sous vide dans l'intervalle 200-400°C pendant 45 minutes. Les résultats montrent la croissance et la formation de la phase Cu_3Sb dans les différentes interfaces Cu/Sb/Si à 200°C et à 400°C. Nous remarquons aussi l'apparition des siliciures de cuivre Cu_4Si , Cu_5Si , $Cu_{0.17}Si_{0.83}$ et Cu_3Si donc une interdiffusion des atomes du cuivre à travers la couche barrière d'antimoine à 400°C. Le recuit à 400 °C des échantillons génère la stabilité complète du composé Cu_3Sb de la structure hexagonale compact et Cu_2Sb de la structure tétragonale et la phase $Cu_{11}Sb_3$ qui présente une structure orthorhombique excepté dans Si(100). Aussi la phase $Cu_{3.3}Sb$ qui présente une structure hexagonale apparaît dans toutes les orientations du substrat.

Mots Clés : Diffusion, Cuivre, Antimoine, Couche mince, Silicium, DRX, MEB et RBS.