

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Éducation Supérieure et de la Recherche Scientifique

Université Ferhat Abbas, Sétif (UFAS)

Faculté des Sciences

Département de Physique

---

**Mémoire de Magister**

Spécialité : **Physique**

Option : **Physique du solide**

Présenté Par :

**Abdelkrim Benarroudj**

Thème :

---

**Cinétiques et mécanismes de croissance de  
composés bimétalliques et de siliciures dans les  
structures à base de cobalt et de silicium**

---

Soutenue le **27/06/2012** devant le Jury

---

• <b>Kamel Kassali</b>	Professeur (UFAS)	Président
• <b>Noureddine Benouattas</b>	Professeur (UFAS)	Rapporteur
• <b>Mokhtar Boudissa</b>	Professeur (UFAS)	Examineur
• <b>Mahfoud Benkerri</b>	Docteur M.C. A (UFAS)	Examineur

---

## Résumé

Le présent travail porte sur l'étude de formation de siliciures à partir du système Ni/Co/Si(111). Les échantillons sont obtenus par dépôt d'une bicouche métallique de cobalt et de nickel par évaporation sous vide sur un substrat de silicium monocristallin orienté (111). Pour amorcer la réaction de siliciuration en phase solide, ces échantillons ont subi différents recuits (300, 500, 700, 900°C).

Nous avons utilisé trois techniques de caractérisation, à savoir, la diffraction des rayons X sous incidence rasante (GIXRD), la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) et la microscopie électronique à balayage, pour suivre l'évolution de nos échantillons en fonction du recuit subi.

Après analyse des résultats obtenus, nous avons remarqué que la formation de siliciure est observable à partir de la température de 700°C par la présence de la phase du siliciure de cobalt CoSi et le début de formation de la phase CoSi<sub>2</sub> qui devient majoritaire à 900°C. Les images MEB nous a permis de constater l'évolution de l'état de la surface de nos échantillons qui devient plus rugueuse en augmentant la température.

Le décalage angulaire des pics de diffraction de la phase CoSi<sub>2</sub> vers les petits angles annonçant une augmentation du volume de sa maille et l'interdiffusion des éléments Co, Ni, Si observée par RBS, nous a mené à croire qu'il y a formation de la solution solide (CoSi<sub>2</sub>-Ni) ou plus probablement la formation d'un siliciure ternaire de type Co<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Si<sub>2</sub>.

**Mots-clés :** silicium, cobalt, nickel, siliciure, CoSi, CoSi<sub>2</sub>, NiSi, germination, diffusion, diagramme de phase, RBS, évaporation, recuit, GIXRD, MEB.

## Abstract

This work focuses on the study of silicide formation from the Ni/Co/Si(111). Samples were obtained by depositing a bilayer of cobalt and nickel by vacuum evaporation on a monocrystalline silicon substrate oriented (111). To initiate the reaction of silicidation in solid phase, these samples have been annealed to various temperature (300, 500, 700, 900°C).

We used three techniques of characterization, namely, the Grazing Incident X-Ray Diffraction (GIXRD), the Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) and Scanning Electron Microscopy (SEM), to follow the evolution of our samples based on annealing.

After analysing the results, we noted that the silicide formation is observed from the temperature of 700°C by the presence of cobalt silicide phase CoSi and the beginning of CoSi<sub>2</sub> phase formation, who becomes majority at 900°C. The SEM images allowed us to see the evolution of the surface state of our samples which becomes rougher with increasing temperature.

The angular shift of diffraction peaks of CoSi<sub>2</sub> phase at small angles announcing an increase in the volume of its lattice and the interdiffusion of the elements Co, Ni and Si observed by RBS, led us to believe that there is formation of the solid solution (CoSi<sub>2</sub>-Ni) or more likely the formation of the ternary silicide Co<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Si<sub>2</sub>.

**Keywords :** silicon, cobalt, nickel, silicide, CoSi, CoSi<sub>2</sub>

## ملخص

يتمثل موضوع هذا العمل في دراسة تكوين السيليبيد انطلاقاً من النظام Ni/Co/Si(111). حيث تم الحصول على العينات بترسيب فيلمين معدنيين من كوبات و نيكل باستعمال طريقة التبخير في الفراغ على ركيزة من سيليبيوم أحادي البلورة ذو الاتجاه (111). لكي نقوم ببدء تفاعلات (silicidation) أخضعنا عيناتنا للتسخين في عدة درجات حرارية (300، 500، 700، 900°C).

لقد استعملنا ثلاثة تقنيات للوصف المعرف كالتالي: انعراج الأشعة السينية ذات الورد الحالق (GIXRD) و تقنية RBS و المجهر الإلكتروني الماسح (الميب - MEB)، لمتابعة تطورات عيناتنا بدلالة التسخين المخضوع له.

بعد تحليل النتائج المتحصل عليها، لاحظنا أنّ تكوين السيليبيد تظهر لنا عند درجة حرارة 700°C بالكشف على طور سيليبيد الكوبات CoSi و بداية تكوين الطور CoSi<sub>2</sub> الذي يصبح هو الغالب في درجة حرارة 900°C. سمحت لنا صور الميب برؤية تطورات سطوح عيناتنا، حيث أنها تصبح أكثر خشونة مع ارتفاع درجة الحرارة.

الانسحاب الزاوي لقمم الانعراج للطور CoSi<sub>2</sub> نحو الزوايا الصغيرة الدالة على الزيادة في حجم الخلية و الانتشار المشترك للعناصر Co و Ni و Si الذي لوحظ بتقنية RBS، أوصلتنا إلى الاعتقاد أنه لدينا المحلول الصلب (CoSi<sub>2</sub>-Ni) أو على الأرجح أنه تحصلنا على السيليبيد الثلاثي Co<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Si<sub>2</sub>.

**كلمات البحث:** السيليبيوم، الكوبات، النيكل، السيليبيد، CoSi، CoSi<sub>2</sub>، NiSi، الانتشار، مخطط الأطوار، التبخير، التسخين، RBS، GIXRD، MEB.

# Remerciements

Je tiens à remercier mon encadreur M. Nouredine Benouattas, Professeur à l'université Farhef Abbès, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche, de sa confiance et de son soutien tout au long de mon travail.

Je tiens particulièrement à remercier M. Mahfoud Benkerri M. Ammar Guerriche, et M. Abdelhak Merouani, pour la qualité de leur aide, leur disponibilité et leur patience à mon égard durant toute la période de mon travail.

Je remercie également M. Nacir Menni de nous avoir aidés à préparer les dépôts des couches minces et d'avoir emmené les échantillons au centre de recherche CMRDI en Egypte pour la DRX rasante et le MEB. Je remercie aussi M. C. Benazzouz chargé de recherche au centre de recherche CDTN à Alger pour avoir accepté de caractériser nos échantillons par RBS.

Je remercie aussi très sincèrement l'ensemble de l'équipe de recherche LESIMS pour leur gentillesse et pour les exposés présentés tout au long de la durée de mon mémoire, où les parties de discussions ont été très intéressantes et très pertinentes.

Je remercie l'ensemble des membres composant mon jury qui ont accepté de juger ce travail.

# Dédicace

Je dédis ce travail avant tout à mes parents, à ma femme, à mon fils Ibrahim et à toute ma famille.

# Sommaire

<b>Sommaire</b> .....	1
<b>Introduction générale</b> .....	4
<b>Chapitre 1 : Aspects théoriques des réactions interfaciales</b> .....	5
1. Introduction .....	6
2. Les siliciures .....	6
2.1. Généralités .....	6
2.2. Formation des siliciures .....	8
2.2.1. Réaction limité par la nucléation .....	9
2.2.1.1. Théorie classique de la nucléation .....	9
2.2.1.2. Cas de siliciures formés par nucléation.....	10
2.2.2. Réaction limité par la diffusion .....	11
2.2.2.1. Equation de diffusion .....	11
2.2.2.2. Croissance d'une seule phase .....	13
2.2.2.3. Croissance simultanée de plusieurs phases .....	14
2.2.3. Croissance séquentielle et absence de certaines phases .....	16
2.2.3.1. Postulat de Welser et Bené .....	17
2.2.3.2. Chaleur effective de formation .....	17
2.2.3.3. Méthode cinétique pour la prédiction de la formation de siliciure .....	18
3. Propriétés des siliciures de cobalt .....	18
3.1. Cas Diagramme de phase cobalt-silicium et structures cristallines .....	18
3.2. Formation du siliciure de cobalt.....	19
3.2.1. Croissance des siliciure de cobalt limitée par la diffusion .....	21
3.2.2. Croissance des siliciures de cobalt limitée par la germination .....	23
3.3. Facteur influents sur la cinétique de formation des siliciures de cobalt .....	23
3.3.1. Effet du substrat .....	24
3.3.2. Effet des alliages cobalt .....	24

4. Propriétés des siliciures de nickel .....	26
4.1. Diagramme de phase nickel-silicium et structures cristallines .....	26
4.2. Formation du siliciure de nickel .....	28
4.2.1. Croissance des siliciures de nickel par la germination (cas de la phase NiSi <sub>2</sub> ) .....	29
4.2.2. Croissance des siliciures de nickel limitée par la diffusion .....	30
4.2.2.1. Le dépôt de la couche de nickel et les réactions initiales .....	30
4.2.2.2. Pendant le recuit .....	30
4.3. Facteurs influents sur la cinétique de formation des siliciures de nickel .....	33
4.3.1. Etude cinétique sur les différents siliciures de nickel .....	33
4.3.2. Rôle des joints de grains dans la croissance .....	33
4.3.3. Dopants du substrat .....	34
4.3.4. Effet des alliages nickel-métal .....	35
5. Conclusion .....	37
<b>Chapitre 2 : Technique d'élaboration et de caractérisations utilisées</b> .....	<b>38</b>
1. Introduction .....	39
2. Elaboration des échantillons .....	40
2.1. Caractéristiques des matériaux utilisées .....	40
2.2. Processus du nettoyage du substrat Si .....	41
2.3. Dépôt de couches minces par évaporation .....	42
2.4. Recuits thermiques échantillons .....	44
3. Caractérisation des échantillons .....	44
3.1. Diffraction des rayons X (DRX) .....	44
3.1.1. Principe de la technique .....	45
3.1.2. Méthodes de mesure .....	45
3.1.3. Recherche et sélection de phase .....	46
3.1.4. Diffraction en incidence rasante (GIXRD) .....	46
3.1.5. Conditions expérimentales .....	48
3.2. Spectroscopie de la rétrodiffusion de Rutherford (RBS) .....	50
3.2.1. Principe de la technique .....	50

---

3.2.2. Simulation RUMP .....	54
3.2.3. Conditions expérimentales .....	54
3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	56
3.3.1. Interaction électron-matière .....	56
3.3.2. Instrumentation et principe de fonctionnement .....	57
3.3.3. Modes opératoires .....	60
3.3.4. Conditions expérimentales .....	61
4. Conclusion .....	61
<b>Chapitre 3 : Résultats et interprétations</b> .....	<b>62</b>
1. Aspects bibliographiques .....	63
1.1. Etat de l'art .....	63
1.2. Position du problème .....	64
1.3. Choix du thème abordé .....	64
2. Résultats .....	65
2.1. Analyse structurale par GIXRD .....	65
2.2. Analyse diffusionnelle par RBS .....	68
2.3. Morphologie en surface par MEB .....	73
3. Discussion .....	77
<b>Conclusion générale et perspectives</b> .....	<b>80</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>83</b>

## Introduction générale

Les circuits intégrés issus de la microélectronique sont aujourd'hui présents dans tous les domaines de notre quotidien. Les composants élémentaires de ces circuits sont les transistors. Les circuits intégrés sont de plus en plus petits, de plus en plus performants et de plus en plus complexes pour des coûts de fabrication toujours plus faibles. Ainsi, la miniaturisation des transistors couplée à l'utilisation de nouveaux matériaux et de nouvelles techniques de fabrication, amènent de nouveaux défis d'intégration. En particulier, les siliciures ont toujours été utilisés pour réduire les résistances de contact entre les transistors et les premiers niveaux d'interconnexion métalliques.

Les premiers siliciures utilisés furent des siliciures de métaux réfractaires [1] comme  $WSi_2$  à cause de leur bonne stabilité thermique. Avec la diminution des dimensions il a été remplacé par  $TiSi_2$  qui se forme à plus basse température. Ce dernier du être remplacé par la suite par  $CoSi_2$  car il posait des problèmes de nucléation dans les lignes étroites. Enfin, pour les générations de circuits les plus avancées c'est  $NiSi$  qui a été choisi à cause de sa faible résistivité, sa formation à basse température et la faible consommation de silicium lors de sa formation.

Actuellement, de nouvelles études portent sur les siliciures ternaires  $Co_{1-x}Ni_xSi_2$  [2], pour exploiter en même temps les propriétés des siliciures de nickel ( $NiSi$ ) et de cobalt ( $CoSi_2$ ). Ce mémoire s'inscrit dans ce contexte où l'objectif est d'améliorer notre compréhension sur les conditions de formation des siliciures ternaires à partir d'un système de films bimétallique (Co, Ni) sur un substrat en silicium monocristallin d'orientation de surface (111). Ainsi, le plan adopté pour ce mémoire est le suivant :

Un premier chapitre est consacré aux généralités relatives la définition des siliciures et ce qui fait leurs intérêts dans la microélectronique. Afin de cerner au mieux les mécanismes de formation des siliciures, nous y présenterons les principaux types de réactions en phase solide trouvés dans la littérature. Ensuite nous nous intéressant aux propriétés des siliciures formés à partir du cobalt et du nickel qui sont l'objet de ce travail.

Le deuxième chapitre est dédié au travail expérimental. Nous commençons par présenter la méthode d'élaboration des échantillons utilisés (état des matériaux, technique de dépôts, traitement thermique). Ensuite, nous passons à la description des principes des techniques de caractérisation adoptées à savoir : la diffraction des rayons X sous incidence rasante, la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford et la microscopie électronique à balayage, ainsi, que nos conditions expérimentales.

Enfin un troisième chapitre qui comprend la présentation des résultats obtenus des différentes techniques utilisés ainsi que leurs discussions.



---

---

**Chapitre 1 :**

**Aspects théoriques des réactions interfaciales**

---

---

## 1. Introduction

Ce premier chapitre présente le contexte dans lequel ces travaux de mémoire de magister ont été réalisés. Tout d'abord, nous commençons par une généralité sur les siliciures et leurs intérêts. Ensuite, nous présentons les mécanismes fondamentaux des réactions à l'état solide responsables de la formation du siliciure. Enfin, Un état de l'art sur les siliciures de cobalt et de nickel qui font l'objet de ce travail, synthétise les résultats et conclusions des études parues sur les propriétés, les mécanismes de formation et les facteurs influents sur la cinétique de formation.

## 2. Les siliciures

### 2.1. Généralités

Un siliciure est un matériau composé de silicium (Si) et d'un autre élément du tableau périodique. La Figure 1.1 [03] donne un aperçu général sur le grand nombre de siliciure qu'on peut former. En conséquence, ces composés possèdent une large variété de propriétés électrique, magnétique, optique et structurale. Le disiliciure de Mo,  $\text{MoSi}_2$ , a été utilisé très tôt comme une protection contre l'oxydation de conducteurs en Mo. Alors que le molybdène pur est très sensible à l'oxydation à cause de la formation d'oxydes volatils,  $\text{MoSi}_2$  s'oxyde en formant une couche protectrice de  $\text{SiO}_2$ . Ainsi Henri Moissan, prix Nobel de Chimie en 1906 et inventeur du four électrique a-t-il proposé de former une couche protectrice de siliciure par réaction en phase solide entre un barreau de Mo et de la poudre de Si [01]. L'utilisation des siliciures de métaux de transition (Si en plus d'un métal : Ti, W, Pt, Co, Ni...) en microélectronique est beaucoup plus récente, ils ont été les plus attractifs en raison de leur bonne compatibilité avec le procédé de fabrication des circuits intégrés. En plus, ils ont une grande conductivité et peuvent former des contacts fiables et peu résistifs avec les électrodes de grille, de source et de drain. Quelques propriétés importantes des siliciures pertinents pour la micro-électronique sont données dans le tableau 1.1 [01].



## 2.2. Formation des siliciures

Si deux solides entre en contact avec une température suffisamment élevée, une inter-diffusion se produira. Les atomes vont s'organiser de façon à minimiser l'énergie libre ( $G$ ) du système. Dans la Figure 1.2 [04] est montrée un diagramme de phase et le profil de concentration correspondant pour une situation hypothétique.

Dans la croissance d'une couche mince de siliciure par une réaction en phase solide, trois processus principaux peuvent être identifiés, que nous allons détailler dans les paragraphes qui suivent :

- Une barrière thermodynamique à dépasser pour former une nouvelle phase (réaction de nucléation).
- Pour la croissance de la couche mince, la diffusion est essentielle (réaction de diffusion)
- Formation séquentielle de phase dans la croissance d'une couche mince de siliciure.

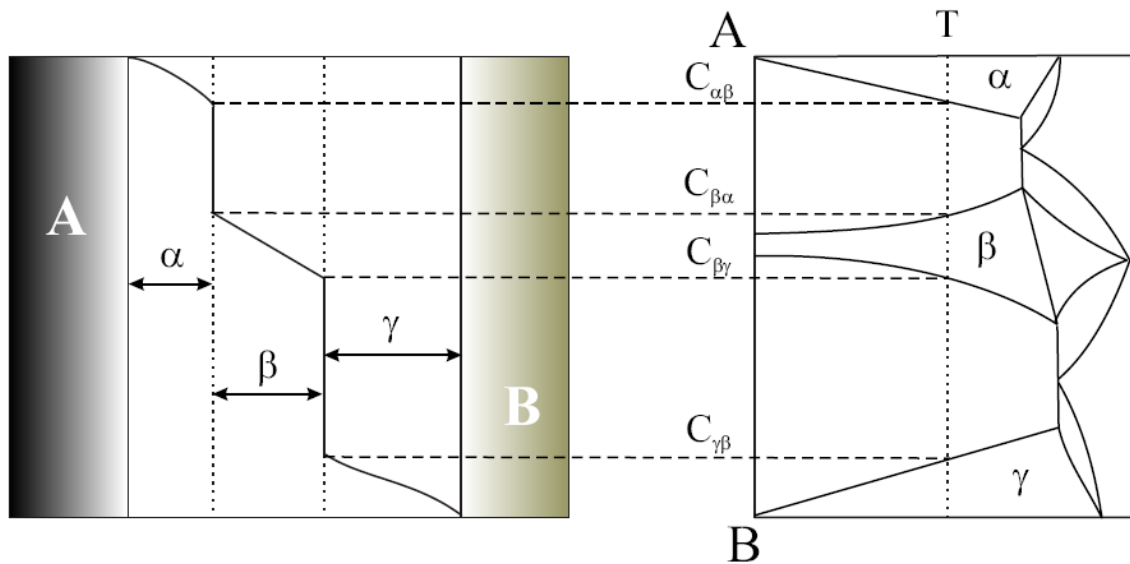


FIGURE 1.2 – (Droite) Diagramme de phase A-B (Gauche) Profil de concentration correspondant de l'élément A dans le système A/B après un traitement thermique à une température  $T$  [04].

### 2.2.1. Réaction limitée par la nucléation

Plusieurs siliciures se forment par la réaction limitée par la nucléation. C'est le cas des siliciures qui se forment à hautes températures ( $> 500\text{ °C}$ ) comme par exemple le  $\text{NiSi}_2$ . Ce phénomène est régi par des lois thermodynamiques bien connues.

#### 2.2.1.1. Théorie classique de la nucléation [05]

La nucléation est un processus qui se manifeste par l'apparition de germes ou de noyaux de la nouvelle phase. Ce phénomène est rendu possible par la diffusion des atomes ou des molécules qui s'agrègent les uns aux autres pour former les noyaux de la nouvelle phase.

Du point de vue thermodynamique, une variation de l'enthalpie libre (énergie libre de Gibbs)  $\Delta G_n$  est associée la nucléation et à ces deux processus :

- le passage d'atomes ou de molécules d'une phase à une autre ou d'un état à un autre qui correspond à la variation de l'enthalpie libre  $\Delta G_v$  (proportionnel à  $r^3 \Delta g_v$ ) ;
- la création d'une interface entre les noyaux de la nouvelle phase et la phase initiale à laquelle est associée une variation de l'enthalpie libre  $\Delta G_s$  (proportionnel à  $r^2 \gamma$ ).

On a donc :

$$\Delta G_n = ar^2\gamma - br^3\Delta g_v \quad (1.1)$$

avec  $a$  et  $b$  des termes géométriques tenant en compte la géométrie du germe,  $\Delta g_v$  l'enthalpie libre de formation par unité de volume et  $\gamma$  la tension superficielle.

La Figure 1,3 montre la variation de l'enthalpie libre d'un germe de rayon  $r$ . Pour le rayon critique  $r^*$  la variation de l'enthalpie libre est maximale. Les germes ayant des rayons supérieurs  $r^*$ , tendent à stabiliser la nouvelle phase puisque leur formation abaisse l'enthalpie libre du matériau. Parallèlement, ceux avec un rayon inférieur, ne sont pas stable et non pas tendance à croître.

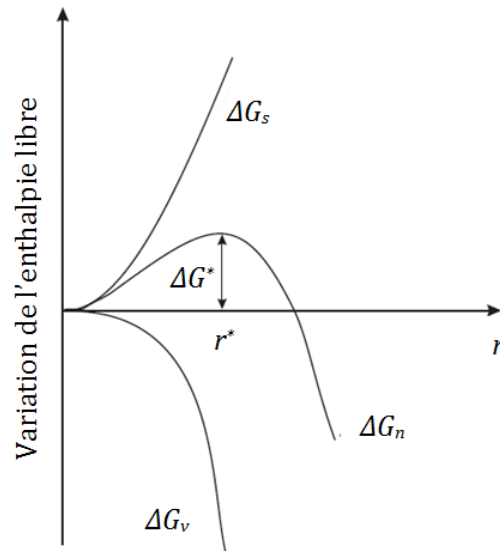


FIGURE 1,3 – Variation de l'enthalpie libre d'un germe en fonction de son rayon déterminée à partir de l'équation 1.1.

Le rayon critique  $r^*$  et la variation de l'enthalpie libre  $\Delta G^*$  peuvent être calculés de l'équation 1.1 :

$$r^* \propto \frac{\gamma}{\Delta g_v} ; \quad \Delta G^* \propto \frac{\gamma^3}{(\Delta g_v)^2} = \frac{\gamma^3}{(\Delta H_f - T\Delta S)^2} \quad (1.2)$$

avec  $T$  la température,  $\Delta H_f$  l'enthalpie de formation,  $\Delta S$  la variation de l'entropie.

$\Delta G^*$  peut être considérée comme une barrière de nucléation, ou une énergie d'activation pour la nucléation de la nouvelle phase.

### 2.2.1.2. Cas de siliciures formés par nucléation

D'après l'équation 1.2, il est clair que la réaction par nucléation sera importante si la variation de l'énergie libre pour former une nouvelle phase ( $\Delta g_v$ ) est petite. C'est-à-dire, une barrière de nucléation significative. En général ce n'est pas le cas de la première phase qui se forme entre un métal et le silicium, donc, la réaction par nucléation est importante seulement pour la seconde et la troisième phase qui se forment. Le tableau 1.2 [06] montre quelques exemples de réaction limitée par nucléation. Les siliciures de terre rare

sont une exception de cette observation pour lesquels la formation de la première phase est contrôlée par la nucléation du siliciure.

Réaction	T. de nucléation
$\text{NiSi} \rightarrow \text{NiSi}_2$	800°C
$\text{CoSi} \rightarrow \text{CoSi}_2$	500°C
$\text{RhSi} \rightarrow \text{Rh}_4\text{Si}_5$	825°C
$\text{Ir}_3\text{Si}_5 \rightarrow \text{IrSi}_3$	940°C
$\text{MnSi} \rightarrow \text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$	555°C
$\text{ZrSi} \rightarrow \text{ZrSi}_2$	625°C

TABLEAU 1.2 – Exemples de réactions limités par nucléation, avec la température de nucléation [06].

## 2.2.2. Réaction limité par la diffusion

Généralement, pour des températures inférieures à 500°C, la majorité des siliciures formés à partir de métaux de transition a une croissance contrôlée par la diffusion. Parmi ces siliciures, on trouve  $\text{Co}_2\text{Si}$  et  $\text{CoSi}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et  $\text{NiSi}$ ,  $\text{MnSi}$ ,  $\text{Pt}_2\text{Si}$  et  $\text{PtSi}$ ,  $\text{HfSi}$ ,... Pour des films minces et pour une température de recuit donnée, le carré de l'épaisseur de ces siliciures varie linéairement avec le temps durant leur formation.

### 2.2.2.1. Equation de diffusion

Pour un élément M, la première loi de Fick de diffusion met en relation le flux de diffusion des atomes,  $j_M$  [at./m<sup>2</sup>s], avec le gradient de concentration via le un coefficient de diffusion  $D_M^f$  [m<sup>2</sup>/s]. Pour une seule dimension, la loi s'écrit :

$$j_M = -D_A^f \frac{dc_M}{dx} \quad (1.3)$$

avec  $c_M$  [at./m<sup>3</sup>] la concentration de l'élément M à la position  $x$ . Pour les siliciures l'équation 1.3 n'est pas vraiment utile car le gradient de concentration n'est pas connu et généralement très faible [07].

L'équation de Nernst-Einstein met en relation le flux atomique  $j_M$  d'un élément M, avec le potentiel chimique  $d\mu_M/dx$  [eV/m], qui est la force motrice effective de la diffusion des atomes M. Avec  $D_M^{ne}$  le coefficient de diffusion de Nerst-Einstein et  $k_B$  la constante de Boltzmann, l'équation de Nernst-Einstein est donnée par :

$$j_M = c_M \frac{D_M^{ne}}{k_B T} \left( - \frac{d\mu_M}{dx} \right) \quad (1.4)$$

Pour des solutions non idéales, c'est-à-dire, en prenant en compte l'activité des atomes, la variation de  $D_M^{ne}$  en fonction de  $c_M$  ou en fonction de la position  $x$  à travers la couche, n'est pas connue. En faisant de simple approximation, l'équation 1.4 peut être convertie en une équation qui satisfait les besoins pratiques [08,09]. Ces approximations sont :

- Seulement une espèce (M) est mobile durant la formation de la phase. La mobilité de deux espèces peut être prise en compte sans l'ajout de difficulté [08].
- La solubilité d'un métal (M) dans le silicium (Si) est négligeable.
- L'absence de gradient de concentration dans une seule phase.
- Le coefficient de diffusion est constant à l'intérieur de la phase croissante, ou il représente une certaine moyenne d'une interface à l'autre [07,09].

Avec ces approximations,  $j_M$ ,  $c_M$  et  $D_M^{ne}$  sont constants, ainsi, d'après l'équation (1.4)  $d\mu_M/dx$  est constant, c'est-à-dire que le potentiel varie linéairement à l'intérieur de siliciure. D'une interface à un autre, le potentiel chimique varie d'une valeur égale à la différence de l'énergie libre de Gibbs entre siliciures ou entre le siliciure et un élément pur  $\Delta G_M$ . L'équation 1.4 devient :

$$J_M = -c_M N \frac{D_M^{ne}}{k_B T} \frac{\Delta G_M}{L} = \frac{c_M N}{L} \alpha \quad (1.5)$$



avec  $C_M$  la concentration relative de la phase croissante,  $N$  le nombre total d'atomes par unité de volume ( $c_M = C_M N$ , la concentration de M dans la phase croissante),  $L$  l'épaisseur du siliciure et  $\alpha$  la diffusivité qui est relié aux taux de croissance donnés par l'expérience, et elle est égal à :

$$\alpha = \frac{-D_M^{ne} \Delta G_M}{k_B T}$$

### 2.2.2.2. Croissance d'une seule phase

Nous prenons le cas de la croissance du siliciure  $M_2Si$  formé à partir d'un métal (M) et du silicium (Si) mis en contact après recuit à une température  $T$  (Figure 1.4). En prenant en compte les approximations utilisées pour arriver à l'équation 1.5 et en supposant que l'espèce diffusante est le métal M, le flux des atomes du métal M à travers la phase croissante  $M_2Si$  jusqu'à l'interface de réaction  $M_2Si/Si$  est décrit par l'équation 1.5

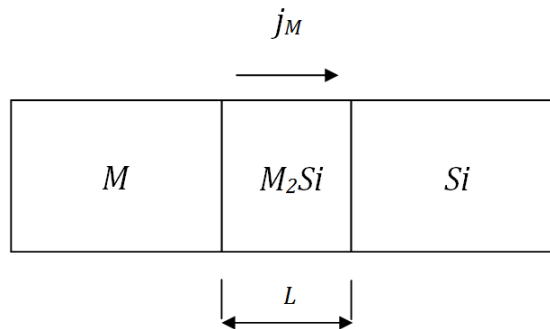


FIGURE 1.4 – Croissance d'une couche de  $M_2Si$  entre M et Si.

L'augmentation de l'épaisseur de la couche d  $M_2Si$  est déterminée par le flux des atomes du métal M :

$$\frac{dL}{dt} = j_M \Omega_M$$

avec  $\Omega_M = 1/c_M$  l'augmentation du volume de la couche grandissante par le mouvement des atomes M. En remplaçant dans l'équation de diffusion de Nernst-Einstein (nous avons enlevé l'exposant « *ne* » du coefficient de diffusion pour des soucis de clarté) nous obtenons :

$$\frac{dL}{dt} = -\Omega_M c_M \frac{D_M}{k_B T} \frac{\Delta G_M}{L} = \frac{\alpha_M}{L} \quad (1.6)$$

Une solution de cette équation est de forme :

$$L^2 = k^2 t, \text{ avec : } k^2 = 2\alpha_M = -2D_M \frac{\Delta G_M}{k_B T} \quad (1.7)$$

Le carré de l'épaisseur du film est proportionnel au temps  $t$ , et ce type de croissance est connu sous le nom de « croissance parabolique ».

Pour des couches très minces, un problème intrinsèque existe dans la description ci-dessus. Si l'épaisseur du film approche de zéro ( $L \rightarrow 0$ ), la croissance de la couche devient extrêmement rapide ( $dL/dt \rightarrow \infty$ ). Pour éviter ce problème, une épaisseur caractéristique  $K$  est ajoutée au dénominateur de l'équation 1.6 [10].

$$\frac{dL}{dt} = -\frac{D_M}{k_B T} \frac{\Delta G_M}{L + K} \quad (1.8)$$

avec l'aide de cette astuce mathématique, le taux de croissance approche une valeur maximale  $\frac{dL}{dt} \rightarrow \frac{D_M}{k_B T} \frac{\Delta G_M}{K}$  quand l'épaisseur du film est très faible ( $L \rightarrow 0$ ). Une solution de l'équation 1.8 est de forme  $L^2 + 2KL = k^2 t$  et on lui a attribué le nom de la « croissance linéaire-parabolique ». Souvent, on rattache le terme  $K$  à la barrière de l'interface de réaction, mais pour la formation des siliciures il n'est pas de tout claire quel est l'origine physique d'une telle barrière.

La loi de croissance linéaire-parabolique a été formalisée par Evans [11] en 1924, puis observée par Deal et Grove [12] en 1965 dans le cas de l'oxydation du silicium. Elle combine les deux phénomènes qui régissent la croissance: la diffusion et la réaction à l'interface.

### 2.2.2.3. Croissance simultanée de plusieurs phases

Dans ce cas, la situation est légèrement plus compliquée lorsque deux phases ou plus croient en même temps. La croissance de chaque phase va dépendre de l'apport en

atomes de ses interfaces avec les autres phases. Donc, la cinétique de croissance de chaque phase ne dépendra pas uniquement des ses caractéristiques (cinétique de réaction, coefficient de diffusion) mais aussi des caractéristiques de toutes les phases présentes.

Nous prendrons l'exemple de la formation de deux phases en équilibre  $M_2Si$  et  $MSi$  comme le montre la Figure 1.5. Un modèle général a été développé par Barge et al. [08] pour la croissance de plusieurs phases. Et il a été incorporé dans des publications plus récentes par Laurila et Molarius [10].

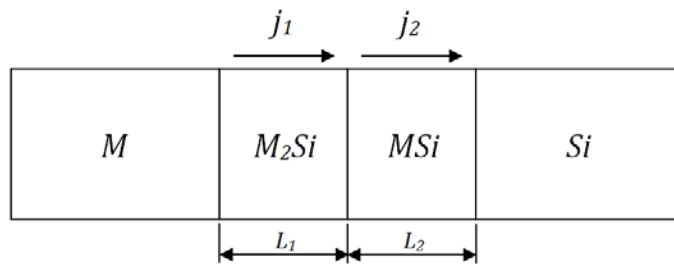


FIGURE 1.5 – Croissance simultanée de  $M_2Si$  et  $MSi$  entre  $M$  et  $Si$ .

En suppose encore que l'espèce diffusante est le métal ( $M$ ). Dans ce cas les réactions  $M + MSi \rightarrow M_2Si$  et  $M_2Si \rightarrow M + MSi$  vont se produire à l'interface  $M_2Si/MSi$  et la réaction  $M + Si \rightarrow MSi$  apparait à l'interface  $MSi/Si$ . Le taux de croissance de  $M_2Si$  dépendra de l'apport en atomes de l'interface de réaction donné par le flux  $j_1$  et perd en métal dans la dissociation de  $M_2Si$  pour former  $MSi$  via le flux  $j_2$ . En appliquant le même raisonnement sur la phase  $MSi$ , nous obtenons les équations du taux de croissance suivantes :

$$\frac{dL_1}{dt} = j_1\Omega_1 - j_2\Omega_1$$

$$\frac{dL_2}{dt} = 2j_2\Omega_2 - j_1\Omega_2$$

Le facteur 2 dans le taux de croissance de la second phase  $MSi$  vient d'une part de la dissociation de  $M_2Si$  à l'interface  $M_2Si/MSi$  pour former  $MSi$  et d'autre part de la

formation de MSi à l'interface MSi/Si. En utilisant l'équation de diffusion de Nernst-Einstein, les équations ci-dessus deviennent :

$$\frac{dL_1}{dt} = \frac{\alpha_1}{L_1} - \frac{\Omega_1 \alpha_2}{\Omega_2 L_2} \quad (1.9)$$

$$\frac{dL_2}{dt} = 2 \frac{\alpha_2}{L_2} - \frac{\Omega_2 \alpha_1}{\Omega_1 L_1} \quad (1.10)$$

avec  $\alpha_1 = -D_1 \frac{\Delta G_1}{k_B T}$  et  $\alpha_2 = -D_2 \frac{\Delta G_2}{k_B T}$ .

$\Delta G$  est la variation de l'énergie libre pour former le siliciure par le mouvement d'un atome M. Pour la formation MSi qui se produit en deux interfaces, la réaction globale est  $M_2Si + Si \rightarrow MSi$  et la variation de l'énergie libre par le mouvement d'un atome est donnée par  $\Delta G_2 = 2\Delta G_{MSi}^f - \Delta G_{M_2Si}^f$ .  $\Delta G_{MSi}^f$  est l'énergie libre de formation de MSi à partir des éléments purs. Les solutions des équations 1.9 et 1.10 sont de la forme de l'équation 1.7 et les deux phases suivent une croissance parabolique.

Le taux de croissance des siliciures dépend du flux des réactants de la phase voisine et de la diffusivité ( $\alpha$ ) à l'intérieur de ces phases. La phase  $M_2Si$  va croître si  $\frac{\alpha_1}{L_1} > \frac{\Omega_1 \alpha_2}{\Omega_2 L_2}$  et la phase MSi si  $2 \frac{\alpha_2}{L_2} > \frac{\Omega_2 \alpha_1}{\Omega_1 L_1}$ .

### 2.2.3. Croissance séquentielle et absence de certaines phases

D'après la cinétique parabolique, toutes les phases qui sont stables à la température de recuit se forment à  $t = 0$  et elles croissent simultanément. Cependant, dans les expériences de couches minces, une différente situation est observée expérimentalement. Dans la première étape de réaction, une seule phase est sélectionnée parmi les différentes phases stables à cette température. Cette phase commence à croître jusqu'à une épaisseur critique, alors, une autre phase commence à se former et les deux phases croissent simultanément (en supposant qu'il reste encore du métal non réagi). Si la première phase consomme tout le métal avant d'atteindre l'épaisseur critique, alors, toute la couche se transforme pour donner naissance à la deuxième phase.

Le choix de la phase qui se forme en premier est déterminé par la force motrice chimique et la mobilité des réactants. Le premier facteur est relié à thermodynamique, le second à la cinétique. La discussion rapportée dans la littérature concernant la quantité décisive, a menée vers différents postulats, modèles et raisonnement. Nous parlerons de façon succincte de quelques unes des plus connues de ces théories et postulats, parmi eu, certaines prédise la séquence de phase.

### 2.2.3.1. Postulat de Walsler et Bené

La prétention qu'une zone très mince et amorphe avec une composition semblable à la composition de la plus basse température eutectique du système M-Si soit présente à l'interface de M/Si, a mené Walsler et Bené au postulat suivant [13] :

« Le premier composé nucléé dans un système binaire est le plus stable composant fondu congruent adjacent la plus faible température eutectique dans le diagramme d'équilibre de phase massive. »

Pour un total de 84 systèmes binaires étudiés dans la référence [14], ce postulat prédit correctement la formation de la première phase pour 64 d'entre eux.

### 2.2.3.2. Chaleur effective de formation

Pretorius et al. [14] réclament que la raison principale de l'échec de la règle simple de Walsler-Bené, dans certains cas, est dans le fait que la concentration des réactants à l'interface de croissance n'est pas prise en considération. Ils définirent une chaleur effective de formation (Effective Heat Formation EHF) comme :

$$\Delta H_{eff}^0 = \Delta H^0 \times \frac{\text{Concentration effective de l'élément limitant}}{\text{Concentration de l'élément limitant dans le composé}}$$

avec  $\Delta H^0$  la chaleur de formation standard du composant (en *kJ/mole*). Quand la concentration effective d'un élément est inférieure à sa concentration dans le composé à former, cet élément est « l'élément limitant » pour la formation du composant. Ils supposent plus loin que la

concentration effective est déterminée par la composition au minimum du liquidus et formulent la « règle de phase » suivante :

« Les phases réagiront les uns avec les autres pour former une phase avec une composition de l'une des phases en interaction, dont la chaleur effective de formation, calculée à la concentration la plus proche de celle du minimum de liquidus dans cette marge de composition, est la plus négative. »

Cette règle a prédit correctement la séquence de formation de phase complète pour 67 systèmes et 7 plus pour la première phase qui se forme sur les 84 systèmes binaires étudiés dans la référence [14]. Le modèle EHF échoue dans les 10 systèmes restants parce que le minimum de liquidus n'est pas bien défini, ou en raison des problèmes possibles de nucléation (ex : Gd/Si).

### 2.2.3.3. Méthode cinétique pour la prédiction de la formation de siliciure

Zhang et Ivey [15] supposent qu'une seule espèce est mobile dans la croissance d'un siliciure et que le taux de croissance d'une phase dépend du taux auquel les atomes non-mobiles sont libérés de leur réseau formant des molécules avec les atomes mobiles. Le composé qui se formera est celui pour lequel le « taux de rejet maximum relatif » est le plus grand. Ce taux de rejet dépend du flux de diffusion des atomes mobiles, mais, ils ne donnent aucun critère pour déterminer le flux des atomes pour lequel ce taux de rejet doit être évalué limitant l'utilisation de ce modèle en pratique. Néanmoins, les auteurs montrent que leur modèle prédit correctement la formation de la première phase dans les 15 systèmes métal-silicium étudiés.

## 3. Propriétés des siliciures de cobalt

### 3.1. Diagramme de phase cobalt-silicium et structures cristallines

Il est connu que le cobalt et le silicium forment quatre phases stables thermodynamiquement (Figure 1.6). Cependant, à température ambiante, seulement trois parmi elles restent encore stable :  $\text{Co}_2\text{Si}$ ,  $\text{CoSi}$ ,  $\text{CoSi}_2$ .

Les propriétés cristallographiques des différents siliciures montrées dans la Figure 2.1 sont résumées dans le tableau 1.3 [03] qui donne aussi la densité atomique des composés et les résistivités à température ambiante des différentes phases.

Phase	Structure cristalline (Groupe d'espace)	Paramètre de maille			Densité ( $\times 10^{22}$ at/cm <sup>3</sup> )	$\rho(\mu\Omega\text{cm})$
		a(Å)	b(Å)	c(Å)		
Co	Hexa. (P6 <sub>3</sub> /mmc)	2,5071	2,5071	4,0695	9,06	11
Co	Cubique (Fm $\bar{3}$ m)	3,5446	3,5446	3,5446	8,98	11
Co <sub>2</sub> Si	Orthor. (Pnma)	4,918	3,737	7,109	3,06	110
CoSi	Cubique (P2 <sub>1</sub> 3)	4,447	4,447	4,447	4,6	147
CoSi <sub>2</sub>	Cubique (Fm $\bar{3}$ m)	5,364	5,364	5,364	2,59	15

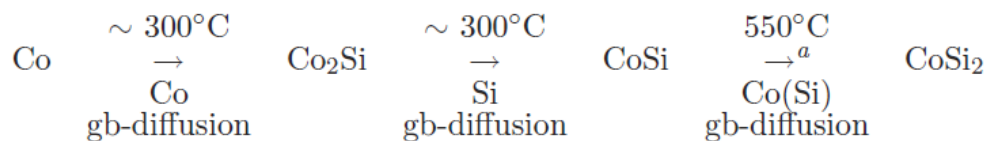
TABLEAU 1.3 – Propriétés générales des siliciures de cobalt [03].

La phase CoSi<sub>2</sub> a une structure CaF<sub>2</sub> (Figure 1.7) qui est similaire à la structure diamant du Si. En plus, leurs paramètres de maille,  $a(\text{Si}) = 5,431 \text{ \AA}$  et  $a(\text{CoSi}_2) = 5,364 \text{ \AA}$ , sont très proches, ce qui favorise la croissance en épitaxie de la phase CoSi<sub>2</sub> sur un substrat en Si.

La faible résistivité de la phase CoSi<sub>2</sub> (Tableau 1.3) et sa compatibilité avec la procédure SALICIDE fait de lui un bon matériau de contact (électrode) pour les zones sources, drain et grille dans la technologie CMOS.

### 3.2. Formation du siliciure de cobalt

La formation du siliciure de cobalt en couche mince a été largement étudiée par la littérature. Lors du recuit d'un film de Co sur un substrat de Si, la phase Co<sub>2</sub>Si est formée autour de 300 °C. Après l'atteinte du film de Co<sub>2</sub>Si une épaisseur critique, la phase CoSi est formée. Si l'épaisseur critique du Co<sub>2</sub>Si est atteinte avant la consommation totale du film de Co, les deux phases vont croître en même temps, où la première phase croît au dessus du film de CoSi. En fin, la phase CoSi<sub>2</sub> commence à croître sur le Si cristallin autour d'une température d'environ 550 °C. La séquence de formation des différentes phases est résumée ci-dessous [17] :



<sup>a</sup>Nucleation temperature on crystalline Si substrates

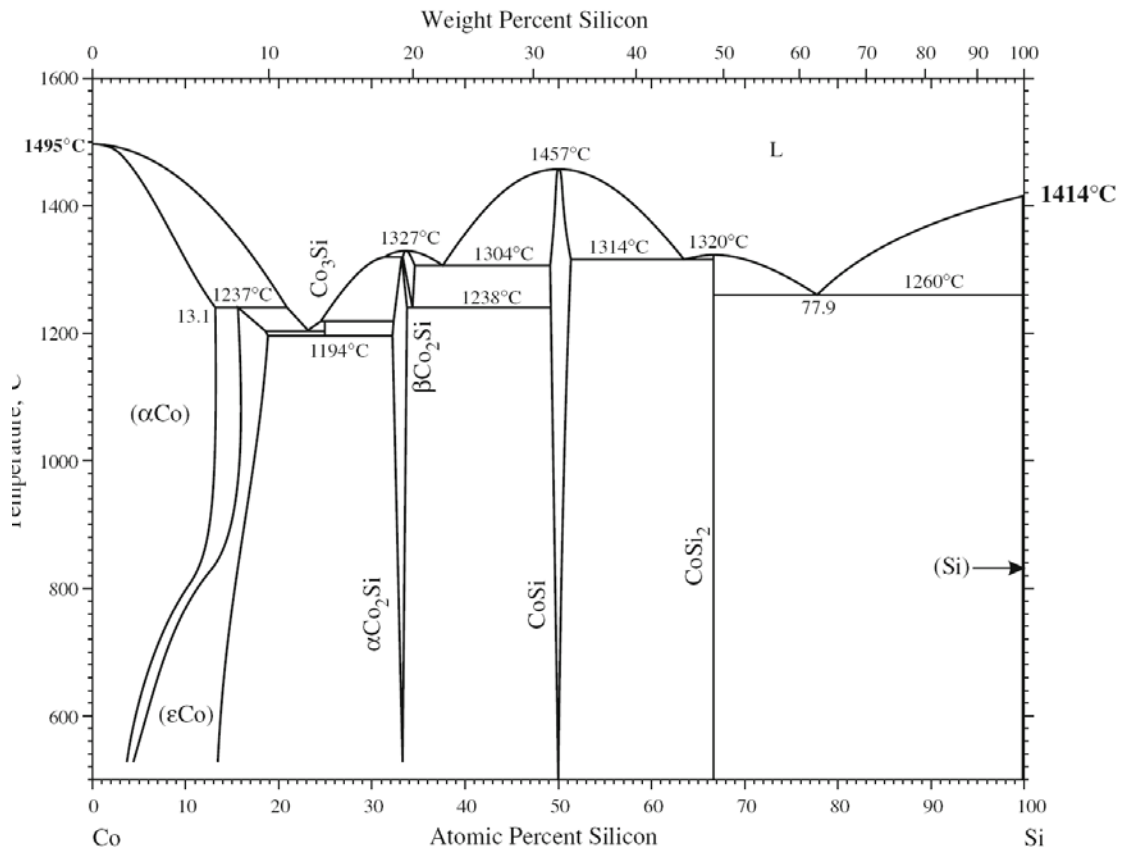


FIGURE 1.6 – Diagramme des phases à l'équilibre thermodynamique du système Co/Si [16].

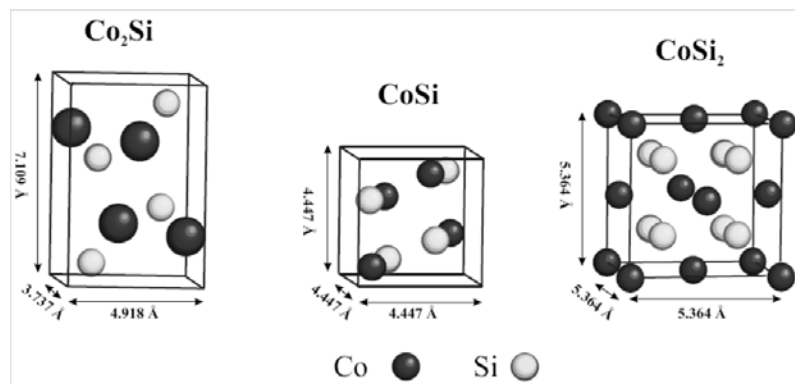


FIGURE 1.7 – Structure cristalline des différentes phases du siliciure de cobalt.



Les siliciures  $\text{Co}_2\text{Si}$  et  $\text{CoSi}$  sont formés selon un processus contrôlé par la diffusion. Dans le cas de la phase  $\text{Co}_2\text{Si}$ , ce processus est dominé par la diffusion du Co via les joints de grain. Cependant, pour la phase  $\text{CoSi}$ , c'est la diffusion du Si via les joints de grain qui domine. Pour la phase  $\text{CoSi}_2$ , la croissance est contrôlée par la diffusion de Co, principalement par les joints de grain avec une faible contribution de la diffusion de Si. La cinétique de croissance de  $\text{CoSi}_2$  est donc caractérisée par un mélange du processus contrôlé par nucléation et par diffusion.

### 3.2.1. Croissance des siliciures de cobalt limitée par la diffusion

Les siliciures  $\text{Co}_2\text{Si}$  et  $\text{CoSi}$  sont formés par un processus contrôlé par la diffusion. L'énergie d'activation de ce processus a été déterminée par les travaux d'Arrhenius et de Kissinger. M. Dries Smeets a résumé dans sa thèse les résultats de leurs expériences sur les phases  $\text{Co}_2\text{Si}$  et  $\text{CoSi}$  dans les tableaux 1.4, 1.5, respectivement [17].

La faible énergie d'activation de la formation de la phase  $\text{Co}_2\text{Si}$  sous-entend un mécanisme de diffusion via les joints de grain. La même chose est vraie pour la phase  $\text{CoSi}$ , où le rôle dominant de la diffusion à travers les joints de grain est démontré par les expériences de Pretorius et al. [18].

Les espèces diffusantes dominantes durant la croissance de ces siliciures ont été déterminées par des expériences utilisant des marqueurs ou des traceurs radioactifs. van Gurp et al. [19] et Lim et al. [20] ont utilisé les marqueurs W et Ta et ont trouvé que Co est l'espèce diffusante dominante dans la formation de la phase  $\text{Co}_2\text{Si}$  à la température de  $426^\circ\text{C}$  et  $650^\circ\text{C}$ , respectivement. En utilisant les couples de diffusion du cas massif, van Dal et al [21] ont montré que le coefficient de diffusion du Co est supérieur d'environ une grandeur à celui du Si à la température de  $1100^\circ\text{C}$ . van Gurp et al. [19] a étudié également la diffusion dans la phase  $\text{CoSi}$  en utilisant des marqueurs en Xe et des températures de traitement supérieures à  $450^\circ\text{C}$ . Ils ont reporté que Si est de loin la plus rapide espèce diffusante dans la formation de la phase  $\text{CoSi}$ . A hautes températures ( $914\text{-}1217^\circ\text{C}$ ), le Si est virtuellement la seule espèce diffusante dans  $\text{CoSi}$  [21].

Echantillon	Technique	Méthode	Température (°C)	E <sub>a</sub> (eV)
200nm Co/Si(100)	RBS	Arrhenius	375-486	1,5 ± 0,1
220nm Co/Si(100)	RBS	Arrhenius	385-490	1,7 ± 0,1
156nm Co/Si amorphe	RBS	Arrhenius	370-680	2,1 ± 0,2
Co/Si amorphe (multicouche)	DSC	Kissinger	~ 350	2,1 ± 0,1
Co/Si amorphe (multicouche)	DSC	Kissinger	200-500	2,3
39nm / Si polycristallin	Sheet Resistance	Kissinger	400-550	2,26 ± 0,06
39nm / Si polycristallin	Sheet Resistance	Kissinger	400-470	2,22 ± 0,18
39nm / Si polycristallin	Sheet Resistance	Kissinger	470-550	2,09 ± 0,16

TABLEAU 1.4 – L'énergie d'activation de la croissance de Co<sub>2</sub>Si.

Echantillon	Technique	Méthode	Température (°C)	E <sub>a</sub> (eV)
200nm Co/Si(100)	RBS	Arrhenius	375-486	1,9 ± 0,1
220nm Co/Si(100)	RBS	Arrhenius	385-490	1,8 ± 0,1
156nm Co/Si amorphe	RBS	Arrhenius	370-680	2,1 ± 0,2
Co/Si amorphe (multicouche)	DSC	Kissinger	~ 400	2,1 ± 0,1
39nm / Si polycristallin	Sheet Resistance	Kissinger	425-460	2,61 ± 0,06
39nm / Si polycristallin	Sheet Resistance	Kissinger	425-460	2,76

TABLEAU 1.5 – L'énergie d'activation de la croissance de CoSi.

Echantillon	Technique	Méthode	Température (°C)	E <sub>a</sub> (eV)
c-Si/CoSi/a-Si	RBS	Arrhenius	405-500	2,3 ± 0,1
150nm Co/Si(100)	RBS	Arrhenius	550-625	2,3 ± 0,1
Co/Si(100)	RBS	Arrhenius	550-575	2,6
Co/Ti/Si(100)	RBS	Arrhenius	675-725	3,5
Co/a-Si (multicouche)	DSC	Kissinger	~ 500	2,5 ± 0,1
39nm Co/poly-Si	Sheet résistance	Kissinger	400-600	3,21 ± 0,13
39nm Co/poly-Si	Sheet résistance	Kissinger	460-520	2,25 ± 0,44
39nm Co/poly-Si	Sheet résistance	Kissinger	530-600	2,91 ± 0,45
39nm Co/poly-Si	Sheet résistance	Kissinger	460-600	3,32

TABLEAU 1.6 – Energie d'activation de la croissance de la phase CoSi<sub>2</sub> (a-Si : Si amorphe, c-Si : Si cristallin).

### 3.2.2. Croissance des siliciures de cobalt limitée par la germination

Les cinétiques de formation de la phase  $\text{CoSi}_2$  sur un substrat de Si cristallin sont beaucoup plus compliquées que celles des phases  $\text{Co}_2\text{Si}$  et  $\text{CoSi}$ , à cause de la superposition des effets de la nucléation et de la diffusion. Pour des températures de recuit assez élevées, considérablement supérieur à la température de nucléation, l'épaisseur de la couche mince augmente comme la racine carrée du temps, indiquant une croissance contrôlée par la diffusion [22, 23]. Quand la phase  $\text{CoSi}_2$  croît sur de Si amorphe, la température de nucléation est abaissée de manière significative, et la croissance est purement contrôlée par la diffusion [24]. Sur du Si cristallin ou amorphe, l'énergie d'activation de diffusion est égale à 2,3eV [24, 22]. d'Heurle et Petersson ont reporté 2,6eV [23]. Le tableau 1.6 résume les énergies d'activation reportées dans la littérature de la croissance d'une couche mince de  $\text{CoSi}_2$ , incluant également les conditions et les méthodes expérimentales [17].

Il y a un grand débat dans la littérature sur les espèces diffusantes dominantes dans la formation de la phase  $\text{CoSi}_2$ . d'Heurle et Peterson [23] report que c'est le Co qui est la principale espèce diffusante en se basant sur les expériences utilisant un marqueur en Xe, tandis que, Comrie [25] trouve différentes espèces diffusantes dominantes dépendant du type du marqueur utilisé. Probablement, Co et Si possèdent des diffusivités comparables dans la croissance de la phase  $\text{CoSi}_2$ . Cette idée est soutenue par des expériences avec le  $\text{CoSi}_2$  massif. Par exemple, van Dal et al reportent des diffusivités comparable pour Co et Si dans  $\text{CoSi}_2$  dans l'intervalle de température 1048-1217°C [21].

### 3.3. Facteurs influents sur la cinétique de formation des siliciures de cobalt

Plusieurs facteurs ont été rapportés dans la littérature comme étant influents sur la cinétique de formation des siliciures de cobalt. Nous évoquerons quelques uns dans les paragraphes qui suivent.

### 3.3.1. Effet du substrat

Malik et al. [26] ont étudié de la formation du siliciure de cobalt sur différents types de substrat de Si (monocristallin, amorphe, amorphe type  $n^+$  et amorphe type  $p^+$ ). Ils ont montré que la formation de la phase CoSi commence vers  $450^\circ\text{C}$  et n'est pas influencée par le type de substrat. Au contraire, le début de la formation de la phase  $\text{CoSi}_2$  dépend fortement du type de substrat. La réaction commence vers  $540^\circ\text{C}$  pour le Si amorphe, à  $570^\circ\text{C}$  pour le Si amorphe type  $p^+$  et à  $600^\circ\text{C}$  pour les substrats Si cristallin et Si amorphe type  $n^+$  (Figure 1.8).

### 3.3.2. Effet des alliages cobalt

L'effet des alliages de cobalt sur la formation du siliciure de cobalt a été sujet d'étude de recherche de nombreuses publications. L'ajout des éléments additifs change la température de formation des différentes phases du siliciure de cobalt. Lavoie et al [27] ont étudié la formation du siliciure de cobalt en ajoutant différents éléments de concentration de 1 à 20 % at. En augmentant la concentration des éléments additifs, ils ont observé différents comportements : la température de formation du siliciure augmente de façon monotone (Ti, Re, Cr, V, Ta pour la phase CoSi et Ti, Ge, Ir, Rh, Re, Cr pour la phase  $\text{CoSi}_2$ ) ou elle présente un maximum (Ir, Rh pour la phase CoSi et V pour la phase  $\text{CoSi}_2$ ). Alors qu'aucun des dix éléments qu'ils ont utilisé n'a abaissé la température de formation de la phase CoSi, l'ajout de Ni abaisse de plus en plus la température de formation de la phase  $\text{CoSi}_2$  jusqu'à 20 % at. (Figure 1.9).

Detavernier et al [28] ont étudié plus profondément la formation de la phase  $\text{CoSi}_2$  en présence de Ge. Ils ont montré que Ge est soluble dans la phase CoSi mais pour des températures supérieures à  $600^\circ\text{C}$ , Ge est expulsé de la phase CoSi (bien qu'une partie de Ge 7-10% reste encore dissous) et une surface et interface riches en Ge sont formées. Ainsi, la phase  $\text{CoSi}_2$  se forme à une température qui augmente avec l'épaisseur de Ge et est égal à  $750^\circ\text{C}$  pour une épaisseur de 3 nm.

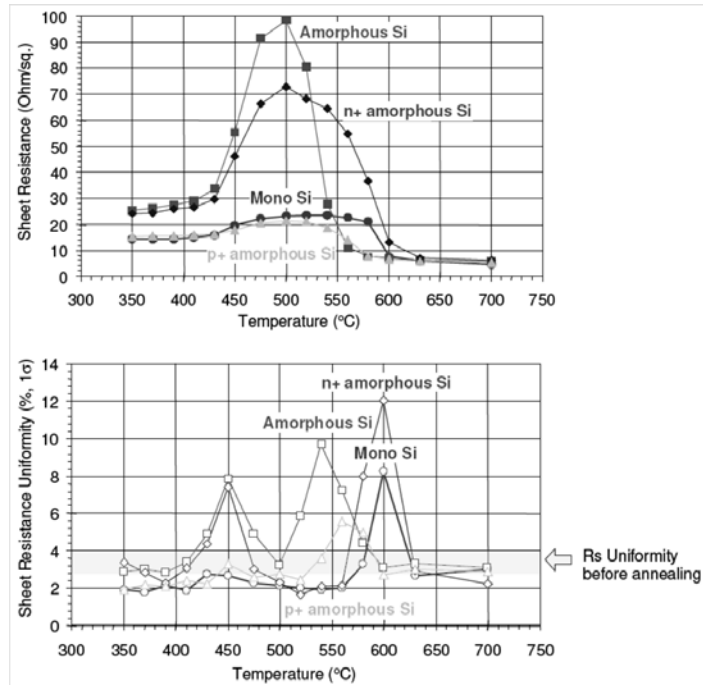


FIGURE 1.8 – Résistance carré (supérieur) et résistance carré uniformité (inférieur) du film de Co d'épaisseur 9nm encapsulé par TiN sur les différents type de substrat [26].

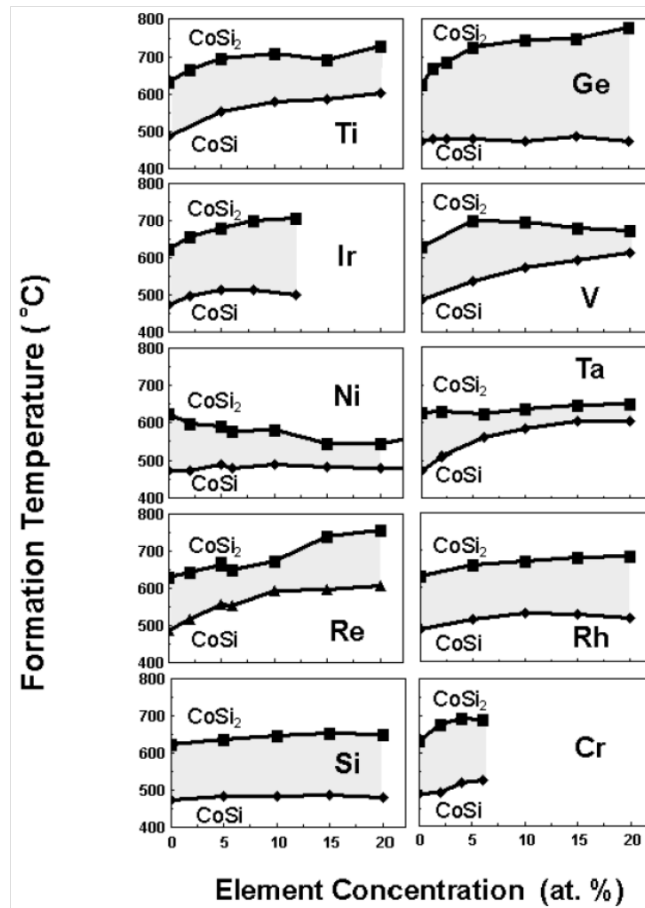


FIGURE 1.9 – Température de formation des phases CoSi et CoSi<sub>2</sub> pour 10 alliages. Ces alliages sont déposés sur un substrat de Si(100) et recuit à 3°C/s. Les zones grises représentent l'intervalle dans lequel la phase CoSi existe [27].

## 4. Propriétés des siliciures de nickel

### 4.1. Diagramme de phase nickel-silicium et structures cristallines

Il existe différentes phases, alliant métal et silicium, qui sont stables d'un point de vue thermodynamique. Le diagramme de phase du système Ni/Si est plus complexe que celui du système Co/Si. Alors que trois phases du siliciure de cobalt sont thermodynamiquement stables à température ambiante ( $\text{Co}_2\text{Si}$ ,  $\text{CoSi}$  et  $\text{CoSi}_2$ ), il existe onze phases dans le diagramme Ni/Si dont six stables à température ambiante ( $\text{Ni}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  ou  $\text{Ni}_5\text{Si}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{NiSi}$ ,  $\text{NiSi}_2$ ) présentées dans la Figure 1.10 [29].

Le nombre de phases stables thermodynamiquement augmente la complexité de la séquence de formation des phases : pour une gamme de températures réduite (de l'ordre d'une dizaine de degrés Celsius), plusieurs phases riches en nickel peuvent se former et croître en compétition.

Toutes les données rapportées dans le Tableau 1.7 ont été extraites ou calculées à partir des paramètres du réseau cristallin référencées dans les fiches [JCPDS]. Ces données font références à des études sur des films épais ou poudre de siliciure de nickel.

Dans le cas de films minces, des variations significatives de ces paramètres dues à la présence non négligeable de défauts, d'impuretés et de contraintes locales importantes sont caractérisables. Rabadanov et al. présentent les paramètres cristallins pour la phase NiSi à partir d'études sur un monocristal ( $a=5,1752\text{Å}$  ;  $b=3,321\text{Å}$  ;  $c=5,6094\text{Å}$ ) et donc exempt des contraintes locales [30]. De plus, la densité massique du siliciure déposé en film mince est potentiellement plus faible car elle peut être dépendante de la microstructure du film de nickel initialement déposé et de la qualité de la surface avant dépôt.

Bien que de nombreuses phases existent, seule la phase NiSi est souhaitée pour améliorer le contact entre le transistor CMOS et le premier niveau métallique. La Figure 1.11 ci-dessous présente les différentes résistivités des siliciures de nickel.

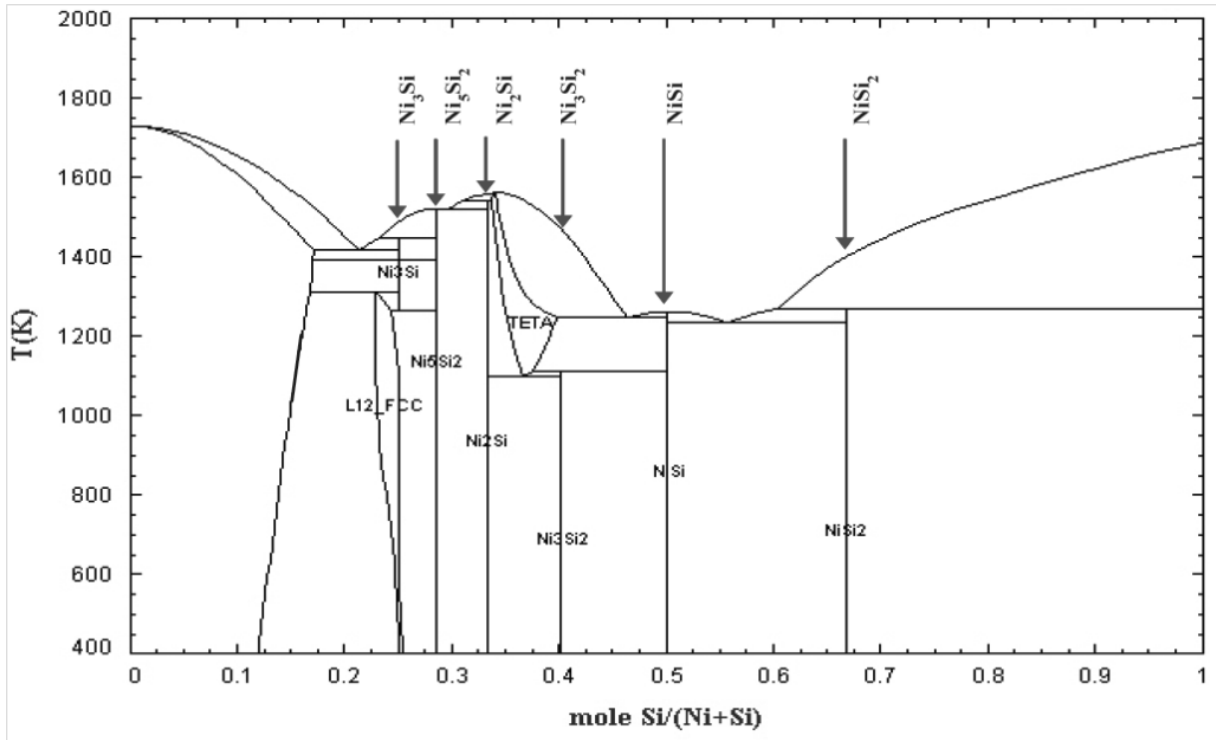


FIGURE 1.10 – Diagramme des phases à l'équilibre thermodynamique du système Ni/Si [29].

Phase	Structure cristalline	Groupe d'espace	Paramètre de maille	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	(Épaisseur siliciure)/(Épaisseur Ni déposé)
Ni	Cubique	Fm3m	3,5238	8,91	-
Ni <sub>3</sub> Si	Cubique	Fm3m	3,5056	7,87	1,31
Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub>	Hexagonale	p321	6,671/12,288	7,56	1,4
Ni <sub>2</sub> Si	Orthor.	Pnma	7,39/9,9/7,03	7,51	1,47
Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	Orthor.	Cmc21	12,29/10,805/6,924	6,71	1,75
NiSi	Orthor.	Pnma	5,233/3,258/5,659	5,97	2,2
NiSi <sub>2</sub>	Cubique	Fm3m	5,416	4,8	3,61
Si	Cubique	Fd-3m	5,4309	2,33	-

TABLEAU 1.7 – Structures cristallographique des phases du système Ni/Si.

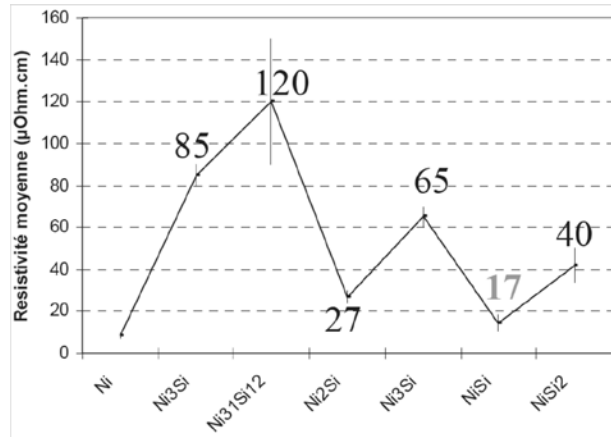


FIGURE 1.11 – Résistivité moyenne des différents siliciures de nickel [31].

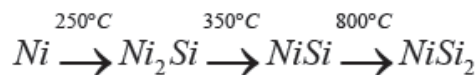
La phase présentant la plus faible résistivité est le monosiliciure (NiSi) pour une consommation de silicium faible par rapport aux précédents siliciures utilisés dans la microélectronique (Tableau 1.8) [32].

Siliciure	TiSi <sub>2</sub> -C54	CoSi <sub>2</sub>	NiSi
Si consommé par unité de métal (nm)	2,3	3,6	1,8
Résistivité en couche mince (µΩ.cm)	13-20	14-20	14-20
Température de formation (°C)	600-700	600-700	400-500

TABLEAU 1.8 – Consommation de silicium pour les siliciures de Ti, Co et Ni à faible résistivité [32].

## 4.2. Formation du siliciure de nickel

Il existe une vaste littérature sur la formation des siliciures de nickel. Dans la plupart des études des films relativement épais de siliciure sont formés à partir d'une épaisseur initiale de métal déposé de 50 à 100 nm. Pour ces gammes d'épaisseur il a été montré que la séquence de formation des phases du siliciure de nickel pour un budget thermique croissant est la suivante [33] :



Ces phases apparaissent de manière séquentielle, c'est-à-dire que toute la phase considérée est consommée avant l'apparition de la suivante et par conséquent il n'y a coexistence que



de deux phases au plus. Plus récemment, sur films plus minces (une dizaine de nanomètres), il a été démontré sous conditions parfois spécifiques, la présence de différentes phases, dites riches en nickel, dont le  $\text{Ni}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  [34],  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  [35].

Les facteurs cinétiques (coefficients de diffusion) et thermodynamiques (énergie libre de formation) sont en général déterminants quant à la cinétique de formation d'un siliciure. On distingue deux cas limites suivant l'étape la plus lente, qui contrôle la cinétique de formation : une croissance limitée par la diffusion ou bien une croissance limitée par la germination.

#### 4.2.1. Croissance des siliciures de nickel limitée par la germination (cas de la phase $\text{NiSi}_2$ )

Le  $\text{NiSi}_2$  provient de la réaction:  $\text{NiSi} + \text{Si} \rightarrow \text{NiSi}_2$  [36]. Dans ce cas, la variation d'énergie libre de transformation ( $\Delta G$ ) n'est pas l'énergie libre de formation du  $\text{NiSi}_2$  ( $G_{\text{NiSi}_2}^f$ ) mais la différence entre cette valeur et l'énergie libre de formation du  $\text{NiSi}$  ( $G_{\text{NiSi}}^f$ ). En somme, cette variation d'énergie s'écrit :

$$\Delta G = |G_{\text{NiSi}_2}^f - G_{\text{NiSi}}^f| \quad (1.11)$$

Ces deux quantités étant quasi égales [03],  $\Delta G$  est proche de zéro et donc l'énergie critique ( $\Delta G^*$ ) est élevée déplaçant vers les hautes températures la germination de la phase  $\text{NiSi}_2$ . D'autre part, si la croissance du  $\text{NiSi}_2$  est réalisée sur un substrat amorphe, l'équation 1.11 deviendra :

$$\Delta G = |G_{\text{NiSi}_2}^f - G_{\text{NiSi}}^f| + |G_{\text{Si}}^c| \quad (1.12)$$

avec  $G_{\text{Si}}^c$  l'augmentation d'énergie libre due à la cristallisation du silicium amorphe qui va donc réduire  $\Delta G^*$ .

La limite entre les cinétiques contrôlées par la diffusion et la nucléation est mince. Elle peut être influencée par de faibles modifications du procédé. La barrière d'énergie libre critique peut être abaissée si le terme  $\gamma$  relatif à la création d'interface est diminué. Ce

terme sera plus faible si le germe admet une relation d'épitaxie avec la matrice ou si la germination se situe sur du silicium amorphe, une impureté ou un défaut (joints de grain, dislocation,...) [06]. C. D. Lien [24] a montré que sur du silicium amorphe, le  $\text{NiSi}_2$  se forme à basses températures ( $350^\circ\text{C}$  et  $425^\circ\text{C}$ ), immédiatement après la formation complète de  $\text{NiSi}$  avec une croissance limitée par la diffusion.

#### 4.2.2. Croissance des siliciures de nickel limitée par la diffusion

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

##### 4.2.2.1. Le dépôt de la couche de nickel et les réactions initiales

Les conditions de cette étape (température, pression, vitesse/temps de dépôt) ont un impact sur l'état du film métallique initial. Chang et al. ont étudié l'interface nickel/silicium pour des couches métalliques de nickel très fines (inférieures à 5 nm) [37]. Les auteurs ont mis en avant la formation d'une couche interfaciale dans laquelle les atomes de nickel occupent des sites interstitiels tétraédriques du silicium et dont la composition stœchiométrique est proche du  $\text{NiSi}_2$ . De même, Isshiki et al. ont montré qu'après dépôt d'un film mince de nickel (10 nm), avant même l'ajout de budget thermique, il y a formation d'une phase aux compositions proche du  $\text{NiSi}_2$  mais observée amorphe [38].

##### 4.2.2.2. Pendant le recuit

L'atmosphère de recuit joue un rôle important dans la formation des phases du système Ni/Si, comme cela a été mis en évidence par Ottaviani et al. [39]. Sous vide, la première phase qui apparaît lors du recuit est la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$  tant qu'il reste du nickel puis la phase  $\text{NiSi}$  se forme, alors que pour un recuit sous azote, la diffusion du Ni ayant été modifiée, les trois phases peuvent coexister : Ni,  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et  $\text{NiSi}$ .

Pour des épaisseurs de films faibles, de multiples phases riches en métal apparaissent pendant les recuits thermiques [40]. Ceci peut déjà s'observer dans le domaine des basses températures avec les courbes de résistance in-situ de la Figure 1.12. Cependant, ces phases semblent apparaître brièvement au cours de la siliciuration. L'identification et la séquence d'apparition sont difficiles à estimer. Du fait du grand nombre de phases existantes sur ces gammes de températures (200°C-800°C) et des effets de l'influence des contraintes, les pics obtenus par XRD sont difficilement attribuables à une seule phase.

Dans le cas de films minces de nickel, la phase  $\text{Ni}_3\text{Si}$  serait la première à se former [07, 41], mais elle ne se détecte pas facilement en DRX car la diffraction des plans atomiques de cette phase n'apparaissent, du fait des paramètres de maille proche et du réseau cristallin identique au nickel [35]. La première phase détectée en DRX est donc la phase  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ . Toutefois, il convient de noter que quelques pics de cette phase sont aussi très proches de ceux de la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . La formation de la phase  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  en premier est très probable étant donné le très haut coefficient de diffusion du nickel dans cette phase [42].

Quelle que soit la séquence de formation des premières phases riches en nickel formées, lorsque tout le réservoir de nickel est épuisé la phase  $\text{NiSi}$  devient majoritaire (Figure 1.14.b). Enfin, avec l'ajout d'un budget thermique conséquent la phase  $\text{NiSi}$  va se transformer en  $\text{NiSi}_2$  (Figure 1.13.c).

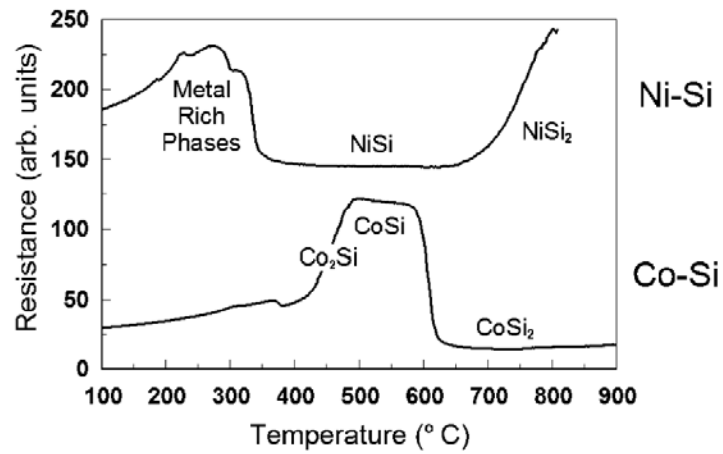


FIGURE 1.12 – Evolution de la résistance de films de Ni et de Co sur poly-Si en fonction de la température. Les recuits ont été effectués à 3°C/s sous He purifié [35].

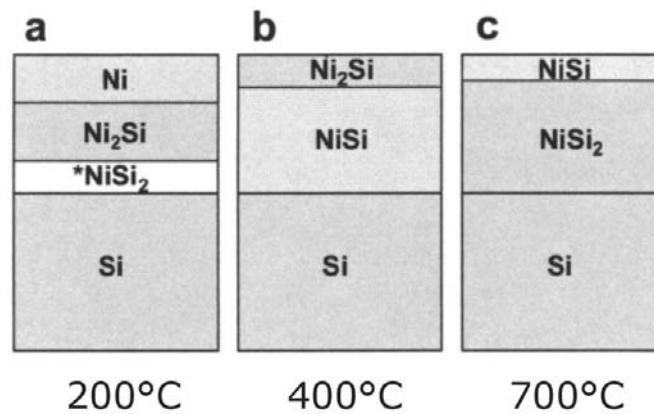


FIGURE 1.13 – Représentation schématique de la formation des phases lors de la réaction d'un film de nickel avec du silicium en fonction du budget thermique [38].

### 4.3. Facteurs influents sur la cinétique de formation des siliciures de nickel

A travers les études rapportées dans la littérature sur le siliciure de nickel, différents paramètres sont apparus comme influent sur la formation des siliciures de nickel.

#### 4.3.1. Etudes cinétiques sur les différents siliciures de nickel

La cinétique de formation des siliciures du nickel a été largement étudiée. Plusieurs expériences ont mis en avant la diffusion majoritaire du nickel dans les phases  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et  $\text{NiSi}$ . Le Tableau 1.9 donne quelques exemples de résultats issus de la littérature sur le facteur pré-exponentiel (correspondant au taux de formation de la phase considérée) et l'énergie d'activation en fonction du budget thermique appliqué et du type de substrat et pour une phase donnée.

Composé	Température (°C)	Substrat	$K_{d0}$ en ( $10^{-14}$ $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$E_a$ (eV)
$\text{Ni}_2\text{Si}$	275	Si(100)	2,5	$1,5 \pm 0,2$
$\text{Ni}_2\text{Si}$	300	Si(100)	13,7	$1,5 \pm 0,1$
$\text{Ni}_2\text{Si}$	275	Si polycristallin	x	$1,5 \pm 0,2$
$\text{Ni}_2\text{Si}$	x	Si polycristallin	x	$1,5 \pm 0,5$
$\text{Ni}_2\text{Si}$	275	Si(111)	1	$1,6 \pm 0,2$
$\text{Ni}_2\text{Si}$	x	Si amorphe	x	$1,5 \pm 0,28$
$\text{NiSi}$	x	Si(100)	x	$1,6 \pm 0,25$
$\text{NiSi}$	x	Si polycristallin	x	$1,54 \pm 0,2$
$\text{NiSi}$	x	Si amorphe	x	$1,64 \pm 0,23$
$\text{NiSi}$	300-370	Si(100)	x	1,23
$\text{NiSi}$	300-370	Si(111)	x	1,83

TABLEAU 1.9 – Données cinétiques sur la formation des siliciures de nickel contrôlées par la diffusion du nickel [43].

#### 4.3.2. Rôles des joints de grains dans la croissance

Le cas de la diffusion des atomes de nickel dans la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$  est difficile à prouver avec exactitude. Cependant, Gas et al. sont parvenus à montrer que la formation

de la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$  pour les films minces est avant tout contrôlée par la diffusion des atomes Ni par les joints de grains [44]. En étudiant des films de siliciure à température élevée (au delà de  $500^\circ\text{C}$ ), Ciccariello et al. ont montré que l'énergie d'activation pour la diffusion du nickel à travers le réseau du  $\text{Ni}_2\text{Si}$  est plus importante (2,48 eV) que dans les joints de grains (1,71eV) [45] et donc moins favorisée.

Baglin et al. [36] ont montré expérimentalement que la diffusion du nickel par les joints de grain est le mode de diffusion majoritaire pour la croissance des phases NiSi et  $\text{NiSi}_2$ .

La diffusion du nickel aux joints de grains des siliciures est l'un des facteurs clé de la croissance des siliciures. Cependant, le nickel n'est pas la seule espèce à être présente dans les joints de grains. En effet, des espèces minoritaires comme les dopants peuvent être aussi présentes dans les joints de grains et comme nous allons le voir, affectent la cinétique de siliciuration.

### 4.3.3. Dopants du substrat

La complexité de la formation des siliciures de nickel à basse température et sa dépendance au type de dopants est illustrée dans la Figure 1.14.

Suivant le type de dopants, la séquence de phase pourra être décalée de plus de  $50^\circ\text{C}$ , les phases se formant à plus basses températures sur les substrats p. La conséquence de cela est qu'une très basse température de recuit pourra conduire à la formation de phases différentes sur les parties dopées n et p des structures CMOS. Toutefois, la formation de la phase NiSi ayant lieu à des températures plus élevées, celle-ci ne se trouvera donc pas (jusqu'à une certaine mesure) affectée par ce phénomène [35].

D'autres études ont mis en avant les effets de dopants neutres électriquement tels que l'azote ou le fluor. Leurs effets ont été soulignés sur la stabilisation thermique de la phase NiSi : l'implantation d'azote dans le substrat silicium retarde l'agglomération du NiSi ( $700^\circ\text{C}$ ) [46]. Selon Cheng et al., l'azote réagirait avec les espèces présentes dans le

siliciure pour former des composés nitrurés dans les joints de grains qui permettrait de retarder l'agglomération du film de NiSi [47].

L'addition d'autres métaux au film de nickel se fait dans des proportions nettement plus importantes qu'un simple dopage. Leurs effets sont encore plus significatifs sur la phase NiSi se traduisant entre autre par des modifications de sa stabilité thermique.

#### 4.3.4. Effet des alliages nickel-métal

L'introduction d'éléments métalliques dans le nickel lors de sa siliciuration a pour effet de modifier la température de formation du premier siliciure [07]. Cette variation n'est pas attribuée à une réduction de la réactivité du film allié. Il apparaît que ce changement de cinétique est causé par une diminution de la mobilité des atomes de nickel dans le film d'alliage nickel-métal. La diffusion du nickel dans l'alliage devient ainsi le facteur limitant de la réaction et non plus la diffusion du nickel dans la phase en croissance [48].

Outre les nombreuses études sur les alliages nickel-métal tels que le platine, le chrome, le tantale, le cobalt ou encore l'or, Lavoie et al. résument les effets de l'introduction de différents métaux (entre 5 et 10%) durant le dépôt de nickel sur la formation de la phase NiSi<sub>2</sub> [49]. Trois types de réponses sont ainsi classifiés :

- Les éléments Pt, Pd et Rh sont solubles dans la phase NiSi mais pas dans la phase NiSi<sub>2</sub>. Ceci se traduit par une augmentation de la stabilité thermique de la phase NiSi et une température de la formation de la phase NiSi<sub>2</sub> plus élevée.
- Pour le Co, Fe, Ru qui sont plus solubles dans la phase NiSi<sub>2</sub> que dans la phase NiSi, la température de germination du NiSi<sub>2</sub> décroît.
- Ti, Ta et W : pas d'influence directe sur la formation du NiSi<sub>2</sub> mais plutôt sur la formation des premières phases (Ni<sub>2</sub>Si) par leur actions sur les énergies de surface/interface.

C'est l'alliage nickel-platine qui a finalement été retenu par la majorité des fabricants de semiconducteurs. La dégradation de la phase NiSi n'est effective que pour

des températures au delà de 900°C sur film mince (Figure 1.15). Kittl et al. comparent un film de nickel pur face à un film d'alliage nickel-platine (entre 5 et 20% atomique) pour des températures où la phase NiSi est formée [50]. On constate une augmentation de la résistance entre 400 et 650°C due à l'introduction de platine dans la phase NiSi.

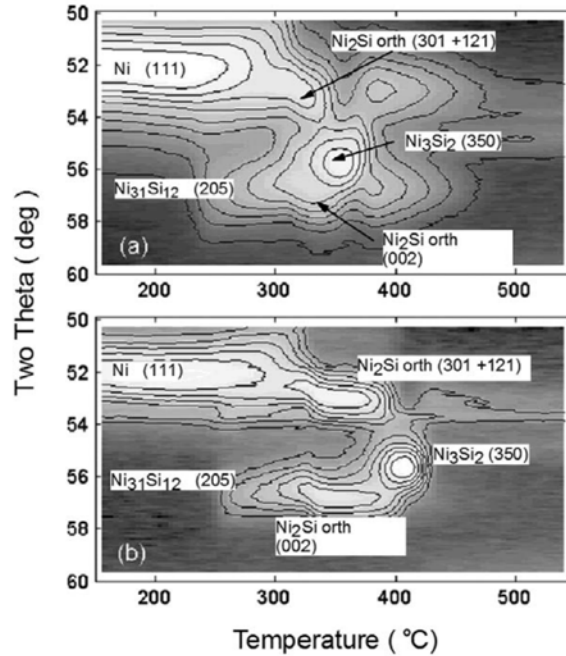


FIGURE 1.14 – Mesure de diffraction X in-situ pendant le recuit d'un film de nickel de 15 nm déposé sur un substrat SOI dopé (a) type p et (b) type n. Ces recuits ont été réalisés avec une rampe de température de 3°C/s en atmosphère d'Hélium purifié. L'intensité des rayons X est représentée à la fois par une variation de contraste noir/blanc (le maximum étant pour le blanc) et par les contours [35].

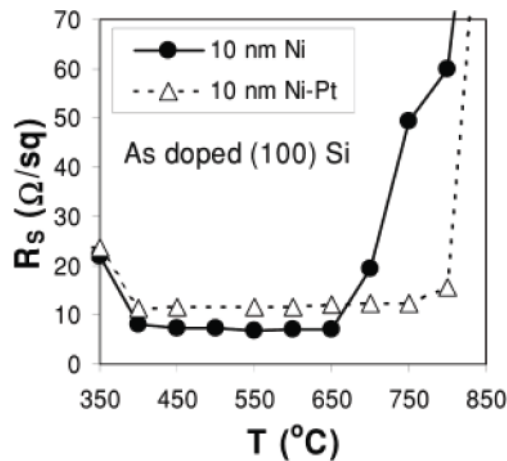


FIGURE 1.15 – Variation de la résistance en fonction de la température du recuit (30s) pour des couches de nickel et Ni-Pt sur substrat Si(100) dopé As. L'addition de Pt semble améliorer la stabilité du film de NiSi face à son agglomération [50].



## 5. Conclusion

Le plus grand nombre d'éléments du tableau périodique peuvent former avec le silicium des siliciures. Mais actuellement, c'est les siliciures de métaux qui intéressent les industriels surtout dans le domaine de la microélectronique.

L'étude de la croissance des siliciures en couche mince par réaction en phase solide a fait l'objet de plusieurs publications. Nous avons présenté en détail trois processus principaux de croissance : réaction limitée par la nucléation qui est un phénomène régi par la thermodynamique, cette réaction est rencontrée dans les siliciures qui se forment à hautes température ( $>500^{\circ}\text{C}$ ) ; réaction limitée par la diffusion qui est une conséquence de la force motrice chimique, ce phénomène régie la croissance de plusieurs siliciure qui se forment à des températures inférieures à  $500^{\circ}\text{C}$  ; et en fin, la croissance séquentielle de phases qui est souvent observée dans le cas des couches minces, où une seule phase se forme au départ et évolue avec la température.

Le système Co/Si est relativement simple. Le diagramme d'équilibre indique la présence de trois phases stables à température ambiante. La formation du siliciure de cobalt suit l'un des deux modes de réaction que nous avons vu : la réaction limitée par la diffusion pour les phases  $\text{Co}_2\text{Si}$  et  $\text{CoSi}$ , et un sorte de concurrence entre les réactions limités par diffusion et germination pour la phase  $\text{CoSi}_2$ . La cinétique de formation du siliciure de cobalt est influencée par plusieurs facteurs qui influencent la formation du siliciure. Comme par exemple le type de substrat, sa morphologie (cristalline ou amorphe) et le type de dopant qui modifient la température de formation des différentes phases.

Le diagramme de phase du système Ni/Si est plus compliqué que celui du système Co/Si (six phases stables à température ambiante). La croissance des siliciures de nickel est contrôlée par l'un des mécanismes fondamentaux de réaction à l'état solide : la germination (phases  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  ou  $\text{NiSi}_2$ ) ou la diffusion (phases  $\text{Ni}_2\text{Si}$  ou  $\text{NiSi}$ ). La stabilité thermique et thermodynamique de la phase  $\text{NiSi}$  sont des phénomènes sensibles à de nombreuses perturbations dépendantes à la fois des conditions de formation du siliciure (température, épaisseur du film de nickel) et des paramètres extérieurs tels que les zones à siliciurer ou les implantations du substrat silicium. L'ajout d'un pourcentage significatif de platine au nickel déposé permet d'ailleurs une meilleure stabilité thermodynamique de la phase  $\text{NiSi}$ .

---

---

**Chapitre 2 :**

**Techniques d'élaboration et de caractérisations utilisées**

---

---

## 1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la description de la partie expérimentale. Ainsi, nous allons décrire en détail les conditions : de préparation des échantillons et opératoires des techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de ce travail.

Les échantillons ont été élaborés au sein du laboratoire LESIMS (Laboratoire d'Etude des Surfaces et Interfaces des Matériaux Solides) de l'université Ferhat Abbès de Sétif. Leur préparation a requis l'utilisation de deux procédés :

- La déposition de couches minces par évaporation (PVD) sur un substrat en silicium monocristallin.
- Le recuit thermique conventionnel dans un four tubulaire qui atteint des températures de l'ordre de 1100°C.

Pour comprendre les modifications produites sur les échantillons préparés, nous avons utilisé trois techniques de caractérisation :

- La diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXRD) pour la caractérisation des différentes phases cristallines existantes dans les échantillons.
- La rétrodiffusion de Rutherford (RBS) pour déterminer l'épaisseur des couches déposées et pour analyser l'interdiffusion atomique induite par les différents recuits.
- La microscopie électronique à balayage (MEB) pour visionner la morphologie en surface des échantillons ainsi que la cinétique d'évolution causée par les différents traitements thermiques.

## 2. Elaboration des échantillons

Nous allons décrire dans les paragraphes qui suivent les techniques d'élaboration utilisées pour la préparation de nos échantillons.

### 2.1. Caractéristiques des matériaux utilisées

Notre objectif est, premièrement, de faire croître des bicouches de cobalt et de nickel en couche mince sur un substrat de silicium monocristallin pour former le système Ni/Co/Si (Figure. 2.1), et enfin de réaliser des recuits à différentes températures.

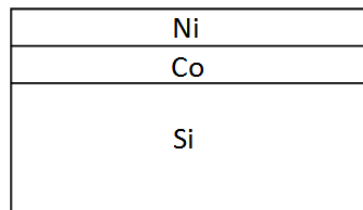


FIGURE. 2.1 – Schéma représentant le système Ni/Co/Si.

Les dépôts de couches minces ont été réalisés sur un substrat en silicium monocristallin qui a les caractéristiques suivantes (Tableau 2.1) :

Orientation	Désorientation/ à la surface	Type	Elément dopant	Résistivité ( $\Omega.m$ )	Dimension	
					Diamètre (mm)	Epaisseur ( $\mu m$ )
(111)	3°	p	Bore	7-12	50,8 $\pm$ 0,3	250 $\pm$ 0,3

TABLEAU 2.1 – Caractéristique du substrat de Si utilisé.

Le cobalt et le nickel, déposés en couches minces, étaient à la base en forme de poudre. Le Tableau 2.2 résume quelques caractéristiques :

Elément	Densité (g/mole)	T de fusion (°C)	Pureté (%)
Cobalt	58,93	1495	99,5
Nickel	58,91	1455	99,5

TABLEAU 2.2 – Caractéristique du cobalt et du nickel utilisés.

## 2.2. Processus de nettoyage du substrat Si

Avant d'exploiter le substrat de silicium, déjà aminci et poli, doit subir un nettoyage rigoureux pour se débarrasser de toutes les salissures et les contaminations possibles (poussière, matière organique, oxyde...). Le processus de nettoyage du substrat passe par plusieurs étapes, chacune d'entre elles vise à retirer un type bien défini de pollution. Les étapes suivantes sont effectuées alors que les échantillons sont placés dans un bac à ultrason pour accélérer l'efficacité de chaque opération :

1. Le rinçage dans l'eau distillée : Il s'agit d'éliminer une masse importante des impuretés, de manière à éviter une pollution dans la phase de nettoyage.
2. Le rinçage dans l'acétone : Cette étape sert à éliminer les composés organiques de la surface. Ainsi, le substrat est immergé dans un bain d'acétone qui est un bon solvant organique.
3. Le rinçage dans l'éthanol : Le but de cette étape est d'éliminer les résidus du solvant utilisé (acétone) qui a tendance à s'évaporer rapidement, laissant derrière lui des traces. Cette opération exige l'utilisation d'un bain d'éthanol en plus de l'ultrason.
4. Le décapage : Après l'élimination des composés organique, il reste encore la couche d'oxyde natif à retirer. Cette étape consiste à utiliser une solution d'acide fluorhydrique (HF) qui réagit avec l'oxyde et l'élimine.

Les procédures de nettoyage du substrat Si suivies dans le cadre de ce travail est résumée dans le Tableau 2.3.

N° d'ordre	Produit	Bac ultrason	Temps (minute)
1	Eau distillée	Oui	2
2	Acétone	Oui	2
3	Eau distillée	Oui	2
4	Ethanol	Oui	2
5	Eau distillée	Oui	2
6	Solution HF (10%)	Non	0,5

TABLEAU 2.3 – Processus suivies pour le nettoyage du substrat Si.

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

### 2.3. Dépôt des couches minces par évaporation

Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat quelconque. Le transport des vapeurs de la cible au substrat nécessite un vide assez poussé ( $< 10^{-6}$  Torr) pour transporter les atomes de la cible vers le substrat. Il existe différentes variantes de PVD en fonction de la technique d'évaporation de la cible avec entre autres la pulvérisation cathodique (bombardement d'ions  $Ar^+$ ) et l'évaporation par chauffage sous vide (effet joule, bombardement d'électrons, arc électrique, induction...).

Dans le cadre de la déposition des couches minces, nous avons utilisé l'évaporateur de marque ALCATEL MECA 2000 illustré dans la Figure 2.2. Les métaux à déposer (Ni, Co) sont placés sur une nacelle en tungstène. Ainsi, les couches minces sont déposées dans les conditions expérimentales résumées dans le Tableau 2.4.

Matériau déposé	Matériau constituant la nacelle	Pression du vide (mbar)	Épaisseur de la couche déposée (nm)
Cobalt	Tungstène	$7 \times 10^{-7}$	74
Nickel	Tungstène	$3 \times 10^{-6}$	67

TABLEAU 2.4 – Conditions expérimentales de l'opération d'évaporation et épaisseurs des couches minces obtenues.

Les épaisseurs des couches minces élaborées sont déterminées par une balance à quartz placée in-situ dans l'enceinte. Au moment de la réalisation des expériences d'évaporation cette balance n'était pas au meilleur de ces conditions (pastille réutilisée). Ainsi, les épaisseurs des couches minces sont à redéfinir par la spectroscopie RBS.

Maintenant, nous avons un wafer de silicium revêtu de deux couches minces, la première en cobalt et la deuxième en nickel. Avant de réaliser les différents traitements thermiques, nous avons découpé ce wafer en plusieurs échantillons de forme carrée de 1 cm de côté.

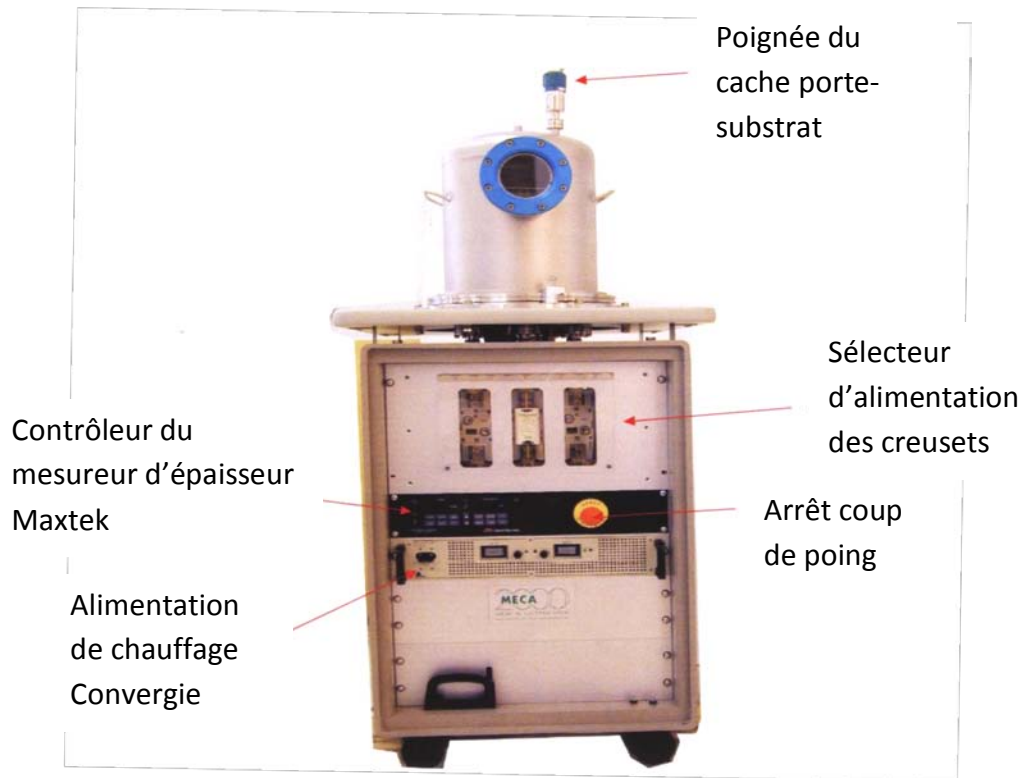


FIGURE 2.2 – Le bâti de dépôt sous vide de marque ALCATEL MECA-2000.

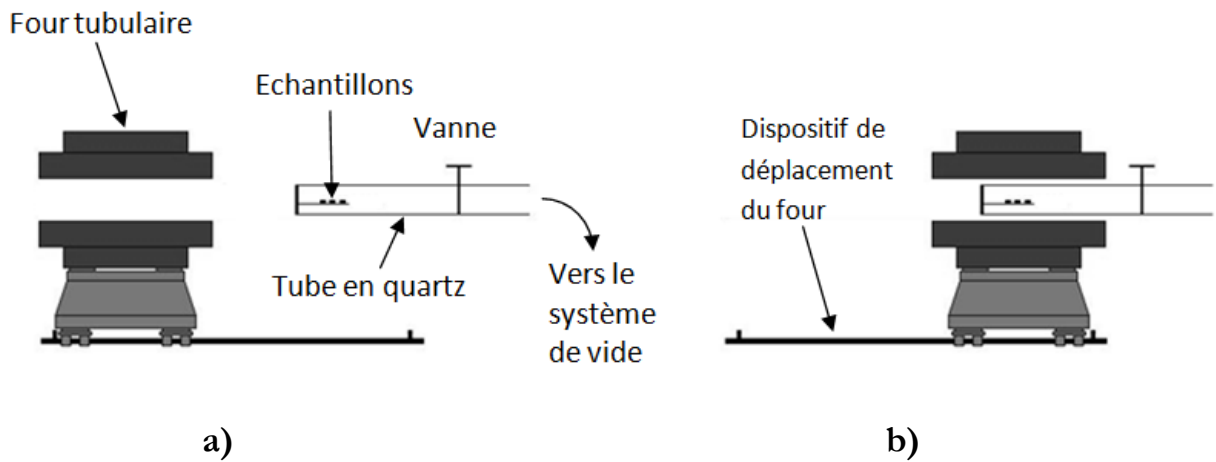


FIGURE 2.3 – Schéma illustrant le positionnement du four : a) avant l'atteinte de la température choisie, b) après l'atteinte de la température choisie.

## 2.4. Recuits thermiques des échantillons

Pour promouvoir les réactions à l'intérieur des échantillons réalisés afin de former des siliciures, ces échantillons ont subi des traitements thermiques sous vide dans un four tubulaire (Marque : ThermoLyne. Type : Tube Furnace 21100).

Ce four a la particularité de se déplacer horizontalement. Ainsi, lors des recuits, les échantillons sont mis d'un coté du tube en quartz et le four est déplacé dans l'autre coté (Figure 2.3.a) jusqu'à ce qu'il attient la température voulue. Alors, il est déplacé du coté des échantillons pour réaliser les traitements thermiques (Figure 2.3.b). Les différents recuits et leurs conditions expérimentales sont résumés dans le Tableau 2.5.

Echantillon	Description	Température de recuit (°C)	Temps du recuit (min)	Pression du vide (Torr)
Ech01	Ni/Co/Si(111)	/	/	/
Ech02	Ni/Co/Si(111)	300	60	$2 \times 10^{-6}$
Ech03	Ni/Co/Si(111)	500	60	$1,5 \times 10^{-6}$
Ech04	Ni/Co/Si(111)	700	60	$1,5 \times 10^{-6}$
Ech05	Ni/Co/Si(111)	900	60	$2 \times 10^{-6}$

TABLEAU 2.5 – Description des différents traitements thermiques.

## 3. Caractérisation des échantillons

Les échantillons élaborés par les méthodes décrites auparavant sont analysés par trois techniques de caractérisation, à savoir, la diffraction des rayons X sous incidence rasante, la spectroscopie RBS et la microscopie MEB. Les paragraphes qui suivent sont dédiés à la description de ces techniques.

### 3.1. Diffraction des rayons X (DRX) [51]

Parmi les techniques de mesure, la technique de diffraction des rayons X (DRX) occupe une place toute particulière car elle permet d'identifier de façon non destructive



les différentes phases existantes dans un matériau cristallin. Cette technique permet également d'étudier les contraintes de surface ou d'interface.

### 3.1.1. Principe de la technique

Un matériau est en général un polycristal formé d'une multitude de grains, chacun d'entre eux étant en fait un monocristal constitué d'un empilement régulier d'atomes. Cet empilement peut être décrit par des ensembles de plans cristallins définis par une distance interréticulaire  $d_{hkl}$  en fonction des indices de Miller  $hkl$ . Lorsqu'un faisceau parallèle de rayons X monochromatiques arrive en incidence  $\theta$  sur les plans cristallins (Figure 2.4), il est diffracté par une famille de plans réticulaires ( $hkl$ ) lorsque la condition de Bragg est satisfaite :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Où  $n$  est l'ordre de diffraction (nombre entier) et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X.

### 3.1.2. Méthodes de mesure

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les intensités détectées sont enregistrées en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$  du faisceau. La courbe obtenue s'appelle le diffractogramme (scan en anglais) (Figure 2.5).

Il existe plusieurs montages possibles pour réaliser une mesure, la méthode Bragg-Brentano est le montage le plus courant, en plus, c'est une configuration dérivée de cette méthode que nous avons utilisé lors des expériences DRX. Ce montage présente l'avantage de récolter le plus d'intensité. En effet, le faisceau sort divergent de la source des rayons X, et du fait de la géométrie, il reconverge sur le détecteur. Dans ce cas l'échantillon se présente comme une plaquette solide ou bien une coupelle remplie de poudre avec un niveau bien plan.

Dans le mode dit « $\theta$ - $\theta$ », l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement (Figure 2.6.a). Si  $2\theta$  est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc  $\theta$  de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur, d'où le nom du montage.

Comme le tube à rayons X est la partie la plus lourde, on préfère souvent garder le tube fixe et faire bouger l'échantillon et le détecteur (Figure 2.6.b). On a alors le mode dit « $\theta$ - $2\theta$ », puisque le plan de l'échantillon fait un angle  $\theta$  avec le faisceau incident, et le détecteur fait un angle  $2\theta$  avec le même faisceau.

### 3.1.3. Recherche et sélection de phase

Pour une phase pure, le diffractogramme (courbe  $I=f(2\theta)$ ) est toujours le même et il diffère d'une phase à une autre. Il s'agit donc d'une véritable signature de la phase. Pour chaque phase, on peut ainsi constituer une fiche, une liste de pics ( $2\theta, I$ ). La hauteur  $I$  est la hauteur relative par rapport au pic le plus grand de la phase, en pourcentage (le pic le plus grand a alors pour hauteur 100%). Ces pics sont distingués par les indices de Miller  $hkl$  représentant une famille de plan ( $hkl$ ). Ainsi, une fois le diffractogramme d'un échantillon obtenu, on compare les positions et les intensités des pics observés avec ceux de la base de données PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data). On peut alors identifier les différentes phases présentes dans cet échantillon en plus que d'autres informations (bonne cristallinité, présence d'impuretés,...).

### 3.1.4. Diffraction en incidence rasante (GIXRD) [52]

L'intérêt grandissant pour l'analyse structurale de surface ou d'une certaine épaisseur proche de la surface d'un matériau a permis l'essor depuis quelques années de la diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXRD - Grazing Incidence X-Ray Diffraction). Plus particulièrement, cette technique non destructive a ouvert de nouvelles perspectives dans l'étude des modifications de l'organisation cristalline des couches minces, dues aux processus de recuit, d'implantation ionique...

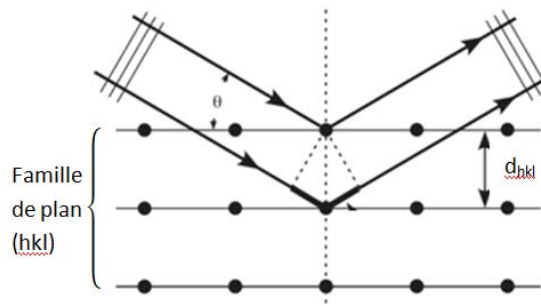


FIGURE 2.4 – Schéma illustrant le phénomène de diffraction des rayons X.

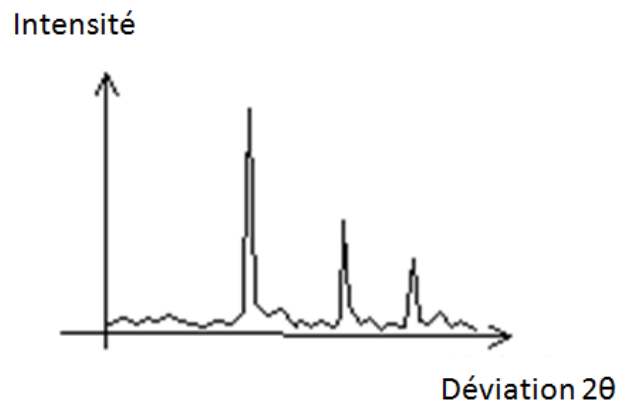


FIGURE 2.5 – Schéma d'un diffractogramme : mesure de l'intensité en fonction de l'angle  $2\theta$  de déviation.

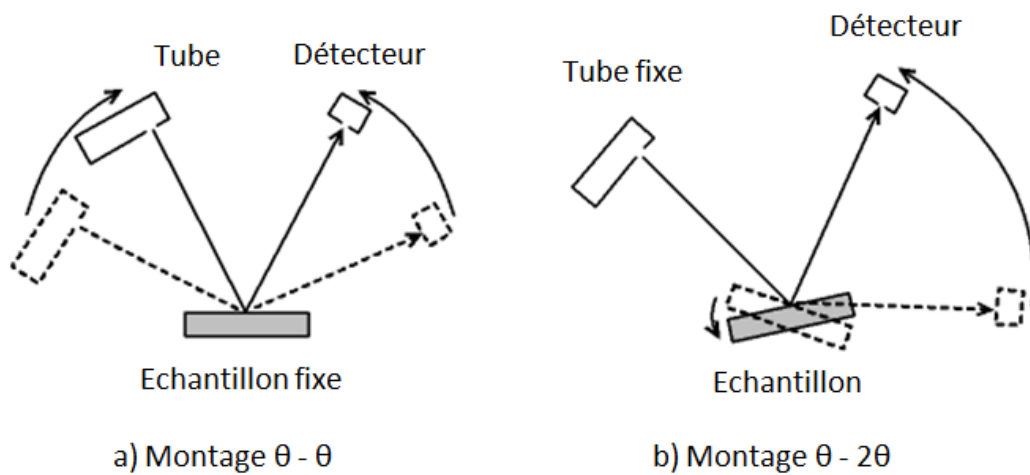


FIGURE 2.6 – Illustration des modes  $\theta$ - $\theta$  et  $\theta$ - $2\theta$ .

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

Ainsi parce que l'indice de réfraction des solides dans la gamme des rayons X est faiblement inférieur à l'unité (écart de  $10^{-5}$ - $10^{-6}$ ), une réflexion spéculaire ou quasi-totale apparaît pour des angles d'incidence de quelques dixièmes de degré. A de tels angles, l'onde transmise est évanescente et sa profondeur de pénétration est très faible (quelques nanomètres, dépendant du matériau et de la longueur d'onde des rayons X), mais celle-ci augmente très rapidement dès que l'angle d'incidence s'éloigne de cette valeur critique de réflexion totale  $\alpha_c$  (Figure 2.7). A partir d'une telle propriété, l'analyse de surface d'un solide plan est alors possible par une détection de la diffraction ou de la fluorescence de la surface sous incidence rasante.

En général, une expérience de diffraction sous incidence rasante se présente comme l'indique la Figure 2.8.

### 3.1.5. Conditions expérimentales

L'enregistrement des diagrammes de diffraction des rayons X a été réalisé sur un diffractomètre PANALYTICAL XRD type X'PERT PRO, du centre de recherche égyptien CMRDI (Central Metallurgical Research and Development Institute), en utilisant la raie  $K_\alpha$  du cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ . L'analyse des surfaces des échantillons a été effectuée avec un angle d'incidence  $\alpha = 0,5^\circ$ . Les diffractogrammes ont été réalisés pour des angles  $2\theta$  compris entre  $10^\circ$  et  $110^\circ$ . Les diagrammes obtenus ont été comparés aux fiches de la base de données PDF-2 de JCPD (*Joint Committee on Powder Diffraction Standard*).

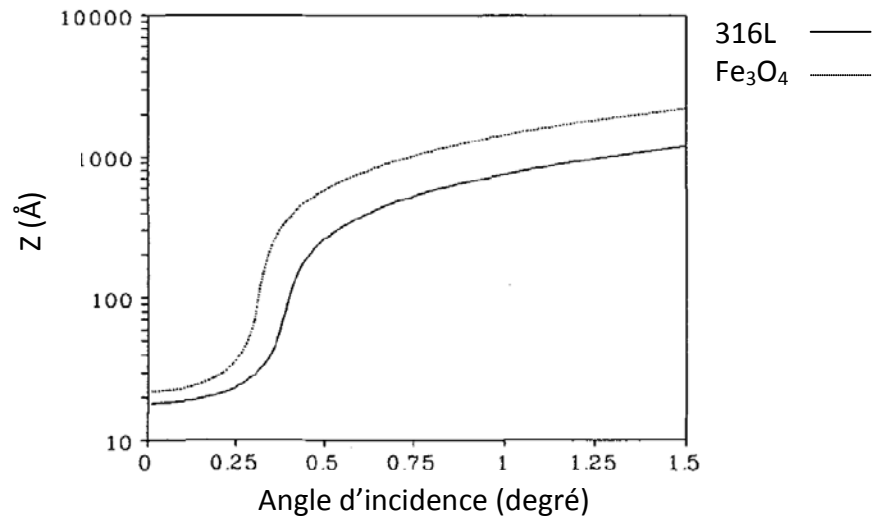


FIGURE 2.7 – Evolution de la profondeur de pénétration des rayons X ( $\lambda_{CuK\alpha} = 1,54178 \text{ \AA}$ ) en fonction de l'angle d'incidence dans le cas de l'acier 316L et de l'oxyde  $Fe_3O_4$  [Andreazza96].

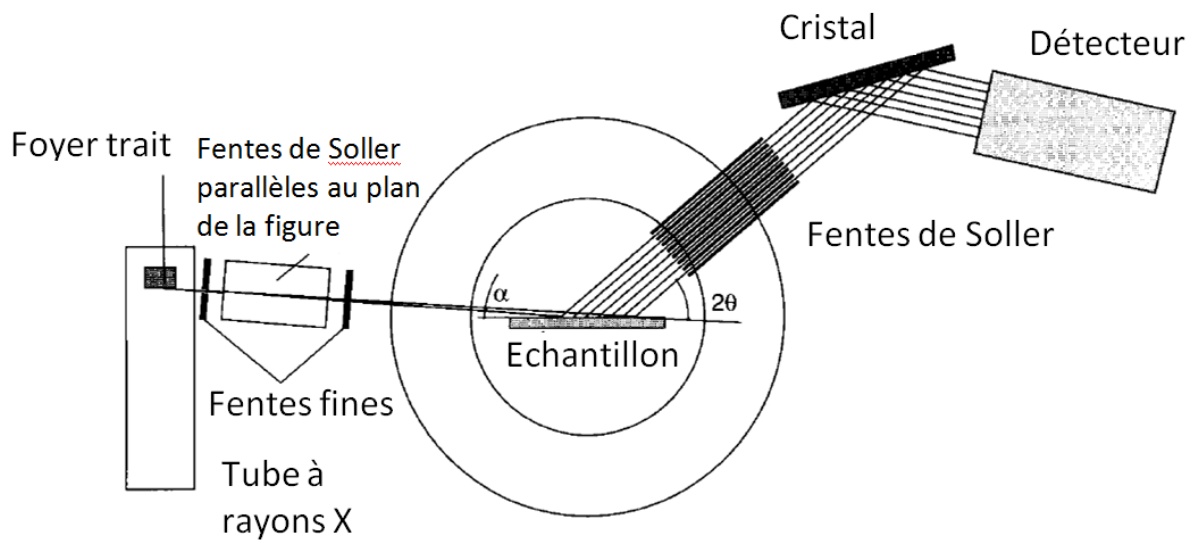


FIGURE 2.8 – Montage de diffraction sous incidence rasante [Cornet].

## 3.2. Spectroscopie de la rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

La spectroscopie RBS fait partie de la famille de technique appelée : analyse par faisceau d'ions (IBA : Ion Beam Analysis). Elle consiste à mesurer le nombre et l'énergie des ions d'un faisceau qui sont rétrodiffusés après interaction avec les noyaux des atomes de l'échantillon. Ces informations rendent possible la détermination des éléments présents dans la couche mince et leurs concentrations en fonction de la profondeur.

### 3.2.1. Principe de la technique [17]

La technique d'analyse RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) est basée sur la diffusion élastique d'une particule sur un noyau cible. Le matériau à analyser est bombardé par un faisceau monoénergétique d'ions légers ( $^1\text{H}^+$ ,  $^4\text{He}^+$ ,  $^4\text{He}^{2+}$ ) accélérés entre 0,6 et 3,5 MeV. Une partie de ces particules incidentes est diffusée élastiquement par les atomes de la surface de l'échantillon. Les autres particules pénètrent dans le matériau, perdent une partie de leur énergie cinétique par interactions avec le nuage électronique des atomes rencontrés, puis diffusent à leur tour sur les noyaux des atomes présents à différentes profondeurs dans l'échantillon avant d'éventuellement ressortir du matériau et d'être détectées.

Les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement permettent de décrire la cinématique de cette interaction et relient l'énergie initiale de la particule incidente à l'énergie cinétique de cette même particule après diffusion sur un noyau cible en surface de l'échantillon analysé. L'énergie cinétique après diffusion en surface  $E_1$  est égale au produit du facteur cinématique  $K$  par l'énergie de la particule incidente  $E_0$ . Le schéma d'interaction est illustré dans la Figure 2.9 :

$$E_1 = K \cdot E_0 \quad (2.2)$$

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left[ \frac{\sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^{1/2} \quad (2.3)$$

Durant une expérience, l'angle du détecteur  $\theta$  et la masse du projectile  $M_1$  sont connus. Donc, le facteur cinématique  $K$  dépend seulement de la masse de l'atome cible.

L'énergie des particules rétrodiffusées augmente avec la masse et diminue avec l'angle. Pour une meilleure résolution massique entre les différents atomes cibles, l'angle de diffusion doit être proche de  $180^\circ$  (entre  $150^\circ$  et  $170^\circ$ ).

Les projectiles ne vont pas seulement entrer en collision avec les atomes de surface, mais ils vont également pénétrer à l'intérieur du matériau et diffusent à une profondeur  $t$  (Figure 2.10). Dans ce cas, il faut prendre en considération la perte d'énergie due aux collisions avec les électrons des atomes. Ainsi, les projectiles perdent de l'énergie en trois étapes :

- $\Delta E_{in}$  : lors de la pénétration à la profondeur  $t$ , due à la diffusion inélastique avec les électrons. Elle varie par unité de profondeur ( $dE/dx$ ) en fonction de l'énergie incidente et du chemin parcouru.

$$\Delta E_{in} \cong \frac{t}{\cos \theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{in} \quad (2.4)$$

- $\Delta E_s$  : lors de la diffusion élastique du projectile avec le noyau. La perte est décrite par le facteur cinématique  $K$ .

$$\Delta E_s = (1 - K)E_t \quad (2.5)$$

avec :  $E_t = E_0 - \Delta E_{in}$ ,  $E_t$  l'énergie du projectile à la profondeur  $t$  (avant diffusion),  $E_0$  l'énergie du projectile incident à la surface du matériau.

- $\Delta E_{out}$  : lors de la sortie du projectile du matériau.

$$\Delta E_{out} \cong \frac{t}{\cos \theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{out} \quad (2.6)$$

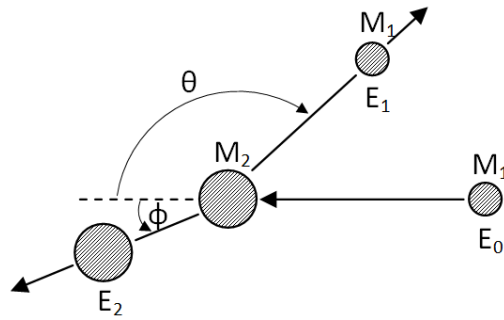


FIGURE 2.9 – Schéma illustrant une diffusion élastique  $M_2(M_1, M_1)M_2$ .

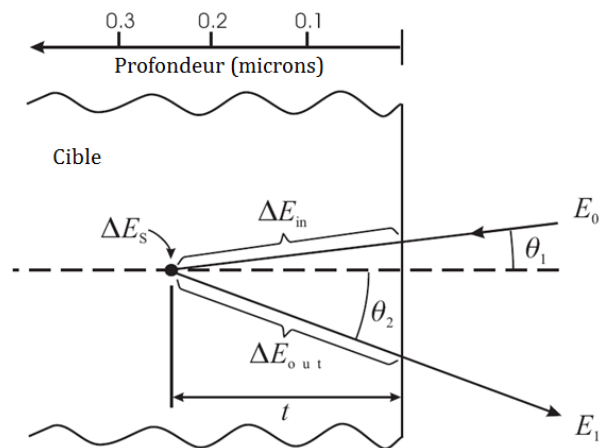


FIGURE 2.10 – Schéma illustrant les pertes d'énergie subies par un projectile qui diffuse à une profondeur  $t$ .



Ainsi, la différence d'énergie  $\Delta E$  entre une particule diffusée par un atome de surface et diffusée par un atome situé à la profondeur  $t$  est :

$$\Delta E = [S]\Delta t \quad (2.7)$$

avec :

$$[S] = \frac{K}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{in} + \frac{1}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{out}$$

le facteur de perte d'énergie de la rétrodiffusion.

La valeur  $\varepsilon = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx}$ , avec  $N$  la densité volumique des atomes diffusant, est définie comme étant la section efficace d'arrêt. Elle est tabulée pour une large gamme d'énergie. Ainsi, en mesurant la différence d'énergie  $\Delta E$ , l'épaisseur  $\Delta t$  est déduite en utilisant l'équation 2.7.

La sensibilité de la méthode RBS est liée à la probabilité de rétrodiffusion du projectile sur l'atome cible et donc à la section efficace différentielle de diffusion  $d\sigma/d\Omega$  définie pour une direction  $\theta$ , dans un angle solide de détection  $d\Omega$  :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{dn/d\Omega}{N_0 N dx} \quad (2.8)$$

avec  $N_0$  nombre de particules incidentes sur la cible,  $N$  nombre d'atomes par centimètre cube de la cible,  $dn$  nombre de particules rétrodiffusées dans un angle solide  $d\Omega$  enregistrées par le détecteur,  $dx$  épaisseur de la cible.

La loi de Rutherford est une approximation où seule la force électrostatique, le potentiel coulombien et les conservations de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement sont considérés. Dans cette approximation, la particule incidente suit une trajectoire classique et le calcul de l'interaction entre un projectile de masse  $M_1$  et un noyau cible de masse  $M_2$  donne la formule de Rutherford pour la section efficace :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E_0 \sin^2 \theta} \right)^2 \frac{[(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_2 \cos \theta]^2}{M_2 (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}} \quad (2.9)$$

Les spectres RBS se traduisent par une succession de pics étroits pour un film mince et s'élargissent en marches si la cible est épaisse (Figure 2.10).

### 3.2.2. Simulation RUMP

L'interprétation des spectres expérimentaux de rétrodiffusion RBS s'appuie sur des codes de calcul dits de « reconstitution-comparaison ». Le premier programme de traitement des spectres de RBS a été mis au point par Doolittle en 1985. Ce programme baptisé RUMP (Rutherford Universal Manipulation Program) qui contenait une base de données sur les sections efficaces Rutherford ainsi que sur certaines diffusions non-Rutherford était basé sur un découpage de la cible en tranches d'épaisseur fixée [53]. RUMP permet de modéliser les spectres en spécifiant, outre les conditions expérimentales (faisceau incident et son énergie, angle de détection, charge reçue, angle d'incidence,...), le nombre de couches différentes dans l'échantillon ainsi que leur composition respective. Chaque étape du processus de diffusion élastique est décortiquée et calculée pas à pas et ainsi un spectre de simulation des particules rétrodiffusées est reconstitué.

### 3.2.3. Conditions expérimentales

L'analyse RBS a été effectuée au centre de recherche CDTN à Alger. Le faisceau de particules délivré par l'accélérateur Van de Graaff était constitué de particules  $\alpha$  ( $^4\text{He}^+$ ) accélérés à 2,5 MeV (Figure 2.12). Les particules rétrodiffusées sont détectées à un angle d'environ  $165^\circ$ . Ces paramètres ont été choisis pour augmenter la section efficace de la diffusion. Le courant moyen du faisceau incident est d'environ 30 nA. Pour l'étalonnage du détecteur, un échantillon en tantale et un autre en silicium sont placés avec nos échantillons et sont analysés dans les mêmes conditions. L'analyse des spectres enregistrés a été réalisée grâce au programme RUMP.

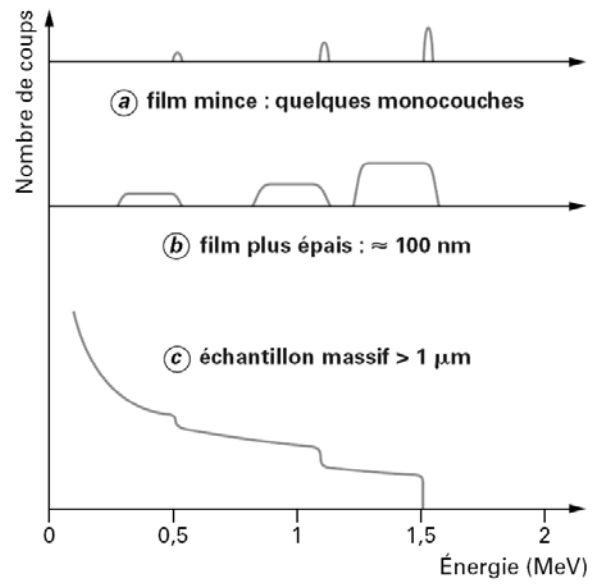


FIGURE 2.11 – Représentation schématique d'un spectre RBS pour des particules  $\alpha$  de 3 MeV [53].

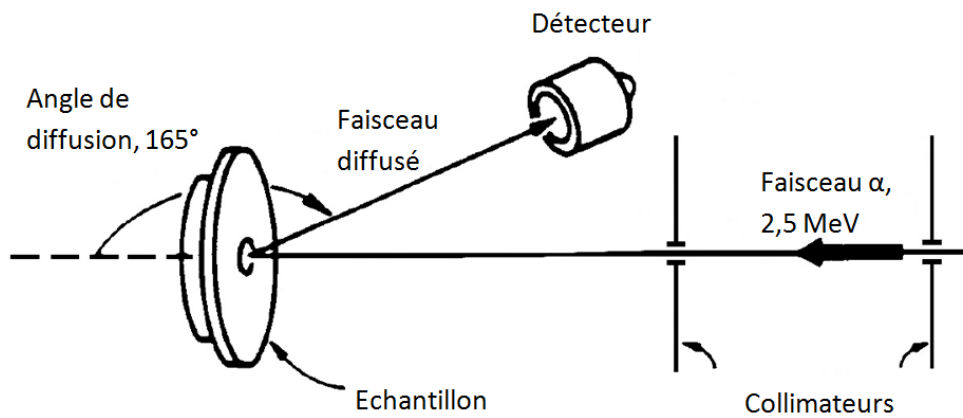


FIGURE 2.12 – Schéma illustrant l'expérience RBS.

### 3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) [54]

Le microscope électronique à balayage (MEB) est de loin le plus utilisé par rapport aux autres techniques employant un faisceau d'électron. Il doit sa popularité à ses divers modes d'imagerie, son excellente résolution spatiale, les modestes exigences sur la préparation des échantillons et sa facilité d'emploi.

#### 3.3.1. Interaction électron-matière

Lorsqu'un qu'un faisceau électronique d'énergie  $E_0$  pénètre dans un échantillon solide, il subit un certain nombre d'interactions, élastiques et inélastiques. Les interactions inélastiques provoquent une perte progressive de son énergie, pour une grande part par transfert aux électrons des orbitales atomiques et pour une moindre part par perte radiative lors de l'interaction avec le noyau (le rayonnement de freinage appelé encore souvent Bremsstrahlung). Les interactions élastiques, principalement avec le noyau, induisent en outre des variations plus ou moins brutales de la direction des électrons incidents (diffusion).

Ces interactions conduisent globalement, comme le schématise la Figure 2.13 aux émissions suivantes :

- Une émission **électronique rétrodiffusée**, constituée d'électrons primaires qui, après avoir subi un certain nombre de chocs élastiques avec les noyaux atomiques et inélastiques avec les électrons orbitaux, retrouvent la surface et ressortent de la cible (avec une énergie plus ou moins proche de  $E_0$ ).
- Une émission **électronique secondaire**, de faible énergie (inférieure à 50 eV): celle-ci résulte soit de l'émergence d'électrons primaires très fortement ralentis par des chocs inélastiques, soit plus généralement de l'éjection d'électrons (principalement de valence) arrachés aux atomes par ionisation.
- Une émission d'**électrons Auger**, due à un mécanisme de désexcitation Auger après ionisation (Figure 2.14) et constituée d'électrons d'énergie caractéristique (c'est-à-dire caractéristique de l'élément chimique excité).

- Une émission d'un rayonnement électromagnétique situé dans le visible ou proche du visible, phénomène appelé **cathodoluminescence**, dans le cas de phases isolantes ou semi-conductrices.
- Une émission de photons très énergétiques (rayons X). Ils forment d'une part un spectre continu issu du freinage (Bremsstrahlung) des électrons incidents dans le champ électrique du noyau et d'autre part une émission caractéristique de chaque espèce d'atomes présents, issue de leur ionisation par les électrons incidents.

### 3.3.2. Instrumentation et principe de fonctionnement

Les éléments d'un microscope électronique à balayage restent presque inchangés depuis les machines des années 1960. La Figure 2.15 illustre les différents composés d'un MEB conventionnel.

Avant d'être accélérés par un champ électrique, les électrons sont extraits d'un filament chauffé (effet thermo ionique) ou d'une pointe portée à un très haut potentiel négatif (émission de champ). Dans ce dernier cas, ils s'échappent tous d'une zone quasi ponctuelle, là où le champ électrique voit son intensité multipliée par « l'effet de pointe ». Une anode percée d'un trou produit le champ accélérateur de ce canon à électrons. Ces particules sont ensuite focalisées par des bobines magnétiques (condensateurs). Deux étages de condensateurs permettent d'homogénéiser le faisceau en énergie avant d'entrer dans les champs perpendiculaires et alternatifs de deux bobines magnétiques (bobines défectrices) produisant le balayage sur un carré de surface. Plus ce carré est petit, plus fort est l'agrandissement du microscope. Les différents rayonnements émis par l'échantillon sont récoltés par une série de détecteurs adaptés. En suite, un système d'amplificateur se charge de transmettre les signaux vers un écran cathodique ou un ordinateur pour la visualisation.

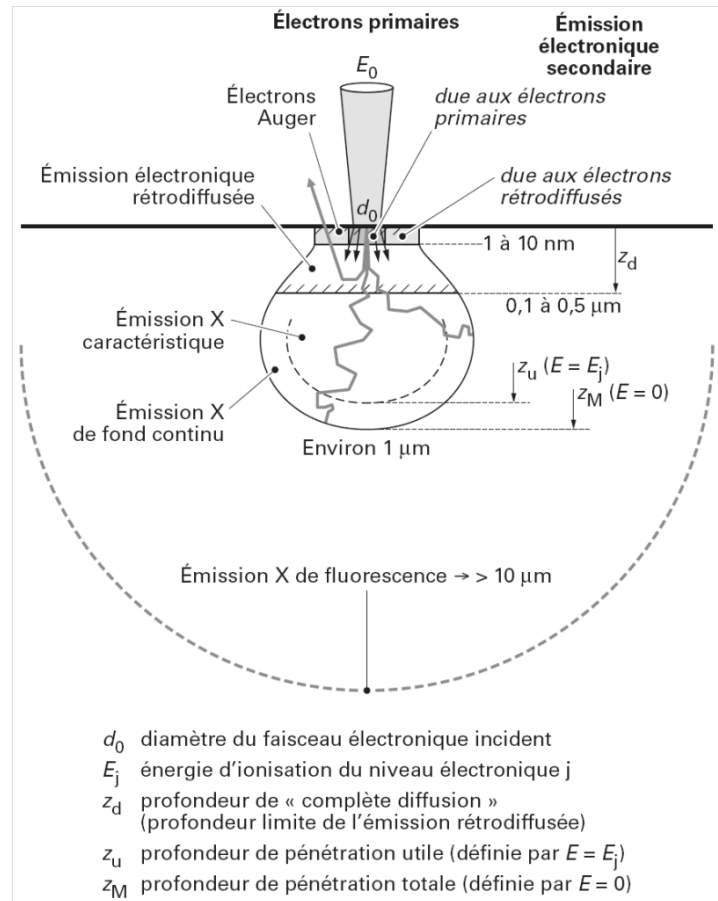


FIGURE 2.13 – Principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec la matière [55].

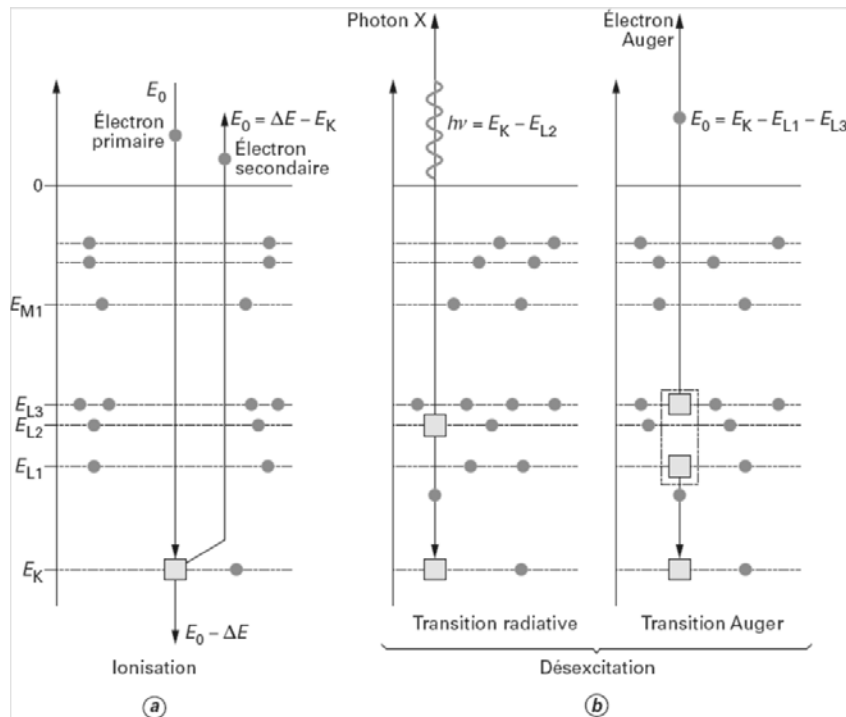


FIGURE 2.14 – Interaction inélastique de l'électron primaire avec un électron d'une orbitale atomique : a) ionisation et b) désexcitation par transition radiative et Auger [55].

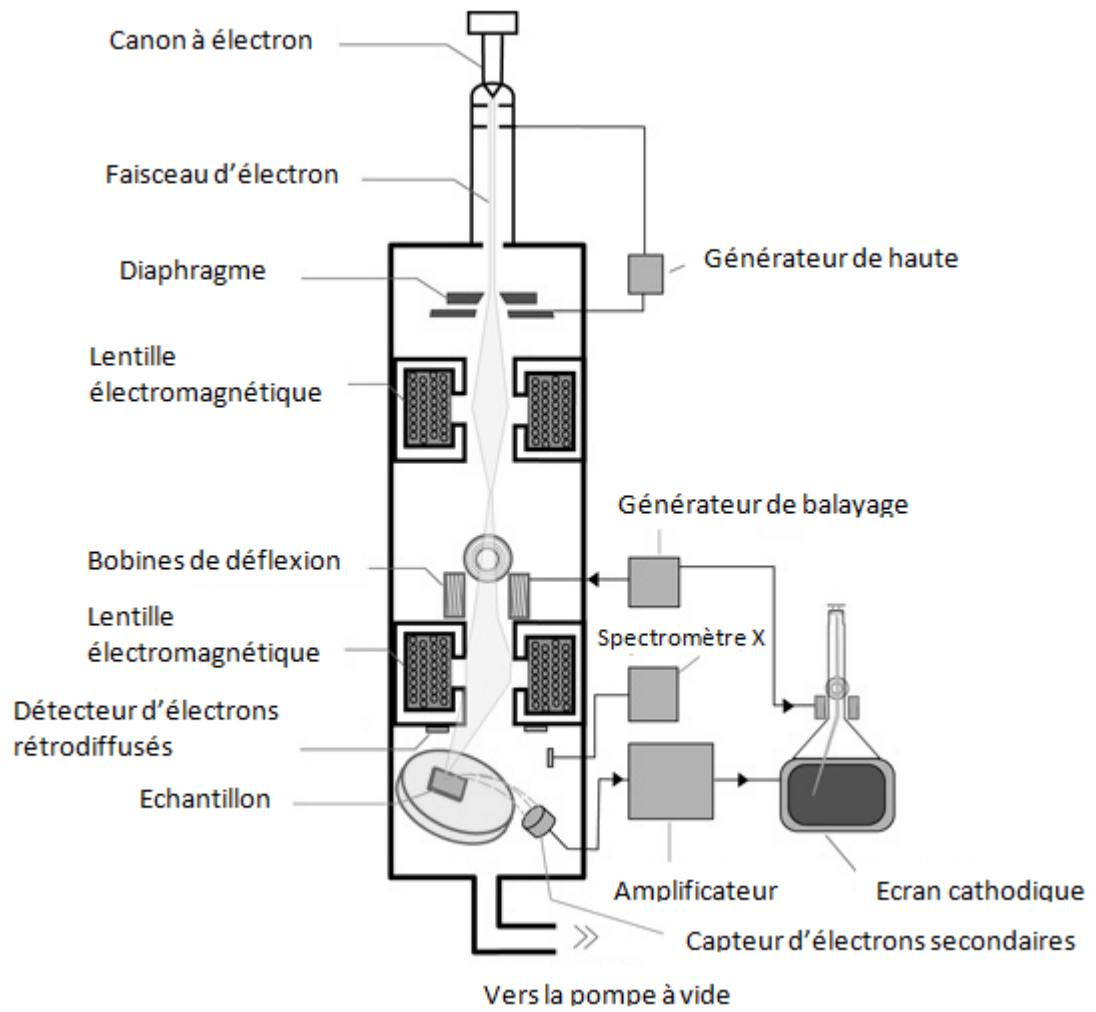


FIGURE 2.15 – Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.

### 3.3.3. Modes opératoires

Le microscope électronique à balayage possède plusieurs modes opératoires qui dépendent des informations souhaitées. Dans les paragraphes ci-dessous, nous présentons ceux qui sont les plus courants.

- *Imagerie en électron secondaire*

La détection des électrons secondaires est le mode classique d'observation de la morphologie de la surface. Les électrons secondaires captés proviennent d'un volume étroit d'environ 10 nm à peu près le même diamètre que le faisceau incident. La résolution du microscope est donc le diamètre du faisceau, soit environ 10 nm. La quantité d'électrons secondaires produite ne dépend pas de la nature chimique de l'échantillon, mais de l'angle d'incidence du faisceau primaire avec la surface : plus l'incidence est rasante, plus le volume excité est grand, donc plus la production d'électrons secondaires est importante, d'où un effet de contraste topographique (une pente apparaît plus lumineuse qu'un plat).

- *Imagerie en électron rétrodiffusé*

Les électrons rétrodiffusés proviennent d'un volume plus important ; le volume d'émission fait donc plusieurs fois la taille du faisceau. La résolution spatiale du microscope en électrons rétrodiffusés est d'environ 100 nm. Les électrons rétrodiffusés traversent une épaisseur importante de matière avant de ressortir (de l'ordre de 450 nm). La quantité d'électrons rétrodiffusés dépend de la nature chimique des couches traversées. Le taux d'émission électronique augmente avec le numéro atomique. On obtient donc un contraste chimique, les zones contenant des atomes légers ( $Z$  faible) apparaissant en plus sombre. En revanche, le taux d'émission dépend peu du relief, l'image apparaît donc plate.

- *Microanalyse X*

L'énergie des rayons X émis lors de la désexcitation des atomes dépend de leur nature chimique (ce sont les raies caractéristiques). Il existe 2 types de détecteurs de photons X : les spectromètres en dispersion d'énergie (EDS) et en dispersion de longueur



d'onde (WDS). Le système EDS est le plus couramment associé au MEB. En analysant le spectre des rayons X, on peut avoir une analyse élémentaire, c'est-à-dire savoir quels types d'atomes sont présents. Le faisceau balayant l'écran, on peut même dresser une cartographie chimique.

### **3.3.4. Conditions expérimentales**

Les images MEB ont été réalisées au centre de recherche égyptien CMRDI sur un microscope JOEL JSM 5410. Les échantillons ont été bombardés par un faisceau d'électron d'énergie 10 kV. Les photos prises ont été enregistrées en mode imagerie en électron secondaire.

## **4. Conclusion**

Au cours de ce travail nous avons, en début, préparé nos échantillons à partir d'un substrat en silicium (111) qui a subi un nettoyage de surface pour le préparer à la déposition de couches minces. Un film de cobalt d'épaisseur de 74 nm a été déposé directement sur la surface du substrat Si et en dessus une deuxième couche en nickel d'épaisseur de 67 nm. Ainsi, nous avons formé le système Ni(67nm)/Co(74nm)/Si(111) qui a été découpé en plusieurs échantillons carrés de 1 cm de côté. Ces échantillons ont été recuits pendant 1 heure aux températures suivantes : 300, 500, 700 et 900°C.

Enfin, nous avons analysé nos échantillons par trois techniques : la spectroscopie RBS au centre de recherche CDTN à Alger, la diffraction GIXRD et le MEB au centre de recherche égyptien CMRDI. Le choix a été porté sur ces trois techniques parce qu'elles nous donnent des informations qui se complètent, ce qui facilite, en suite, l'opération d'interprétation des résultats.

---

---

**Chapitre 3 :**  
**Résultats et interprétations**

---

---

# 1. Aspects bibliographiques

## 1.1. Etat de l'art

Les métaux de transition jouent un rôle important dans la technologie des dispositifs à base de silicium comme grille pour MOSFET, barrière Schottky ainsi que comme interconnexion et contacts à cause de leurs propriétés d'autopassivation dans un environnement riche en oxygène [56-58]. Les siliciures de métaux appropriés avec basse température de siliciuration et rapport de consommation en silicium sont indispensables pour la fabrication de jonctions superficielles dans la technologie d'intégration CMOS. Même si  $\text{CoSi}_2$  et  $\text{NiSi}$  ont été beaucoup investis dans ces applications il y a cependant quelques limitations pour leur utilisation dans la technologie restrictive ULSI.

- $\text{CoSi}_2$  n'exhibe pas seulement une basse résistivité mais possède aussi une structure cubique avec un mismatch presque parfait avec Si, une haute stabilité thermique, une basse température de formation et une siliciuration complète sur les étroites lignes d'interconnexion dans la technologie CMOS ( $<0.18 \mu\text{m}$ ) [59-61]. Cependant, la formation de  $\text{CoSi}_2$  est sensible à la présence d'une couche d'oxyde natif, d'où résulte des interfaces rugueuses avec agglomération suite à la réaction non uniforme entre Co et Si [62,63]. D'une part, la siliciuration d'une couche mince de cobalt sur Si, rend difficile la formation du siliciure dans la fabrication des jonctions superficielles suite à la surconsommation de Si et d'autre part elle est sujette à une réaction non uniforme d'où la difficulté de former une interface siliciure/Si uniforme nécessaire pour un éventuel contact électrique.
- Le monosiliciure  $\text{NiSi}$  pour sa part est attractif à cause de sa plus basse température de croissance et un moindre rapport de consommation en silicium comparé à  $\text{CoSi}_2$  [64-67]. Les deux siliciures sont demandés pour la technologie de jonctions superficielles à bas budget thermique. Cependant la stabilité thermique est limitée à  $750^\circ\text{C}$  au delà duquel la phase  $\text{NiSi}$  se transforme en un  $\text{NiSi}_2$  résistif [61,68,69]. Bien que  $\text{NiSi}_2$  soit très résistif cependant, il a le meilleur mismatch avec Si parmi toutes les phases siliciures.
- Récemment, un grand intérêt s'est porté sur les siliciures ternaires  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}_2$  [02,70-74], pour exploiter en même temps les propriétés des siliciures de nickel  $\text{NiSi}$  et de

cobalt  $\text{CoSi}_2$ . Ce composé siliciure ternaire  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}_2$  de haute conductivité avec une résistivité de 16–20  $\mu\Omega\text{cm}$  a été rapporté à une température de croissance plus basse que celle de  $\text{CoSi}_2$  et à une stabilité thermique plus haute que celle de  $\text{NiSi}$  [75]. En plus de ces avantages, ce siliciure ternaire  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}_2$  sauvegarde la structure cristallographique de  $\text{CoSi}_2$  avec pratiquement le même paramètre de réseau [61].

## 1.2. Position du problème

Si les systèmes  $\text{Ni/Si}$  et  $\text{Co/Si}$  ont été extensivement étudiés, cependant, on remarque le peu d'études concernant la synthèse et les propriétés structurales et électriques des alliages et composés ternaires  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}_2$ . Ceci est dû en partie à la faible résolution en masse et le chevauchement des signaux de cobalt et de nickel qui s'en suivent, et qui limitent les possibilités d'obtention d'informations claires sur l'épaisseur et la composition des couches de siliciures de nickel et de cobalt formées que cela soit par RBS, EDX, DRX,.... Ceci a mené vers une certaine rareté dans l'étude de bicouches  $\text{Co/Ni}$  déposées sur un tierce métal ou sur un substrat de silicium. Une seule tentative a été faite en étudiant le diagramme d'équilibre de phase ternaire  $\text{Ni-Co-Si}$  à  $800^\circ\text{C}$ , ce qui constitue peu d'informations pour la compréhension de ce système [02].

## 1.3. Choix du thème abordé

C'est dans cet ordre d'idée que ce travail est abordé. En effet, il est dans notre intention d'élaborer ce siliciure ternaire  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}_2$  :

- Tout d'abord, à partir d'un dépôt de bicouches  $\text{Ni/Co}$  sur un substrat de silicium.
- Puis, promouvoir la réaction entre ces trois éléments par recuit thermique sous vide.

Comme il a été expliqué plus haut, la faible résolution en masse et/ou le chevauchement des signaux de cobalt et de nickel aussi bien par la diffraction des rayons X, la rétrodiffusion de Rutherford et la microanalyse X ont rendu ce travail très ardu. On peut même dire que, pour les prochaines années, un défi nous est imposé afin d'avoir de

plus amples informations sur les mécanismes de formation et les propriétés de ce système prometteur.

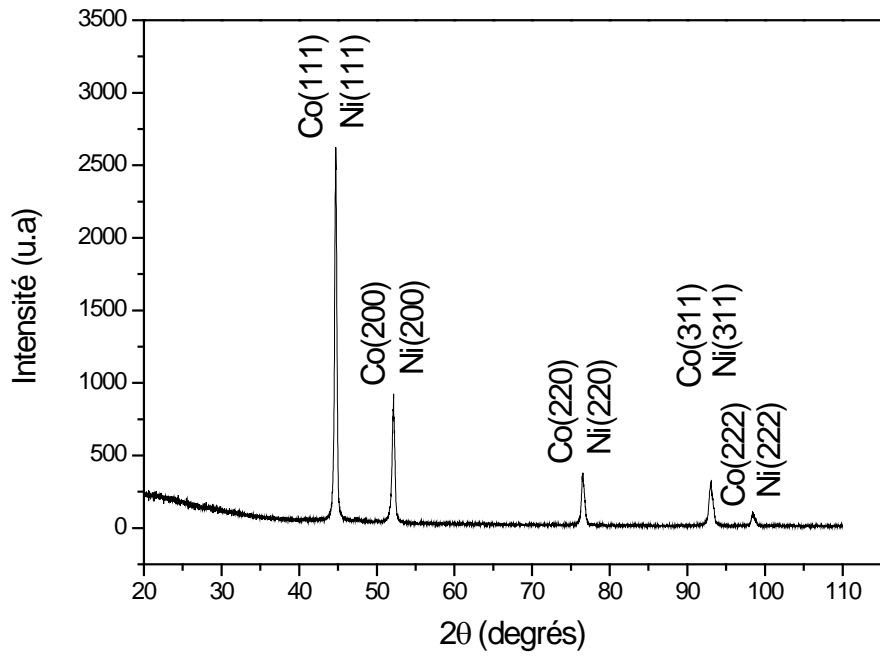
## 2. Résultats

### 2.1. Analyse structurale par GIXRD

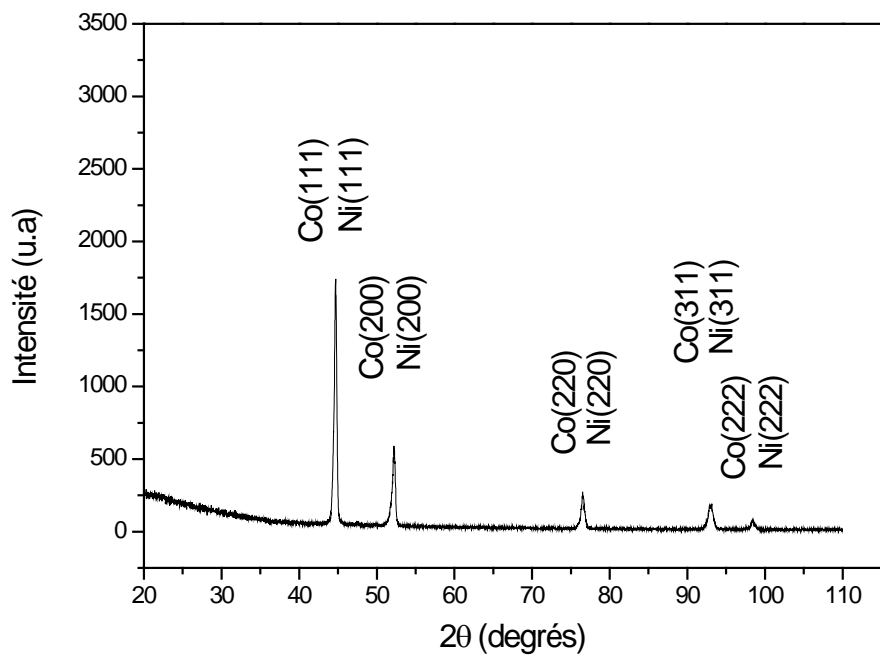
Le diagramme de diffraction GIXRD de l'échantillon Ni/Co/Si non recuit (Figures 3.1.a) montre que les couches minces déposées de cobalt et de nickel sont bien cristallisées à travers la présence de pics correspondants intenses. La base de données des diagrammes de diffraction montre que les pics de cobalt (fiche ASTM 15-0806\*) et de nickel (fiche ASTM 04-0850\*) apparaissent pratiquement aux mêmes positions angulaires. Ainsi, comme le montre la figure 3.1.a, les pics se chevauchent et il est impossible de distinguer ceux du cobalt de ceux du nickel. L'absence de pic de silicium est due au choix de l'angle d'incidence des rayons X ( $0,5^\circ$ ) qui ne permet pas au balayage en profondeur d'atteindre le substrat de silicium. Nous remarquons aussi qu'aucune phase de composés siliciures n'apparaît pour cet échantillon de référence.

Le diagramme de diffraction GIXRD de l'échantillon Ni/Co/Si recuit à  $500^\circ\text{C}$  (Figure 3.1.b) exhibe une similitude dans la chronologie d'apparition des pics par comparaison avec le spectre de l'échantillon de référence. Quoique, on remarque que l'intensité des pics a relativement diminué suggérant une diminution de matière première en cobalt et/ou nickel et un possible début de réaction entre les différents éléments.

Pour l'échantillon recuit à  $700^\circ\text{C}$ , le diagramme de diffraction GIXRD (Figure 3.2) met en évidence la disparition totale de phase pure de cobalt et de nickel par l'absence de leurs pics de diffraction respectifs. A cette température, nous remarquons l'apparition de la phase du siliciure de cobalt  $\text{CoSi}$  par la présence des pics (111), (200), (210), (211) et (321) positionnés, respectivement, en  $34,79^\circ$  ;  $40,43^\circ$  ;  $45,45^\circ$  ;  $50,09^\circ$  et  $80,53^\circ$ . Nous remarquons aussi l'apparition de deux raies de diffraction de la phase du siliciure de cobalt  $\text{CoSi}_2$ (220) et  $\text{CoSi}_2$ (400) respectivement aux angles  $45,5^\circ$  et  $69,87^\circ$ , annonçant ainsi, le commencement de la croissance de cette dernière phase. Le petit pic qui apparaît en premier à gauche à  $2\theta = 28,51^\circ$  est difficile à indexer vu que plusieurs phases siliciures de cobalt possèdent un pic à cette position. Par ailleurs, aucun pic net appartenant à une phase du siliciure de nickel n'est observé. L'absence de pic



a)



b)

Figure 3.1 – Spectres de diffraction GIXRD des échantillons Ni/Co/Si (a) non recuit et (b) recuits à 500°C pendant 1h.

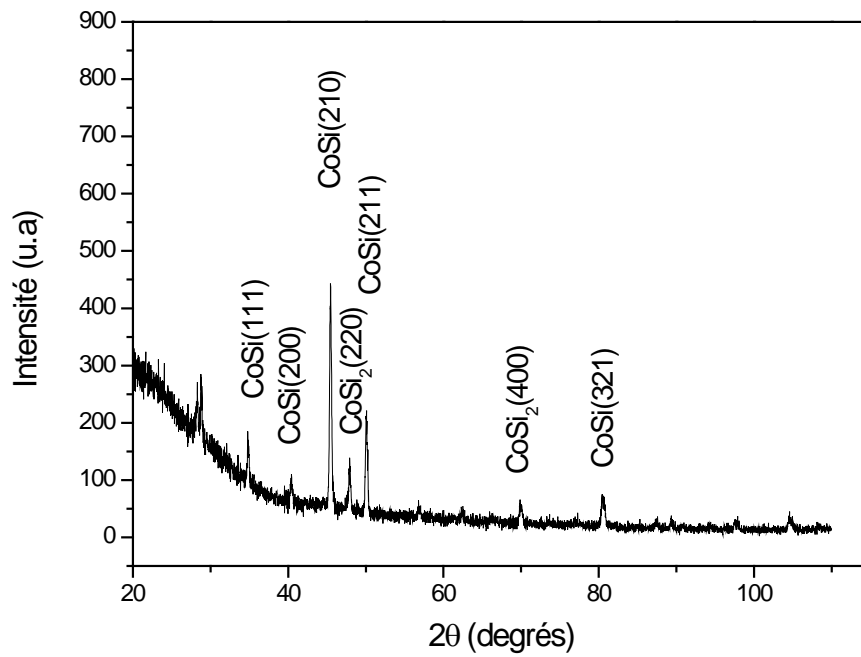


Figure 3.2 – Diagramme de diffraction GIXRD de l'échantillon Ni/Co/Si recuit à 700°C, 1h

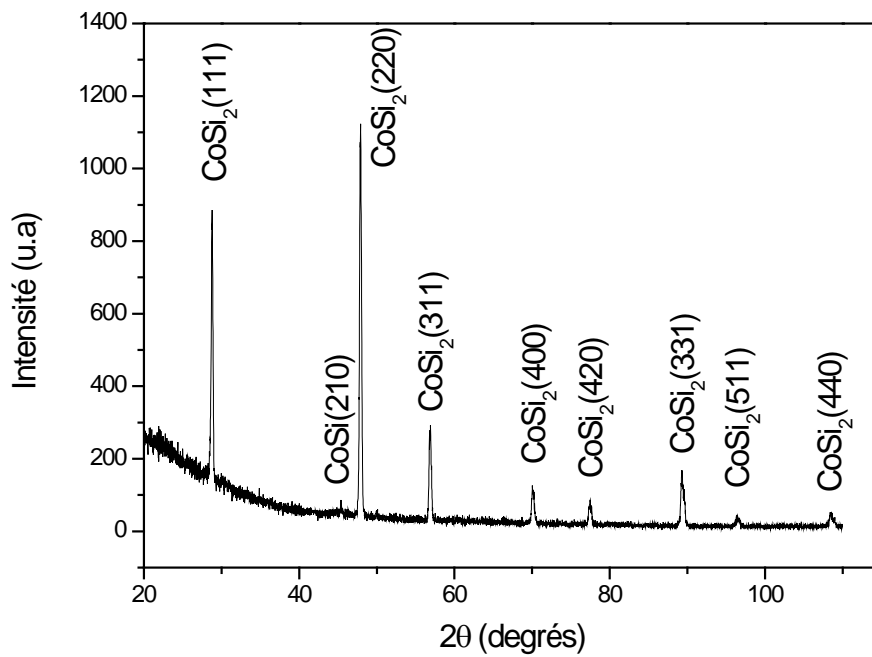


Figure 3.3 – Diagramme de diffraction GIXRD de l'échantillon Ni/Co/Si recuit à 900°C-1h.

correspondant au cobalt pur suggère une consommation totale de la couche de cobalt. En effet, on enregistre une conversion totale du cobalt déposé par évaporation en siliciures. La cohabitation de ces deux siliciures laisse suggérer qu'un recuit à température intermédiaire un peu plus basse, par exemple 600°C, aurait probablement fait apparaître seulement le monosiliciure de cobalt.

En augmentant la température de recuit jusqu'à 900°C, la phase CoSi disparaît au profit de l'apparition de la phase CoSi<sub>2</sub> même nous observons qu'un petit pic de la raie CoSi(210) persiste (Figure 3.3). La phase CoSi<sub>2</sub> a consommée la (presque) totalité de la phase CoSi et elle est maintenant bien observable en GIXRD par la présence des pics (111), (220), (311), (400), (420), (311), (511) et (440) positionnés, respectivement, en 28,79° ; 47,91° ; 56,87° ; 70,09° ; 77,47° ; 89,37° ; 96,47° et 108,55°. A cette température également, aucun pic d'une phase du siliciure de nickel ne s'est manifesté. Le tableau 3.1 donne les décalages angulaire des raies de diffraction de la solution CoSi<sub>2</sub>(Ni) par rapport aux positions de CoSi<sub>2</sub> pur en poudre. On constate un shift angulaire systématique vers les petits angles. L'introduction d'atomes de nickel dans le dissiliciure de cobalt par suite du recuit thermique, a pour conséquence la formation d'une solution solide Ni-Co-Si équivalente à CoSi<sub>2</sub>(Ni).

## 2.2. Analyse diffusionnelle par RBS

Le spectre de rétrodiffusion de particules alpha (RBS) de la bicouche Ni/Co déposée sur un substrat de silicium préchauffé est constitué de deux signaux l'un à faible énergie entre les canaux 100 et 360 correspondant au substrat de silicium et l'autre à haute énergie correspondant à la bicouche Ni/Co (canaux 500 à 600). De même, on note la présence d'un plateau surélevée de façon distincte entre les limites supérieure de Si et inférieure des couches métalliques dénotant un début d'interdiffusion entre les différents éléments.

La simulation avec le programme RUMP du spectre RBS de l'échantillon non recuit nous donne les informations représentées dans la Figure 3.4 (en trait rouge). Les couches minces déposées ont été contaminées par de l'oxygène, 27% pour le film de nickel et 13% pour le film de cobalt. Les épaisseurs des films Ni et Co données par la simulation sont respectivement 225 nm et 210 nm. En plus, pour simuler la région entre les canaux 360 et 500 (Figure 3.5), nous avons supposé qu'il y a une interdiffusion d'atomes de cobalt et de silicium à l'interface Co/Si.



Raie de CoSi <sub>2</sub>	(111)	(220)	(311)	(400)
$2\theta(\text{couche formée}) - 2\theta(\text{poudre})$ (°)	-0,024	-0,011	-0,024	-0,03
$a(\text{couche formée})$ (Å)	5,371	5,370	5,370	5,370
$a(\text{poudre})$ (Å)	5,364	5,364	5,364	5,364
$\Delta a$ (Å)	0,007	0,006	0,006	0,006

Tableau 3.1 – Calcul du décalage angulaire des raies du siliciure CoSi<sub>2</sub> formée, ainsi que la différence  $\Delta a$  correspondante.

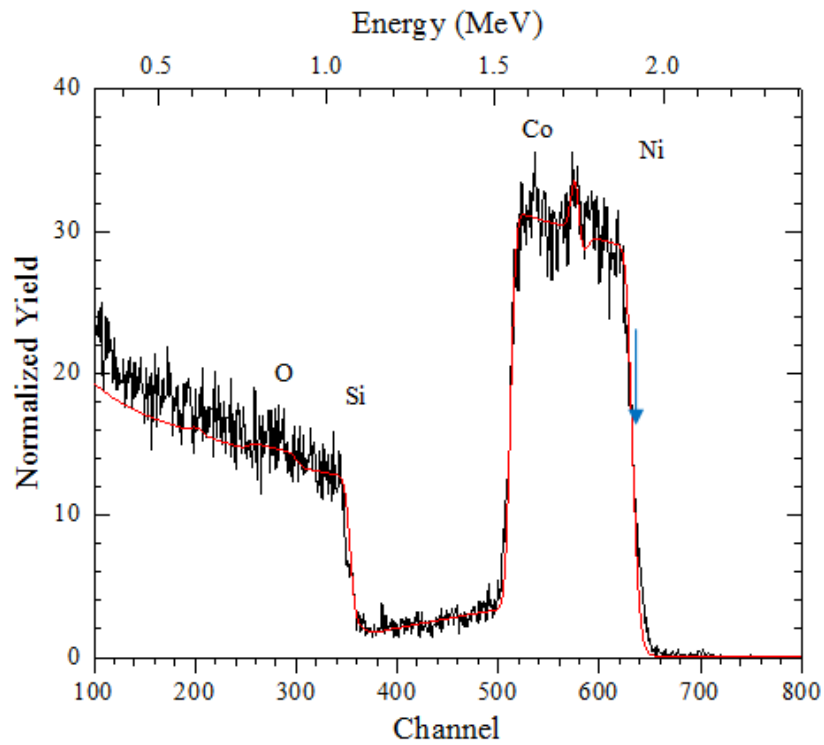


FIGURE 3.4. – Spectre RBS de l'échantillon Ni/Co/Si(111) non recuit. En trait noir l'expérimental et en trait rouge celui de la simulation.

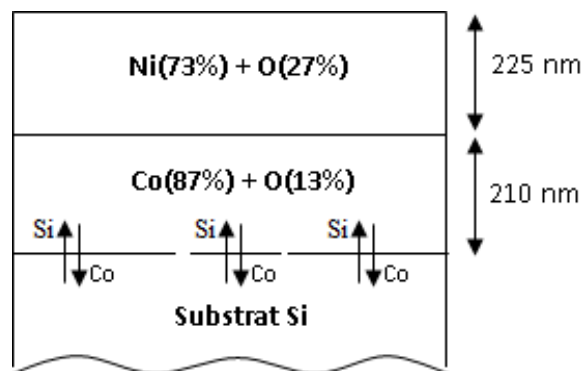


FIGURE 3.5 – Illustration des informations données par RUMP de l'échantillon Ni/Co/Si(111) non recuit.

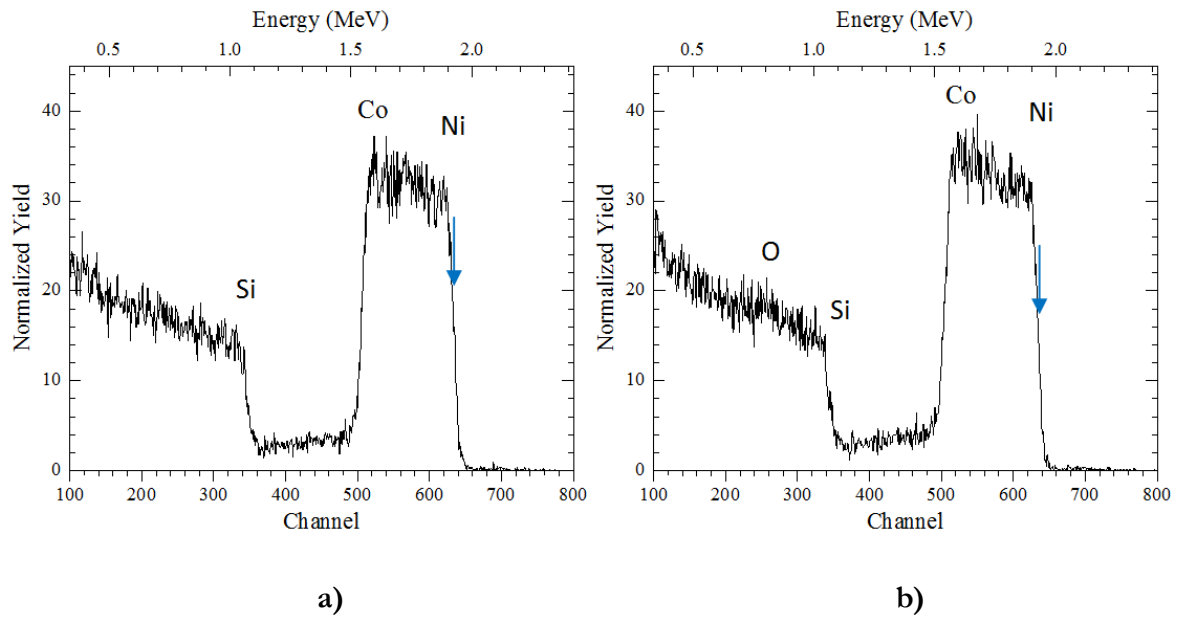


FIGURE 3.6 – Spectres RBS des échantillons Ni/Co/Si(111) : a) recuit à 300°C/1h, b) recuit à 500°C/1h.

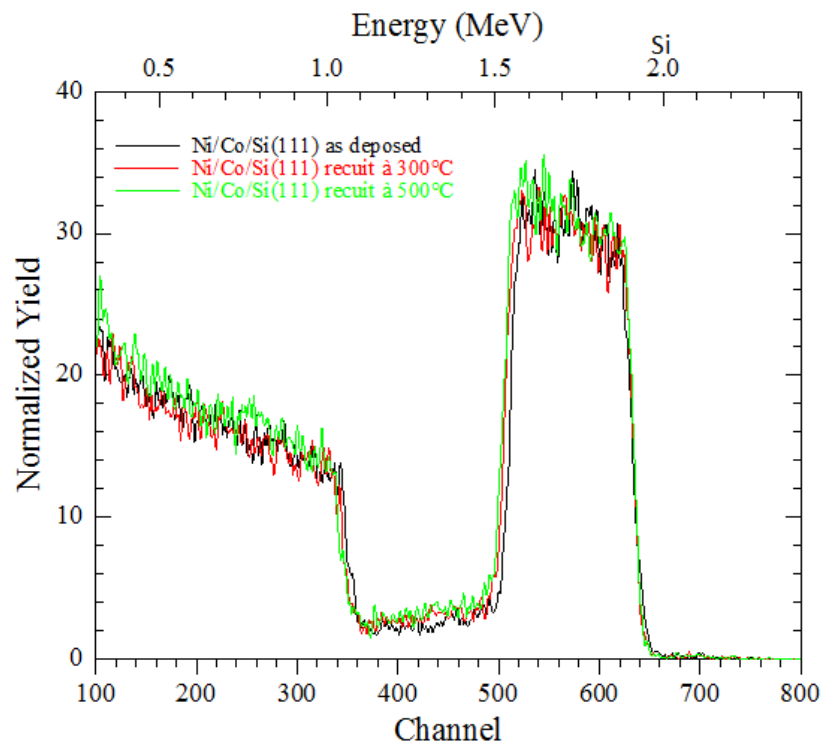


FIGURE 3.7 – Superposition des spectres RBS des échantillons Ni/Co/Si(111) non recuit (noir), recuit à 300°C/1h (rouge) et recuit à 500°C/1h (vert).

Les spectres RBS des échantillons Ni/Co/Si(111) recuit à 300°C et à 500°C sont montrés dans la Figure 3.6. L'aspect de ces spectres n'a pas changé par rapport à celui de l'échantillon non recuit. A la température de 500°C, l'oxygène est visible par l'apparition d'un petit signal entre les canaux 220 et 300. La superposition des spectres RBS des échantillons Ni/Co/Si(111) non recuit et, recuits à 300°C et à 500°C (Figure 3.7), montre que la largeur du signal Ni+Co a augmenté seulement de quelques canaux (environ 8 canaux entre le non recuit et le recuit à 500°C). Cela revient à dire que le nickel et le cobalt ont diffusé surtout en profondeur dans le substrat de silicium. L'augmentation de l'intensité du signal entre les canaux 360 et 500 le montre aussi.

Aux températures de recuit 700°C et 900°C, les spectres RBS de l'échantillon Ni/Co/Si(111) obtenus (Figure 3.8) montre une très nette évolution au niveau de la distribution des atomes Ni et Co. A cause de la similitude du nickel et du cobalt (très mince résolution en masse), il est difficile de simuler ce spectre de manière objective. Mais, il est intéressant de souligner qu'à la température de 700°C nous observons un signal du silicium de surface (canal 400 - 537). Ainsi, il est probable que les deux couches déposées Co et Ni ont totalement réagit avec le substrat Si pour former un mélange Co-Ni-Si à dominante en composés siliciures.

La simulation avec le programme RUMP du spectre RBS de l'échantillon recuit à 700°C nous donne les informations représentées dans le tableau 3.2. Cette simulation a été faite en tenant compte des points suivants :

- Le déplacement du silicium à sa position de surface : ségrégation d'atomes de silicium en surface.
- Chevauchement des pics de métal et le substrat de silicium : formation d'une mixture Co-Ni-Si.

D'après la simulation on voit que le spectre se traduit par un certain nombre de couche où les atomes de silicium on fortement diffusés en surface. De même on remarque la formation de sous couches composées de mixtures Co-Ni-Si équivalentes à une couche moyennée de 7%at. Co, 7%at. Ni et 85.75%at. Ni sur une épaisseur de 1.845  $\mu\text{m}$ . Ainsi, on remarque que l'épaisseur atteinte ou perturbée par la diffusion est assez consistante par rapport à l'épaisseur des couches déposées d'environ 1410 Å°.

La simulation du spectre de l'échantillon recuit à 900°C, en tenant compte des mêmes remarques d'avant simulation formulées pour le recuit à 700°C, tableau 3.3, montre une même configuration de présence des couches que pour celle de l'échantillon recuit à 700°C. Cependant on remarque que la profondeur perturbée par l'interdiffusion est encore plus prononcée.

N° de la couche	Epaisseur (Å)	Composition
1	800	Co(0,060) + Ni(0,060) + Si(0,880)
2	8250	Co(0,140) + Ni(0,140) + Si(0,720)
3	5000	Co(0,065) + Ni(0,065) + Si(0,870)
4	4400	Co(0,020) + Ni(0,020) + Si(0,960)
5	30000	Si(1,000)

TABLEAU 3.2. Données RUMP de simulation de l'échantillon recuit 700°C

N° de la couche	Epaisseur (Å)	Composition
1	4000	Co(0,090) + Ni(0,090) + Si(0,820)
2	2700	Co(0,100) + Ni(0,100) + Si(0,800)
3	2900	Co(0,110) + Ni(0,110) + Si(0,780)
4	4500	Co(0,052) + Ni(0,052) + Si(0,896)
5	2550	Co(0,040) + Ni(0,040) + Si(0,920)
6	2100	Co(0,030) + Ni(0,030) + Si(0,940)
7	30000	Si(1,000)

TABLEAU 3.3. Données RUMP de simulation de l'échantillon recuit 900°C

### 2.3. Morphologie en surface par MEB

La figure 3.9 montre la micrographie MEB de la surface de l'échantillon Ni/Co/Si(111) recuit à 300°C. Cette surface est parsemée de petits grains blanchâtres. Ce contraste (blanc) correspond très probablement à une ségrégation d'atomes de cobalt, de nickel et/ou d'atomes de silicium en surface sous l'effet du recuit thermique.

En accentuant la température de recuit à 500°C, les grains deviennent légèrement plus grands sans apporter une plus grande nuance dans la forme et la dimension des grains (Figure 3.10).

A la température de recuit 700°C, la micrographie MEB de l'échantillon Ni/Co/Si(111) (Figure 3.11) montre une rugosité "ondulaire" avec une surface qui est proche de la fragmentation, quoique l'agrandissement (x500) n'est pas suffisant pour

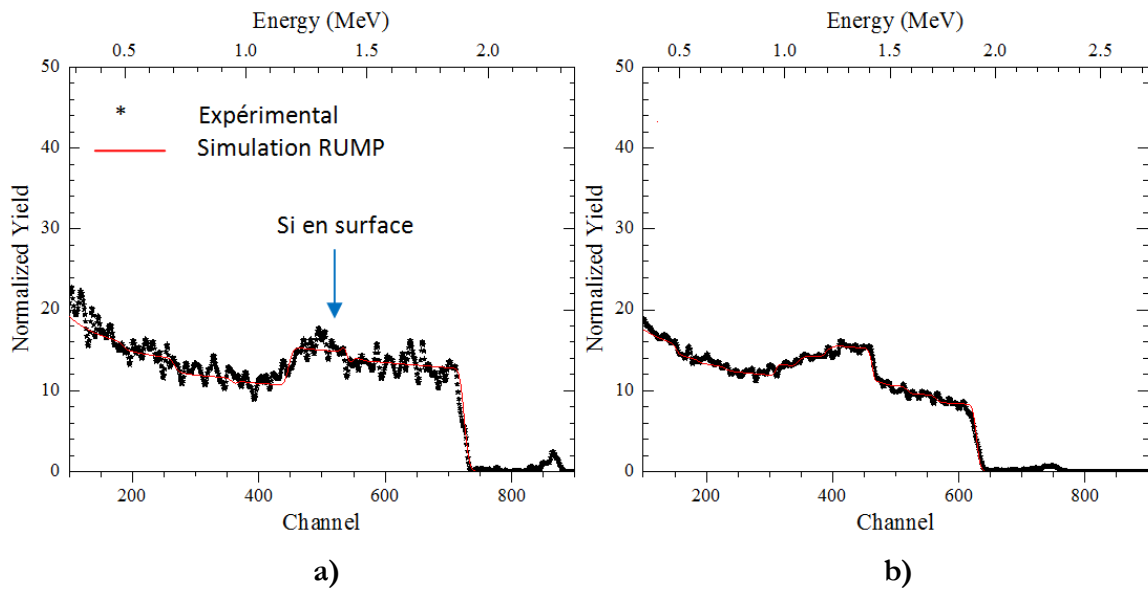


FIGURE 3.8 – Spectre RBS de l'échantillon Ni/Co/Si(111) : **a)** recuit à 700°C/1h, **b)** 900°C/1h.

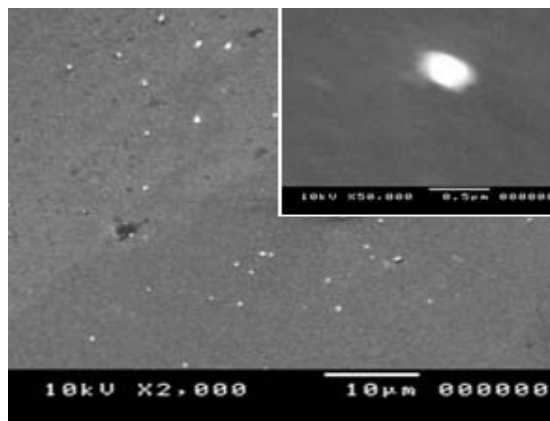


FIGURE 3.9 Micrographie de la surface de l'échantillon Ni/Co/Si(111) recuit à 300°C/1h. (Agrandissements x2000 et x50000.)

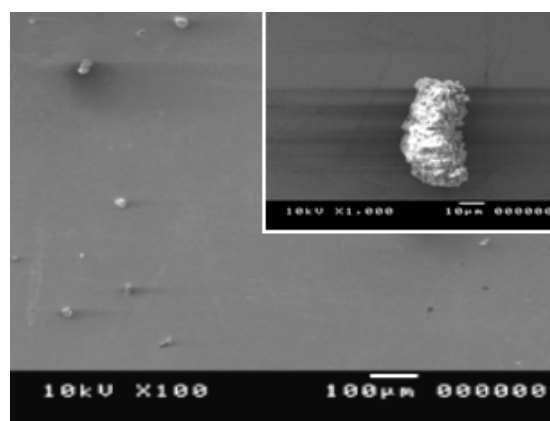


FIGURE 3.10 – Micrographies de la surface de l'échantillon Ni/Co/Si(111) recuit 500°C/1h. (Agrandissements x100 et x1000.)

bien discerner cette évolution. Cependant, il est clair que la surface s'est transformée par rapport à celle de l'échantillon de référence. On constate que la surface devient plus rugueuse avec une apparence sinuée. La singularité blanche (amas de cristallites) présentes en surface (agrandissement x1500) montre que des cristallites micrométriques s'amoncellent pour former de grands grains supérieurs à la dizaine de microns.

D'après les micrographies MEB, la morphologie en surface de l'échantillon Ni/Co/Si(111) recuit à 900°C est encore plus rugueuse que celle de l'échantillon traité à 700°C. Elle est devenue striée et sinuée et est devenue plus apparente et plus régulière à 900°C. Un plus grand agrandissement permet de voir que ces chemins sinués sont en réalité constitués de grains qui s'amoncellent les uns sur les autres sous forme serpentée. On peut dire que la surface est homogène avec un type de structure écaillée sur toute la surface. Ces grains d'environ 0.5  $\mu\text{m}$  de dimension correspondent très probablement au dissiliciure de cobalt (réduction de l'énergie de surface) (Figure 3.12).

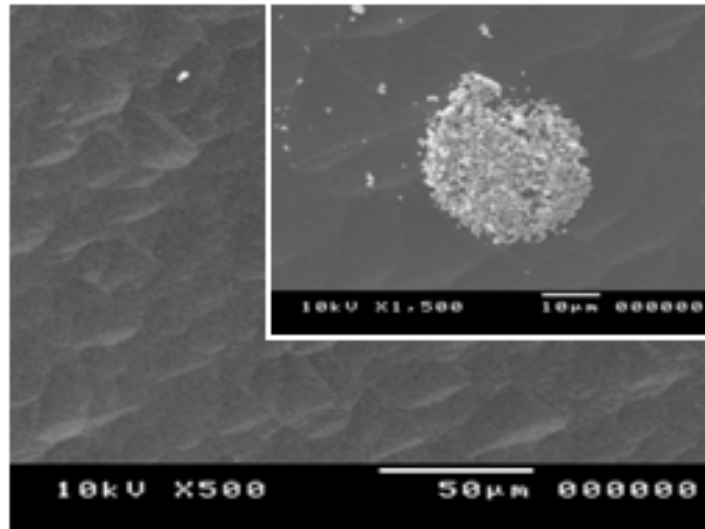


FIGURE 3.11. Micrographies de la surface de l'échantillon Ni/Co/Si(111) recuit à 700°C/1h. (Agrandissements x500 et x1500.)

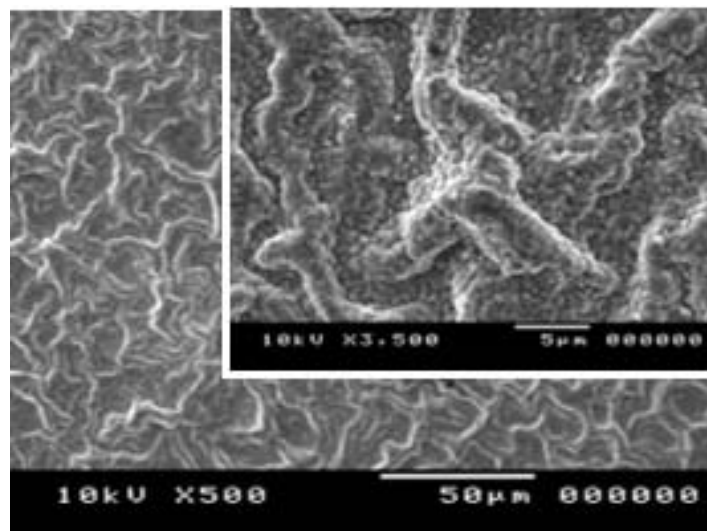


FIGURE 3.11. Micrographies de la surface de l'échantillon Ni/Co/Si(111) recuit à 900°C/1h. (Agrandissements x500 et x3500.)



### 3. Discussion

Les signaux RBS correspondants aux éléments Co et Ni ne sont pas complètement résolus parce que les masses atomiques sont très proches  $Co = 58.9332$  a.m.u. et  $Ni = 58.6934$  a.m.u. De ce fait, il est difficile de discerner le cobalt du nickel, ce qui a généré des difficultés pour simuler les spectres des échantillons recuits, notamment à 700 et 900°C. D'après la simulation RUMP, l'épaisseur des couches minces déposées de cobalt et de nickel sont d'environ 210 nm et 225 nm, respectivement. Ainsi comme prédit, les épaisseurs données par la balance à quartz, de 74 nm pour le film de Co et 67 nm pour le film de Ni, n'étaient pas les bonnes épaisseurs parce que les pastilles, déjà utilisées dans des manipulations antérieures pour des dépositions de divers matériaux, ont une densité et une impédance acoustique très différentes de celle du cobalt et du nickel évaporés.

Nous avons effectué une comparaison entre le spectre RBS expérimental de notre échantillon non recuit et le spectre RBS théorique obtenu par simulation RUMP de bicouches Ni/Co ayant les épaisseurs de la balance à quartz (Figure 3.13) :

- Premièrement, la présence d'un plateau surélevé entre le signal du silicium et le signal de la bicouche Ni+Co dans le spectre RBS expérimental qu'on n'observe pas dans le spectre théorique. Ce plateau est dû à la contamination en oxygène des couches en profondeur lors de la déposition. Cette contamination est d'autant plus accentuée que nos échantillons ont subi un préchauffage lors de l'évaporation thermique des couches métalliques qui a duré environ deux heures.
- Deuxièmement, nous remarquons que la hauteur du signal Ni+Co théorique est supérieur à celui de l'expérimental. Cette différence de hauteur est expliquée par la présence de l'oxygène dans nos films déposés et par le préchauffage.

Ceci nous amène à mieux cerner les problèmes de la déposition par notre système d'évaporation. Ce chauffage non voulue lors de la déposition est dû :

- Soit à une mauvaise isolation entre la cloche et le bâti inférieur.
- Soit que le vide n'est pas vraiment de l'ordre de  $10^{-7}$  torr, parce que la jauge est plutôt située dans la pompe secondaire au lieu de l'être dans l'enceinte. Donc le vide mesuré n'est pas celui qui règne dans l'enceinte. La présence d'oxygène pourrait servir de milieu de conduction et augmenter ainsi la température de l'enceinte.

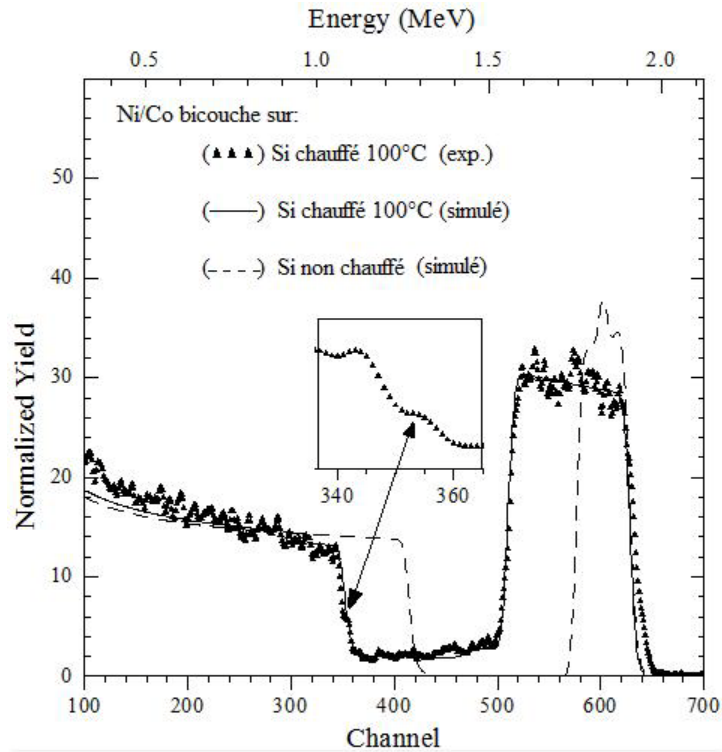


FIGURE 3.13 – Comparaison entre le spectre RBS de l'échantillon non recuit expérimental (avec préchauffage lors de la déposition) et le spectre théorique de l'échantillon (sans préchauffage constitué de couches de Co et de Ni évaporées pures sans diffusion).

- Soit que les plots reliant les extrémités des nacelles sont faits d'un matériau à faible conductivité, d'où le fait de monter à de hautes intensités en courant pour fusionner le matériau à déposer.

Pour les températures de recuit 300 et 500°C, la technique RBS nous montre que les atomes de Co et Ni ont légèrement interdiffusés à l'interface Co/Si même si la morphologie en surface n'a pas vraiment changé avec toujours la croissance en surface de cristallites de dimensions micrométriques plus volumineux à 500°C qu'à 300°C. Ainsi, nous devrions observer la formation de siliciures métalliques à l'interface du silicium comme le prédit la littérature ( $\text{Ni}_2\text{Si}$  à 250°C et  $\text{Co}_2\text{Si}$  à 300°C pour les systèmes binaires respectifs). Les diagrammes GIXRD n'exhibe aucune raie de réflexion correspondant à un siliciure. Il est étonnant que même à une température de 500°C cela n'a pas entraîné la formation d'un siliciure de cobalt ou/et de nickel. En effet, la simulation des spectres RBS correspondant montre qu'un recuit à cette température n'induit pas de grands changements dans la forme des signaux bien qu'une légère interdiffusion a lieu. Il est connu que les atomes de Ni et de Co ont relativement un haut coefficient de diffusion ( $D$ ) dans Si, ce qui leur permet de former facilement des siliciures. Le coefficient de diffusion de Ni ( $D_{\text{Ni}}$ ) dans Si est, cependant, légèrement plus haut que celui de Co ( $D_{\text{Co}}$ ).

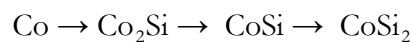
Nous pensons que l'absence de réaction peut être due à l'un de ces trois facteurs. Soit à l'angle d'incidence rasante choisi de 0,5°: en effet les rayons X pénètrent les échantillons à une profondeur inférieure à une centaine de nanomètres (Figure 2.7), ce qui n'est pas suffisante pour atteindre l'interface avec le substrat de silicium. Ainsi, à cet angle d'incidence, il est normal, qu'à ces températures, on n'observe pas la formation de siliciure où l'interface Co/Si est situé à plus de 400 nm de profondeur. La deuxième raison invoquée est que la croissance de ces siliciures n'a lieu qu'à partir d'une température de nucléation seuil bien spécifique induisant une chaleur de formation fixe comme condition de la croissance de ces phases siliciures. Une autre explication peut être soulevée par le fait que la température seuil de formation du premier siliciure de cobalt est affectée de façon significative par la présence de la couche externe de nickel. En effet, on pourrait dire que les atomes de nickel ont diffusé à l'interface Co/Si dans le système Ni/Co/Si, à travers les joints de grains de la couche polycristalline de cobalt retardant ainsi la réaction entre Co et Si vers de plus hautes températures.

La première observation de siliciure, recherchée et observée, se manifeste sur l'échantillon recuit à 700°C. La technique GIXRD nous montre la formation de la phase du siliciure de cobalt CoSi et le début de la formation de la phase  $\text{CoSi}_2$  (apparition du petit pic  $\text{CoSi}_2(220)$ ). Notons au passage qu'aucune phase de siliciure de nickel n'est observée en GIXRD. A cette température, les

couches minces de nickel et de cobalt pures sont totalement consommées pour former des siliciures de cobalt. D'autre part, la production de la réaction à environ 700°C peut être expliquée par la présence du nickel dans la couche de cobalt jouant le rôle de barrière de diffusion en reléguant la réaction à de plus hautes températures de formation. L'étude de la littérature [17] existante sur le système Co/Si, nous a montré qu'à la température de 700°C c'est la phase  $\text{CoSi}_2$  qui est majoritaire, mais dans notre système Ni/Co/Si, c'est la phase  $\text{CoSi}$ . Nous pensons que les atomes de Ni ont traversé le film de Co pour arriver à l'interface de Si. Ainsi, la compétition entre les atomes de Co et Ni pour former des siliciures a retardé la croissance de la phase  $\text{CoSi}$  à des températures plus élevées.

En augmentant la température de recuit jusqu'à 900°C, la phase  $\text{CoSi}$  se transforme et devient la phase  $\text{CoSi}_2$  avec une consommation accrue de silicium. La formation de la phase riche en silicium  $\text{CoSi}_2$  au dépend de la phase monosiliciure montre que la phase riche en silicium est plus stable à haute température en accord avec la séquence de formation des siliciures de cobalts rapportés dans le chapitre 1.

Ainsi, le processus de dissiliciuration est dominé par deux processus : l'un passe tout d'abord par la cassure des liaisons Co-Si dans le monosiliciure de cobalt déjà existant, puis la redistribution de ces atomes avec un enrichissement en silicium provenant du substrat. On constate que dans le système Co/Si, la présence de la couche extérieure de nickel n'a pas altéré la séquence de formation apparaissant dans le système binaire Co/Si :



et ce, quoique aucune phase riche en cobalt  $\text{Co}_2\text{Si}$  n'est pas détectée. Ceci peut être expliqué par :

- le fait qu'il est probable que cette phase c'est formé à la température de recuit de 500°C à l'interface Si loin de la profondeur d'analyse de la technique GIXRD à 0,5°.
- le fait qu'il est probable que cette phase c'est formée à la température de recuit de 700°C, mais à cause de la durée du traitement thermique d'une heure, cette phase c'est formée puis totalement consommée au détriment de la phase  $\text{CoSi}$  avant la fin du recuit.

D'autre part, la RBS montre une interpénétration très importante des trois éléments, à partir de la température de 700°C, avec la formation d'une mixture  $\text{CoNiSi}$ . Donc on peut dire qu'on a une mixture Co-Ni-Si formée d'un siliciure  $\text{CoSi}_2$  polycristallin (GIXRD) avec du nickel diffusé dedans. Si on considère que tout le nickel et le cobalt déposés se trouvent dans cette solution alors on peut dire que les pics de diffraction des rayons X sont shiftés vers des valeurs

$2\theta$  plus petites par suite de la diffusion du nickel et dans une moindre mesure de l'excès de silicium dans le siliciure formé. Le décalage ne dépasse pas (5%) (Tableau 3.1), ce faible décalage angulaire enregistré sur les raies de diffraction de  $\text{CoSi}_2$  par rapport aux positions angulaires de la poudre, nous laisse perplexe. La formation de l'alliage Co-Ni-Si (RBS) avec dominance de la phase  $\text{CoSi}_2$  (GIXRD) nous a incités à dire que cet alliage est en réalité composé du dissiliciure de cobalt  $\text{CoSi}_2$  dans lequel les atomes de nickel de la couche déposée (225nm !) occupent les joints de grains de ce composé polycristallin. Mais, force est de constater que ce décalage angulaire correspond à une variation du paramètre de réseau du dissiliciure de cobalt qui ne permet pas une telle déduction. Seule une partie du nickel déposé se trouve dans le réseau de la phase  $\text{CoSi}_2$ , alors que, la grande partie s'est probablement diluée dans le substrat de silicium. Des techniques complémentaires par SIMS (profil en profondeur) ou par Auger Depth Profiling pourraient nous renseigner sur la distribution en profondeur des trois éléments avec plus de précision en séparant le profil de chaque élément. Donc la solution solide Co-Ni-Si obtenue forme probablement un siliciure ternaire de type  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}_2$  [76] mais vu le manque de résultats expérimentaux il est impossible de confirmer cette hypothèse et de calculer la valeur de x.

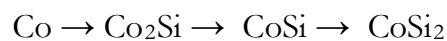
La microscopie à balayage (MEB) nous a permis de visualiser l'évolution de l'état de surface de nos échantillons. La morphologie en surface des échantillons présente une rugosité d'autant plus accentuée que la température de recuit est élevée. La présence de siliciure se manifeste sous forme de cristallites blanches micrométriques ségrégeant en surface.

## Conclusion générale et Perspectives

Au cours de ce travail nous avons préparé nos échantillons à partir d'un substrat en silicium (111) qui a subi un nettoyage puis un décapage de la surface afin de diminuer les effets de la présence d'impuretés et du dioxyde de silicium sur les propriétés physicochimiques de nos échantillons. Les couches de cobalt puis de nickel évaporés sans casser le vide secondaire ont conduit vers la préparation du système Ni(225nm)/Co(210nm)/Si(111). Des recuits thermiques pendant 1 heure aux températures de 300, 500, 700 et 900°C ont été réalisés afin de promouvoir la formation des siliciures et étudier la stabilité interfaciale du système élaboré.

On a enregistré la cohabitation du monosiliciure de cobalt et du dissiliciure de cobalt à partir de 700°C. Alors qu'à partir de 900°C la phase riche en silicium  $\text{CoSi}_2$  s'est formée au dépend de  $\text{CoSi}$ , dénotant sa stabilité à haute température. Aucune trace de siliciure de nickel n'a été détectée.

La grande diffusion et la haute réactivité de Co et Ni avec Si a induit la formation d'une mixture Co-Ni-Si (RBS), à 900°C, sous forme  $\text{CoSi}_2$  laisse suggérer que le nickel se trouve en solution avec ce dissiliciure. Cependant La faible variation du paramètre cristallin exclue la dilution de tout le nickel dans les joints de grains de  $\text{CoSi}_2$ . La présence de la couche extérieure de nickel n'a pas altéré la séquence de formation apparaissant dans le système binaire Co/Si :



et ce, quoique aucune phase riche en cobalt ( $\text{Co}_2\text{Si}$ ) n'est détectée.

La morphologie en surface des échantillons présente une rugosité d'autant plus accentué que la température de recuit est élevée. La présence de siliciure se manifeste sous forme de cristallites blanches micrométriques ségrégant en surface.

Les résultats obtenus posent plus de problèmes et de questions qu'ils n'en ont résolus. Ceci est le signe d'un travail qui n'est pas achevé et qui nécessite plus de

caractérisation et de déposition de couches de cobalt et de nickel des systèmes binaires Co/Si et Ni/Si ainsi que de bicouches Ni/Co sur Si avec des conditions différentes telle que l'épaisseur des couches (possibilité d'une meilleure résolution en masse).

En abordant ce sujet, la difficulté et la complexité du thème choisit nous a ouvert un nouveau champ d'instigation qui pourrait aboutir vers des résultats assez intéressant. Ceci nous a amené à élaborer un plan de travail pour les prochaines années :

➤ *Modification du système de déposition :*

- Améliorer le dispositif de mesure du vide en déplaçant la jauge "Penning" du secondaire dans l'enceinte de déposition.
- Placer un thermocouple dans l'enceint pour la mesure de la température des substrats lors de la déposition.

➤ *Amélioration à apporter au niveau de la préparation des échantillons et de leur caractérisation :*

- Préparer des échantillons Ni/Co/Si avec de plus faibles épaisseurs pour une possible séparation en épaisseur.
- Caractériser les structures Co/Si et Ni/Si pour comparer leur résultats avec ceux obtenus sur Ni/Co/Si et mieux comprendre les mécanismes réactionnels dans ce dernier système.
- Opter pour la caractérisation GIXRD avec recuit in-Situ dans l'intervalle de température [200, 1200°C] (Université de Boumerdes) des trois systèmes Co/Si, Ni/Si et Ni/Co/Si afin de suivre la cinétique de formation des différents siliciures.
- Opter pour la caractérisation RBS avec recuit in-situ dans l'intervalle de température [200, 1200°C] (HCR\_CDTN-Alger) des trois systèmes Co/Si, Ni/Si et Ni/Co/Si afin de mieux comprendre les mécanismes diffusionnels responsables de la formation des différents siliciures.
- Opter pour la caractérisation MEB avec recuit in-situ dans l'intervalle de température [200, 1200°C] (HCR\_CDTN-Alger) des trois systèmes Co/Si, Ni/Si et Ni/Co/Si afin d'avoir une idée sur l'évolution de la morphologie en surface des échantillons (tailles et forme des cristallites, ségrégation des atomes, mode de croissance...).

- Opter pour la microanalyse haute résolution (EDX) pour une résolution des pics de cobalt et de nickel.
- Faire des profils par SIMS (Centre des énergies renouvelables) ou par AUGER depth profiling (HCR\_CDTN-Alger) qui permettraient de séparer le profil de chaque élément pour une meilleure dissection de l'information.
- Mesurer la résistance carrée avec recuit in-situ dans l'intervalle de température [200, 1200°C] (Université Aix-Marseille-France) des trois systèmes Co/Si, Ni/Si et Ni/Co/Si afin d'avoir une idée sur l'évolution de la résistivité des couches formées en fonction de la présence des siliciures formés.



## Bibliographie

- [01] : THOMAS O. Les siliciures de métaux de transition en microélectronique : propriétés mécaniques et contraintes induites au cours de la formation en phase solide. *PlastOx* 2007. EDP Sciences 2009. Page 278.
- [02] : VAN BEEK J.A., OBERNDRFF P.J.T.L., KODENTSOV A.A., VAN LOO F.J.J. Interactions in the Co–Ni–Si system at 800°C. *Journal of Alloys and Compounds* 297 (2000) 137–143.
- [03] : MAEX K., VON ROSSUM M. Properties of Metal Silicides. *EMIS Data Reviews*. vol. 14, INSPEC, 1995.
- [04] : GAS P. et d'HEURLE F.M. Formation of silicide thin films by solid state reaction, *Appl. Surf. Sci.* 73 (1993), 153-161.
- [05] : PAPON P., J., LEBLOND P. et MEIJER. Physique des transitions de phases. Concepts et application. Dunod
- [06] : D'HEURLE F.M. Nucleation of a new phase from the interaction of two adjacent phases: Some silicides. *J. Mater. Res.* 3 (1988), 167-195.
- [07] : D'HEURLE F.M. et GAS P. Kinetics of formation of silicides: A review. *J. Mater. Res.* 1 (1986), 205-221.
- [08] : BARGE T., GAS P. et d'HEURLE F.M. Analysis of the diffusion controlled growth of cobalt silicides in bulk and thin film couples. *J. Mater. Res.* 10 (1995), 1134-1145.
- [09] : ZHANG S. L., d'HEURLE F.M. et GAS P. Understanding solid phase interactions: the use of tracer isotopes. *Appl. Surf. Sci.* 53 (1991), 103-114.
- [10] : LAURILA TOMI et MOLARIUS JYRKI. Reactive phase formation in thin film metal/metal and metal/silicon diffusion couples, *Crit. Reviews in sol. st. and mat. sc.* 28 (2003), 185-230.
- [11] : EVANS U. R. *Transactions on Electrochemical Society*. 1924. vol. 46. p. 247.
- [12] : DEAL B. E., GROVE A. *Journal of Applied Physic.* 1965. vol. 36. p. 3770.
- [13] : WALSER R. M. et BENE R.W. First phase nucleation in silicon-transition-metal planar interfaces. *Appl. Phys. Lett.* 28 (1976), 624-625.
- [14] : PRETORIUS RENEE, THERON CHRITIAAN C., VANTOMME ANDREE et MAYER JAMES W. Compound phase formation in thin film structures. *Crit. reviews in sol. st. and mat. sc.* 24 (1999), 1-62.
- [15] : ZHANG LIN et IVEY DOUGLAS G. Kinetic plots for predicting silicide formation sequence. *Thin solid films* 245 (1994), 234-248.
- [16] : OKAMOTO H. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* Vol. 29 No. 3 2008.
- [17] : DRIES SMEETS. Nucleation, diffusion and texture during growth of CoNi-silicides. Thèse de Doctorat de l'université de Katholiete Leuven. D/2007/10.705/4.
- [18] : PRETORIUS R., WANDT M. A. E., MCLEOD J. E., BOTHA A. P. et COMRIE C. M. Determination of the diffusing species and diffusion mechanism during CoSi, NiSi and PtSi formation by using radioactive silicon as a tracer, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989), 839-842.

- [19] : VAN GURP G.J, VAN DER WEG W.F. et SIGURD D. Interactions in the Co/Si thin film system. II. Diffusion-marker experiments. *J. Appl. Phys.* 49 (1978), 4011-4020.
- [20] : LIM B.S., MA E., NICOLET M. A. et NATAN M. Kinetics and moving species during Co<sub>2</sub>Si formation by rapid thermal annealing. *J. Appl. Phys.* 61 (1987), 5027-5030.
- [21] : VAN DAL M. J. H., HUIBERS D.G.G.M., KODENTSOV A. A. et VAN LOO F. J. J. Formation of Co-Si intermetallics in bulk diffusion couples. Part I. Growth kinetics and mobilities of species in the silicide phases, *Intermetallics* 9 (2001), 409-421.
- [22] : PRETORIUS R., CHEN M. C. et RAS H. A. CoSi<sub>2</sub> growth kinetics, phase sequence and mechanism. *Materials Letters* 3 (1985), 282-285.
- [23] : D'HEURLE F. M. et PETERSSON C.S.. Formation of thin films of CoSi<sub>2</sub>: nucleation and diffusion mechanisms, *Thin Solid Films* 128 (1985), 283-297.
- [24] : LIEN C. D., NICOLET M. A. and LAU S. S. Kinetics of CoSi<sub>2</sub> from evaporated Silicon. *Appl. Physics A* 34 (1984), 249-251.
- [25] : COMRIE C. M. Diffusing species and growth interfaces during cobalt disilicide formation, *Nucl. Inst. Methods B* 118 (1996), 119-122.
- [26] : MALIK IGOR J. et al. Cobalt Silicide Formation Characteristics in a Single Wafer Rapid Thermal Furnace (SRTF) System. 14th International Conference on Advanced Thermal Processing of Semiconductors - RTP2006.
- [27] : LAVOIE C. Effects of Alloying Elements on Cobalt Silicide Formation. NSLS Activity Report 2001.
- [28] : DETAVERNIER C., VAN MEIRHAEGHE T. R. L., CARDON F. et MAEX K. CoSi<sub>2</sub> nucleation in the presence of Ge. *Thin Solid Films* 384(2001) 243-250.
- [29] : NASH P. et NASH A., *Bulletin of alloy phase* 8 (1), 1987.
- [30] : RABADANOV M. Kh. et ATAIEV M. B., *Inorganic Materials* 38 (2002).
- [31] : LAVOIE C., DETAVERNIER C., BESSER P., « Silicide Technology for integrated circuits » édité par L.J. Chen, 2004.
- [32] : CHEN L. J. *Silicide Technology for Integrated Circuits*. The Institution of Electrical Engineers. 2004
- [33] : OLOWOLAFE J. O., NICOLET M. A. et MAYER J. W. Influence of the nature of the Si substrate on nickel silicide formed from thin Ni films. *Thin Solid Films*, 1976, vol. 38, no. 2.
- [34] : KITTL J. A., LAUWERS A., DEMEURISSE C., VRANCKEN C., KUBICEK S., ABSIL P., et BIESEMANS S., *Applied Physics Letters* 90 (2007).
- [35] : LAVOIE C., D'HEURLE F. M., DETAVERNIER C. et al. Towards implementation of a nickel silicide process for CMOS technologies. *Microelectronic Engineering*, 2003, vol. 70, p. 144.
- [36] : BAGLIN J. E. E., ATWATER H. A., GUPTA D. et al. Radioactive Ni\* tracer study of the nickel silicide growth mechanism. *Thin Solid Films*, 1982, vol. 93.
- [37] : CHANG Y. J. et ERSKINE J. L., *Phys. Rev.* B28 (1983) p5766.
- [38] : ISSHIKI T., NISHIO K., SASAKI T., HARIMA H., YOSHIMOTO M., FUKADA T. et YOO W.S. 14th International Conference on Advanced Thermal Processing of Semiconductors (2006) p121-125.

- [39] : OTTAVIANI G., Journal of vacuum science and technology 16 (1979), p1112-1119.
- [40] : LAVOIE C., PURTELL R., COIA C. et al., Electrochemical Society Symposium Proceeding, no. 11, 2002 p 455.
- [41] : D'HEURLE F.M, GAS P. et PHILLIBERT J. Diffusion - Reaction: The Ordered Cu<sub>3</sub>Au Rule and Its Corollaries. Solid State Phenomenom, 1985, vol. 41, p.93.
- [42] : GULPEN J. Reactive Phase formation in the Ni-Si system. Ph. D. Thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, 1985.
- [43] : IMBERT BRUNO. Etude de la formation du siliciure de nickel-platine intégré dans la fabrication de transistors CMOS pour les technologies 65 et 45 nm. Thèse de doctorat de l'institut polytechnique de Grenoble. 2009.
- [44] : Thèse de Bruno Imbert, 2009, page 37
- [45] : CICCARIELLO J. C., POIZE S., GAS P. et al. Lattice and grain boundary self-diffusion in Ni<sub>2</sub>Si: comparison with thin film formation. Journal of Applied Physics, 1990, vol. 67, no. 7, pp. 3315-3322.
- [46] : LEE P. S., PEY K. L., MANGELINCK D., DING J., WEE A. T. S. et CHAN L. Improved NiSi salicide process using presilicide N<sup>2+</sup> implant for MOSFETs. IEEE electron Device Letters 21, no 12, 2000.
- [47] : CHENG L. W., CHENG S. L. et al., Thin solid films (1999) p355-356.
- [48] : D'HEURLE F.M. J. Appl. Phys. 57, 2311 (1985)
- [49] : LAVOIE C., DETAVERNIER C., CABRAL C., D'HEURLE F. M., KELLOCK A. J., JORDAN-SWEET J. et HARPER J. M. E. Effects of additive elements on the phase formation and morphological stability of nickel monosilicide films. MAM 2006. vol. 83, n°11-12, pp. 2042-2054.
- [50] : KITTL J. A., LAUWERS A., CHAMIRIAN O., VAN DAL M., AKHEYAR A., DE POTTER M., LINDSAY R. et MAEX K, Ni- and Co-based silicides for advanced CMOS applications. Microelectronic Engineering. Vol. 70 (2003) p70.
- [51] : PECHARSKY V. K., ZAVALIJ P. Y. Fundamentals of Powder Diffraction an Structural Characterization of Materials. Springer. 2005.
- [52] : ANDREAZZA P., DE BUCHERE X. et ERRE R. Diffraction des rayons X en incidence rasante pour l'analyse des transformations structurales de surfaces d'aciers induites par implantation ionique multiple. Journal de physique IV, volume 6, Juillet 1996.
- [53] : TROCELLIER P., TROUSLARD P. Spectrométrie de collisions élastiques et de réactions nucléaires. Théorie. Techniques de l'Ingénieur. P 2 560.
- [54] : GOLDSTEIN J., NEWBURY D., ECHLIN P., LYMAN C, JOY D., LIFSHIN E., SAWYER L. C., MICHAEL J. R. ; Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Springer Verlag, 1992.
- [55] : PAQUETON H., RUSTE J. Microscopie électronique à balayage. Principe et équipement. Techniques de l'Ingénieur. P 865v2.
- [56] : WANG S.-J., MISIUM G.R., CAMP J.C., CHEN K.-L., TIGELAAR H.L. IEEE Electron. Dev. Lett. 13 (9) (1992) 471-472.

- [57] : LAUWERS A., LARSON K.K., HOVE M.V., VERBEECK R., MAEX K., *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 2525–2536.
- [58] : GEWINNER G., PIRRI C., PERUCHETTI J.C., BOLMONT D., DERRIEN J., THIRY P., *Phys. Rev. B* 38 (1988) 1879–1884.
- [59] : CHEN B.-S., CHEN M.-C., *J. Appl. Phys.* 74 (2) (1993) 1035–1039.
- [60] : ALBERTI A., LA VIA F., RIMINI E., *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 55–57.
- [61] : TEODORESCU V., NISTOR L., BENDER H., STEEGEN A., LAUWERS A., MAEX K., VAN LANDUYT J. *J. Appl. Phys.* 90 (1) (2001) 167–174.
- [62] : ALBERTI A., LA VIA F., RAINERI V., RIMINI E., *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 3089–3095.
- [63] : MURAKA S.P., D.S., WILLIAMS J. *Vac. Sci. Technol. B* 5 (1987) 1674–1688.
- [64] : LAUWERS A., STEEGEN A., DE POTTER M., LINDSAY R., SATTA A., BENDER H., MAEX K., *J. Vac. Sci. Technol. B* 19 (6) (2001) 2026–2037.
- [65] : A. LAUWERS, DE POTTER M., CHAMIRIAN O., R. LINDSAY, DEMEURISSE C., VRANCKEN C., MAEX K., *Microelectron. Eng.* 64 (1–4) (2002) 131–142.
- [66] : COLGAN E.G., GAMBINO J.P., HONG Q.Z., *Mater. Sci. Eng. R* 16 (2) (1996) 43–96.
- [67] : CAHOON E.C., COMRIE C.M., PRETORIOUS R., *Appl. Phys. Lett.* 44 (5) (1984) 511–513.
- [68] : MAA J.-S., ONO Y., TWEET D.J., ZHANG F., HSU S.T., *J. Vac. Sci. Technol. A* 19 (4) (2001) 1595–1599.
- [69] : RAY S.K., ADAM T.N., KAR G.S., SWANN C.P., *MRS Proc.* 745 (2002) N6.6.1–N6.6.6.
- [70] : CANNAERTS M., CHAMIRIAN O., MAEX K., VAN HAESSENDONCK C., *Nanotechnology* 13 (2002) 149–152.
- [71] : ALBERTI A., C. BONGIORNO, LA VIA F., SPINELLA C. *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 231–237.
- [72] : ZHU S., VAN MEIRHAEGHE R. FORMENT L., S., RU G.-P., QU X.-P., LI B.-Z., *Solid State Electron.* 48 (2004) 1205–1209.
- [73] : SHONG O., KIM D., YOON C.S., KIM C.K., *Mater. Sci. Semicond. Process.* 8 (5) (2005) 608–612.
- [74] : GUO S.S., TSAI C. J. *J. Vac. Sci. Technol. A* 21 (3) (2003) 628–633.
- [75] : LI B.-Z., QU X.P., MO H. X., RU G.P., LIU J., in: 1998 VMIC Proceedings 1998, p. 201–206.
- [76] : O. CHAMIRIAN, STEEGEN A., BENDER H., LAUWERS A., DE POTTER M., MARABELLI F., MAEX K.. Study of CoSi formation from a Co–Ni alloy. *Microelectronic Engineering* 60 (2002) p. 221–230.