

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

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

MEMOIRE

Présenté à la Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département de Génie des Procédés

Pour l'Obtention du Diplôme de

MAGISTER

Option : Electrochimie

Mr : DJOUDI Adlen

Thème

**Etude de l'effet barrière de diffusion à l'interface métal/silicium
pour des couches minces préparées par voie électrochimique et par
PVD sur des substrats Si(111), Si(110) et Si(100)**

Devant les membres de jury.

Pr. N. CHELLALI	Professeur	UFA SETIF	Président
Dr. A. ZOUAOUI	Maître de conférence	UFA SETIF	Examineur
Dr. M. BENKERRI	Maître de conférence	UFA SETIF	Examineur
Dr. M. BOUDISSA	Maître de conférence	UFA SETIF	Rapporteur

2009

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué conjointement dans le Laboratoire Elaboration des nouveaux matériaux et Caractérisation ENMC et le Laboratoire de Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semi Conducteurs de l'Université Ferhat Abbas de Sétif, sous la direction du Dr BOUDISSA MOKHTAR. Je désire lui exprimer ma profonde gratitude pour avoir contribué à ma formation. Ses qualités humaines et pédagogiques et ses compétences scientifiques sont pour une grande part à l'origine de la réalisation de ce mémoire.

Je remercie également, le professeur N.Chellali d'avoir accepter de juger ce travail et de présider le jury.

Mes profondes remerciements, aux Dr Zouaoui et Dr Benkarri, de s'être mobilisés pour juger ce mémoire.

Enfin, je remercie vivement tous mes camarades, qui ont contribué à réaliser ce travail, sans oublier les techniciens des laboratoires.

DEDICACE

Je dédie ce Mémoire :

A mes Parents

A ma Femme, et ma chère fille Oumaima

A mes Frères et Sœurs

A tous mes amis, ainsi qu'à tous le personnel de l'Université Ferhat Abbas

et le Centre Universitaire de Bordj Bouarreridj

SOMMAIRE

Introduction générale	03-04
Chapitre I. Réactions Métal /Si	

I-1 Généralités sur les réactions Métal/Silicium.....	05
I-1-1 Introduction	05
I-2 La diffusion	05
I.2.1 Phénomène de diffusion	05
1.2.2. Solutions des équations de Fick.....	06
I.3. Solubilité et diffusion des métaux de transition dans le silicium.....	11
I.4. Diffusion du cuivre dans les semiconducteurs.....	14
I-5. Mécanismes de croissance et de formation des siliciures.....	15
1.5.1. Cinétique contrôlée par la nucléation	15
1.5.2. Cinétique contrôlée par la diffusion.....	16
1.5.3. Cinétique contrôlée par la réaction.....	16
I.6. Thermodynamique et diagrammes de phase des systèmes M_1/Si , M_2/Si , $M_1/ M_2/Si$	
Bibliographie.....	17
I.6.1. Le système binaire Cu-Si.....	17
I.6.2. Le système binaire Cu-Sb.....	19
I.6.3. Le système binaire Sb-Si.....	20

Chapitre II Les méthodes de dépôt, les techniques du vide et les techniques de caractérisations

II-.1. Méthodes de dépôt des couches minces	23
II.1.1. Dépôt par évaporation.....	23
II.1.1.1. Evaporation par effet Joule.....	23
II.1.1.2. Evaporation par bombardement électronique.....	24
II.1.1.3. Evaporation par un faisceau Laser	24

II.2. Techniques du vide.....	32
II.2.1. Introduction.....	32
II.2.2. Notion de libre parcours moyen.....	32
II.2.3. Nécessité et influence du vide sur l'évaporation.....	32
II.2.4. Domaines du vide et types de pompage.....	32
II.2.5 Différents types de pompes :.....	33
II.2.6. Technique et appareillage utilisé	34
II.2.7. Condition d'élaboration de nos échantillons	36
II.2.8. Recuit thermique de nos échantillons.....	38
I.3. Techniques de caractérisations utilisées.....	38
II.3.1. Diffraction des rayons X	38
II.3.2. Microscope électronique à balayage.....	41
II.3.3. Rétrodiffusion des particules alpha (Rutherford backscattering RBS).	47
II.3. 4. Conclusion.....	53
II.5. Bibliographie	54
 Chapitre III : Résultats expérimentaux	
III.1. Introduction	55
III-2 Dépôt par PVD : Etude des paramètres d'évaporation de Cu et Sb.....	56
III.2. 1. Variation de la pression en fonction du courant de chauffage.....	56
III.3. Dépôt de Cu sur Si par voie électrochimique : voltamétrie cyclique	59
III.3 Discussion et Conclusion.....	68
III.4. Etude par la diffraction des Rayons X	69
III.5 Système Sb/Cu/Si(111).....	69
III.5.1. Introduction.....	85
III.5.2 Diffraction des rayons-X.....	86
III.5.3 Etude de la morphologie de la surface avec le MEB.....	87
II.5.3 Analyse par RBS	88
I III.6. Discussion.....	90
 Conclusion générale	94
Bibliographies.....	96

Introduction Générale

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

La meilleure façon d'éviter la formation et la croissance des siliciures de cuivre, est d'étudier les mécanismes diffusionnels à l'interface Cu/Si. Pour minimiser cet effet diffusionnel, l'utilisation des barrières de diffusion s'avère nécessaire : en général, on introduit un film mince de siliciures ou d'un métal peu miscible dans le silicium, pour qu'il sert de barrière de diffusion entre les deux espèces.

L'antimoine peut former une barrière appropriée car il peut pénétrer à travers le silicium sans réagir avec lui et présente une basse résistivité électrique, aussi il est considéré comme étant parmi les meilleurs dopants du silicium [5].

Ces dernières années, l'électrodéposition des métaux sur différents substrats a été largement étudiée [1,2]. En particulier, un intérêt considérable a été porté sur les études des mécanismes d'électrodéposition des métaux sur des surfaces semi-conductrices.

Dans le présent travail, nous nous intéressons à l'étude de la réaction à l'état solide entre des films minces de cuivre déposés sous vide, et des films minces de cuivre déposés par électrodéposition, et ayant subi des recuits sous vide dans l'intervalle $200\text{-}400^\circ\text{C}$ pendant 45 minutes, avec le substrat des substrats de silicium Si (100), Si (110) et Si (111). Dans un deuxième temps nous avons étudié l'interdiffusion de Cu et Sb dans le système bicouche Sb/Cu/Si(111) préparé par PVD. Les analyses ont été menées par les techniques DRX, MEB, et RBS,

Le présent mémoire est partagé en trois chapitres.

- Le premier chapitre est une mise au point bibliographique sur les réactions dans les systèmes Métal /Silicium et les systèmes $M_1/M_2/Si$

.....**Introduction Générale**

- Le deuxième chapitre est consacré essentiellement à la description des techniques du vide, aux mécanismes d'électrodéposition des métaux sur des surfaces semi-conductrices [3-7] et à la préparation des échantillons ainsi qu'aux différentes techniques d'analyses utilisées.
- Le chapitre III est réservé à la présentation des résultats obtenus et aux discussions sur les conditions d'élaboration des échantillons et les cinétiques de formation et croissances des composés à l'interface des différents films minces, déterminées par la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et la microanalyse et la Rétrodiffusion des particules alpha.

Chapitre I.

Phénomène de
diffusion et
réaction Métal-silicium.

I-1 Généralités sur les réactions Métal/Silicium

I-1-1 Introduction

Comme le cuivre et le silicium sont deux éléments qui permettent entre eux une interdiffusion de leurs atomes, cela a permis d'exploiter cette caractéristique importante, pour la réalisation des supports (Cu/Si) à usage dans les dispositifs électroniques. De ce fait ; nous portons dans notre recherche bibliographique, les travaux qui ont été réalisés dans l'explication du phénomène de diffusion.

I-2 La diffusion

I.2.1 Phénomène de diffusion

Dans le cas particulier où les espèces diffusantes restent en solution solide, l'aspect macroscopique du phénomène de diffusion est fondamentalement décrit par la première loi de Fick. Si la diffusion est uniforme, la relation est de la forme suivante :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1-1)$$

Où :

J : est le flux de particules diffusantes.

D : est le coefficient de diffusion ayant pour dimension L^2/T , exprimé en cm^2/s .

C : est la concentration atomique de l'élément diffusant.

Cette relation prend en compte le fait que les atomes diffusent des régions de concentration élevée vers les régions de concentration faible.

Sous l'action d'une force de transport cette équation devient :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} + \langle v \rangle c \quad (1-2)$$

Où $\langle v \rangle$: est la vitesse moyenne de déplacement de particules.

Dans le cas de la diffusion non uniforme (c dépend du temps et du profil), on est en présence de la deuxième loi de Fick appelée aussi équation de continuité:

$$\frac{\partial J}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (1-3)$$

En combinant les équations(2) et (3) on obtient :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \langle v \rangle \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1-4)$$

En absence du terme de transport et en considérant que D est indépendant de la composition, elle se réduit à :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1-5)$$

1.2.2. Solutions des équations de Fick

a) Cas d'une couche mince superficielle ou en sandwich

L'espèce diffusante est déposée sous forme d'une couche mince à la surface de L'échantillon ou en sandwich entre deux échantillons identiques [1].

Les conditions initiales et aux limites sont :

$$t=0 \quad C(x,0) = Q.\delta(x)$$

où

δ : est la fonction de distribution de Dirac.

Q : représente la quantité d'atomes déposés par unité d'aire.

La condition de normalisation est

$$\forall t : \int_0^{+\infty} c.dx = Q \quad \text{pour la couche mince, et} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} c.dx = Q \quad \text{pour le sandwich}$$

Pour la couche mince, la solution est

$$C(x,t) = \left[\frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \right] \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt} \right) \quad (1-6)$$

Sur la figure (I-1.a), sont illustrés quelques profils de concentration.

En pratique, on représente graphiquement le logarithme de la concentration C(x,t) en fonction de x^2 . La pente de la droite obtenue permet de calculer D.

b) Concentration superficielle constante (diffusion dans un solide semi-infini)

Conditions initiales : $t = 0$, $x > 0$, $C(x,0) = C_0$

Conditions aux limites : $\forall t > 0$, $x = 0$, $C(0,t) = C_s$

La solution s'écrit :

$$\frac{(C - C_s)}{(C_0 - C_s)} = erf \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \tag{1-7}$$

où :

$$erf.z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du$$

Cette fonction est tabulée dans de nombreux ouvrages. Il faut noter qu'il existe deux cas particuliers :(Fig. 1. 1.b).

Concentration nulle à la surface $C(0,t) = C_s = 0$ donc :

$$\frac{C}{C_0} = erf \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right]$$

On déduit le flux par la surface :

$$Q = \frac{DC_0}{\sqrt{\pi Dt}}$$

La quantité totale de la matière diffusée par unité de volume pendant un temps t est :

$$M(t) = \int_0^t \frac{DC_0}{\sqrt{\pi Dt}} dt = \frac{2C_0}{\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}} \tag{1-8}$$

Concentration initiale $C(x,0) = C_0 = 0$

$$\frac{C}{C_s} = \operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right] dt = \frac{2C_0}{\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}}$$

Où *erfc* est la fonction complémentaire $\operatorname{erfc} = 1 - \operatorname{erf}$

Donc, La quantité de la matière diffusée par unité de volume est:

$$M(t) = 2C_s \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \tag{1-9}$$

c) Placage (La distribution est dite infinie) : (Fig. 1. 1.c)

Par raison de symétrie, la concentration dans le plan de l'interface initiale : $x = 0$ reste constante et est égale :

$$C_s = \frac{C_1 + C_2}{2} \quad \text{et} \quad C_0 = C_1$$

On obtient :

$$\frac{C - C_1}{C_2 - C_1} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right] \tag{1-10}$$

avec $\operatorname{erfc} = 1 - \operatorname{erf}$ (fonction erreur complémentaire).

La solution consiste en deux branches de part et d'autre du plan d'origine ligure (1-1.b).

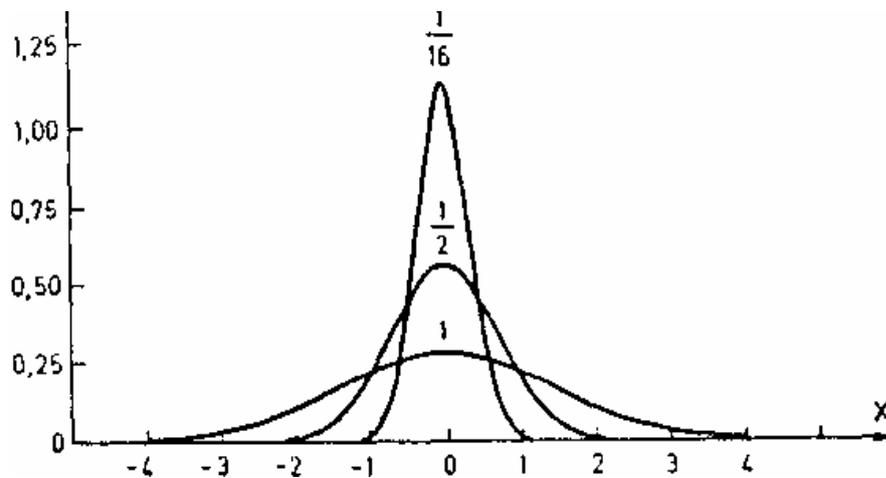


Fig.I.1.a .Evolution des profils de concentration avec la durée de diffusion (dépôt mince) pour trois valeurs de *Dt*.

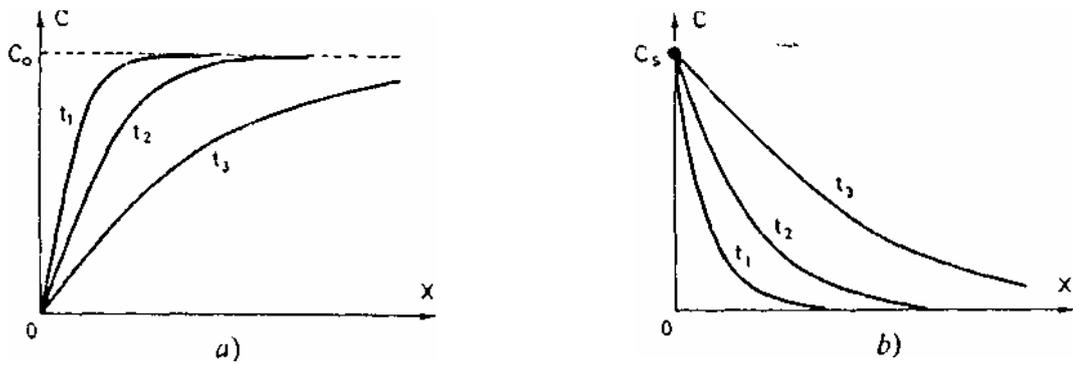


Fig.1.1.b. Evolution des profils de concentration avec la durée diffusion
a) désorption ; b) absorption.

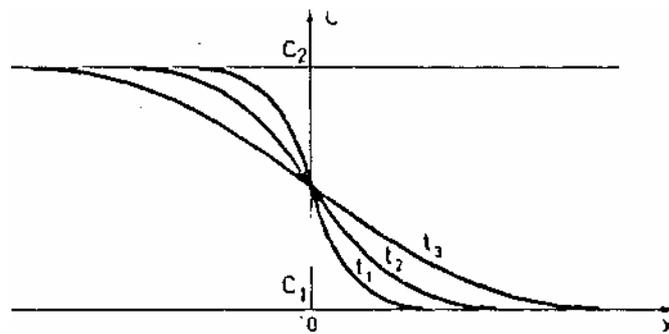


Figure I.1.C. Evolution des profils de concentration avec la durée de diffusion : inter-diffusion.

d) Coefficient de diffusion dépendant de la composition

Dans le cas où le coefficient de diffusion ne serait pas constant, une intégration graphique ou numérique de l'équation de diffusion, sans terme de transport, s'avère nécessaire. Après transformations, on obtient la relation suivante :

$$D(C) = -\frac{1}{2t} \frac{\int_{c_1}^c x \cdot dc}{\left(\frac{dC}{dx}\right)_c}$$

C'est la relation de Boltzman-Matano qui permet le calcul de D pour toute valeur de la

concentration C .

I.3. Solubilité et diffusion des métaux de transition dans le silicium

Le mouvement des atomes a lieu grâce à la vibration des atomes dont l'amplitude augmente avec la température. Plusieurs- mécanismes de déplacement peuvent être imaginés (Fig. 1-2) mais en fait seuls deux d'entre eux sont possibles :

- Le mécanisme interstitiel, pour les atomes de petites dimensions (C, H, O, N, B)
- Le mécanisme lacunaire pour les' autres. Lorsque la diffusion s'opère suivant ces deux mécanismes, on parle de diffusion en volume.

Cependant des voies plus faciles permettent d'augmenter la vitesse de diffusion : Ce sont les courts-circuits de diffusion, qui sont par exemple les dislocations, mais surtout les joints de grains. Cette diffusion accélérée dans les joints de grains a des conséquences importantes dans le phénomène de changement de phases dans les couches minces. On peut également noter l'existence de la diffusion en surface encore plus rapide, car les atomes sont moins liés. Cependant la contribution au phénomène général de la diffusion, de la diffusion par les joints de grains ou en surface reste relativement faible par rapport à la diffusion en volume dans les couches épaisses.

Pour que les atomes interstitiels puissent changer de site, et que les atomes du réseau puissent échanger leur position avec des lacunes, il leur faut vaincre une barrière d'énergie potentielle. La hauteur de cette barrière est caractérisée par l'énergie de diffusion E_L , et le nombre de sauts par seconde est décrit par l'équation d'Arrhénius.

$$D_L = D_0 \exp\left[-\frac{E_L}{KT}\right] \tag{1-12}$$

Où D_0 est une constante reliée à la fréquence de saut. Donc, le coefficient de diffusion croit avec la température.

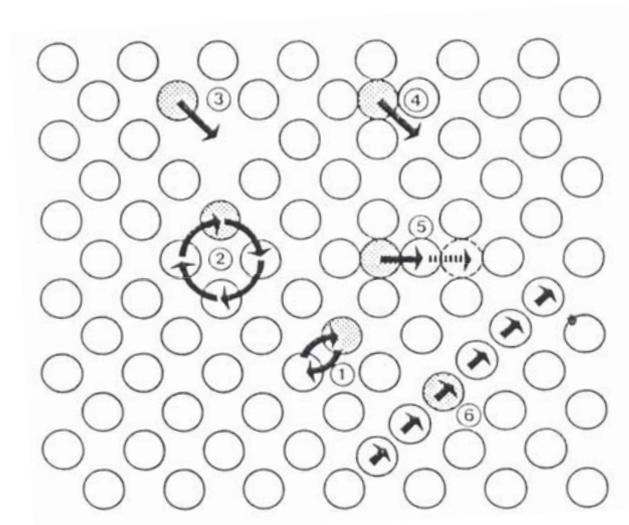


Fig1.2. Schéma des. Principaux mécanismes de diffusion : 1) échange simple;
 2) échange cyclique; 3) lacunaire; 4) interstitiel direct;
 5) interstitiel indirect' « crowdion ».

Ainsi donc l'inter diffusion des- deux éléments Métal et Si doit précéder la nucléation de nouveaux composés durant la réaction à l'interface. Le processus de diffusion est gouverné par l'interaction de l'espèce diffusante et les. Défauts dans le réseau de silicium. Par conséquent la diffusion des métaux dans le silicium monocristallin se fait principalement par l'intermédiaire des interstices et des lacunes. Ces*défauts augmentent lors de recuits thermiques et induisent des modifications de concentration dans les grains, ce qui accroît la mobilité du métal dans le silicium. Ainsi les métaux nobles et presque nobles présentent un coefficient de diffusion supérieur au coefficient d'autodiffusion dans le silicium [2].

Il est établi que, par rapport aux couches épaisses, les grains des films minces

polycristallins génèrent une grande proportion de combinaisons atomes-défauts, associées à l'existence de zones limites telles que les dislocations, les imperfections de surface, les limites interraciales et surtout les joints de grains (avoisinant 5 -10 a, de largeur).

Dans ces régions, les atomes présentent une diffusivité plus élevée que dans les réseaux parfaits du fait que les sauts de diffusion ont lieu avec une énergie plus basse que E_L . Ainsi, les hétérogénéités et les défauts servent de chemin de diffusion sur des longueurs égales à $2(Dt)^{1/2}$

Aux basses températures, la diffusivité, à travers ces imperfections, est de plusieurs ordres de grandeurs plus élevées que dans les couches monocristallines. Le mécanisme atomique de diffusion possible le long des joints de grains se fait généralement par les lacunes considérées comme les défauts responsables de cette grande diffusion.

Cette diffusion atomique est limitée par la capacité de dissolution maximum que possède le solvant : Solubilité limite. En se référant à la figure de Darken-Gurry [3], (Fig. 1-3) et le tableau (1-1), on remarque qu'à part les métaux Ni et Fe qui dissolvent le silicium à 10 atomes % ou plus, les autres éléments métalliques sont immiscibles ou à solubilité négligeable dans la matrice de silicium.

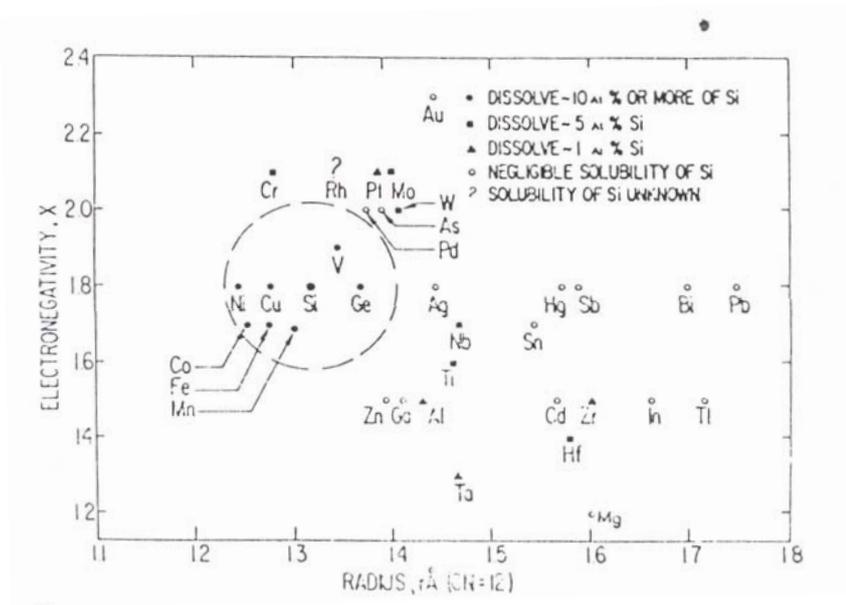


Figure 1.3. Courbe de Darken et L'électronégativité en fonction des rayons atomiques montrant la solubilité de Si dans les différents métaux.

Tableau 1-1 : Quelques solubilités du silicium dans quelques métaux

Elément	Cu	Pt	Ti	Fe	Ni	Ta	Cr
Température (Co)	500	800	860	900	9900	1000	1200
Solubilité limite (cm-3)	4.6	1.4	0.8-1.1	17	12.7	<1	6

Comme il est indiqué par ce plot, plus le rayon atomique de l'élément est grand plus la diffusivité est faible de plusieurs ordre de grandeurs. De son côté le silicium ne dissout pas les métaux en quantité appréciable. La solubilité limite est d'autant plus élevée que la température est grande. Ceci est illustré par le tableau 1-2 qui montre que la solubilité limite augmente d'environ un facteur 10 tous les 100°C.

Tableau 1-2 : Solubilité du cuivre dans le silicium monocristallin

Température(°C)	400	500	600	700
Solubilité (cm ⁻³)	13x10 ¹²	4x10 ¹³	6x10 ¹⁴	7x10 ¹⁵

I.4. Diffusion du cuivre dans les semiconducteurs

Le cuivre possède un grand coefficient de diffusion dans la plupart des semi-conducteurs Si, Ge, AsGa, InSb, JnAs, etc... Il est généralement admis que la diffusion rapide du cuivre est due principalement aux interstitiels [4] . D'autre part, le cuivre substitutionnel est relativement immobile. Par conséquent le taux de diffusion est déterminé par le mouvement relatif des deux espèces Par ailleurs une lacune est requise pour la transition d'atomes de cuivre vers un site substitutionnel. De ce fait, la migration du cuivre peut dépendre grandement de la perfection du cristal. Cette dépendance est plus saisissante quand les solubilités des espèces interstitielles et substitutionnelles ont des grandeurs comparables comme dans le cas du germanium.

IL est ainsi établi qu'une traction appréciable de la quantité du cuivre présente dans le silicium est interstitielle. Par contre dans Ge et AsGa la diffusion est plutôt dominée par la diffusion substitutionnelle. Ainsi à 700°C dans un semi-conducteur intrinsèque le rapport de la

Solubilité substitutionnelle sur la solubilité interstitielle est de 6 pour Ge, 10^{-4} pour AsGa et 30 pour Si. Nous donnons ci-dessous quelques valeurs des coefficients de diffusion du cuivre dans le silicium à différentes températures.

Tableau 1-3 : Coefficients de diffusion du cuivre dans le silicium monocristallin [2]

Température (°C)	25	300	400	500	600	700
D(cm ² /s) (Cu dans Si)	5.49×10^{-10}	0.77×10^{-6}	2.8×10^{-6}	0.76×10^{-5}	0.154×10^{-4}	0.278×10^{-4}

I-5. Mécanismes de croissance et de formation des siliciures

1.5.1. Cinétique contrôlée par la nucléation

La nucléation est un processus de croissance, latéral non uniforme, des siliciures, qui se produit rapidement, dans un intervalle de température très réduit, entre 10°C et 30°C [5], pour cela la nucléation présente une dépendance en température au dessus d'une certaine valeur dite critique qui est la conséquence de la formation très rapide des siliciures. La nucléation est la formation des groupes atomiques appelés clusters qui croissent pour former des îlots, qui vont former une couche continue, c'est le cas de la nucléation des siliciures PdSi, CoSi₂ et les siliciures des terres rares [6]. Le mécanisme de la nucléation se produit à des températures critiques, c'est-à-dire il y a une dépendance en températures qui est nécessaire à la formation des siliciures avec son énergie d'activation, donc elle se produit au détriment de la phase présente au préalable, elle a donc lieu à l'interface entre cette dernière et le silicium.

1.5.2. Cinétique contrôlée par la diffusion

Si le processus de diffusion est à taux limité et contrôle la réaction, alors la cinétique

correspondante sera contrôlée par la diffusion. L'épaisseur de la couche croissante variera paraboliquement avec le temps de recuit.

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

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

coefficients de dilatation thermiques sont considérablement plus grands dans les siliciures que ceux des métaux. [7]

1.5.3. Cinétique contrôlée par la réaction

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

Les variation de l'épaisseur de la couche formé sont donné par :

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

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

$T (K)$: la température

$t(s)$: le temps de recuit.

$e (\text{Å})$: l'épaisseur de la couche interfaciale.

Les vitesses de croissance linéaire sont typiques des processus limités par la réaction.

Dans le cas des siliciures des métaux réfractaires, le silicium est généralement l'espèce diffusante la plus rapide, elle diffuse à travers le siliciure formé et la réaction aura lieu à l'une des faces de la phase en croissance [8].

I.6. Thermodynamique et diagrammes de phase des systèmes M_1/Si , M_2/Si , $M_1/ M_2/Si$

I.6.1. Le système binaire Cu-Si

Le diagramme de phase correspondant est assez complexe, il présente la formation possible de trois phases stables riches en cuivre [9] : $Cu_3 Si$, $Cu_4 Si$ et $Cu_5 Si$ (Figure I.5).

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

Les phases en équilibre sont :

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

D'un point de vue thermodynamique, la phase Cu_3Si possède la plus basse énergie de formation effective [9], en effet, il est rapporté que ce composé, le plus riche en silicium, constitue la première phase pouvant se former à l'interface Cu/Si.

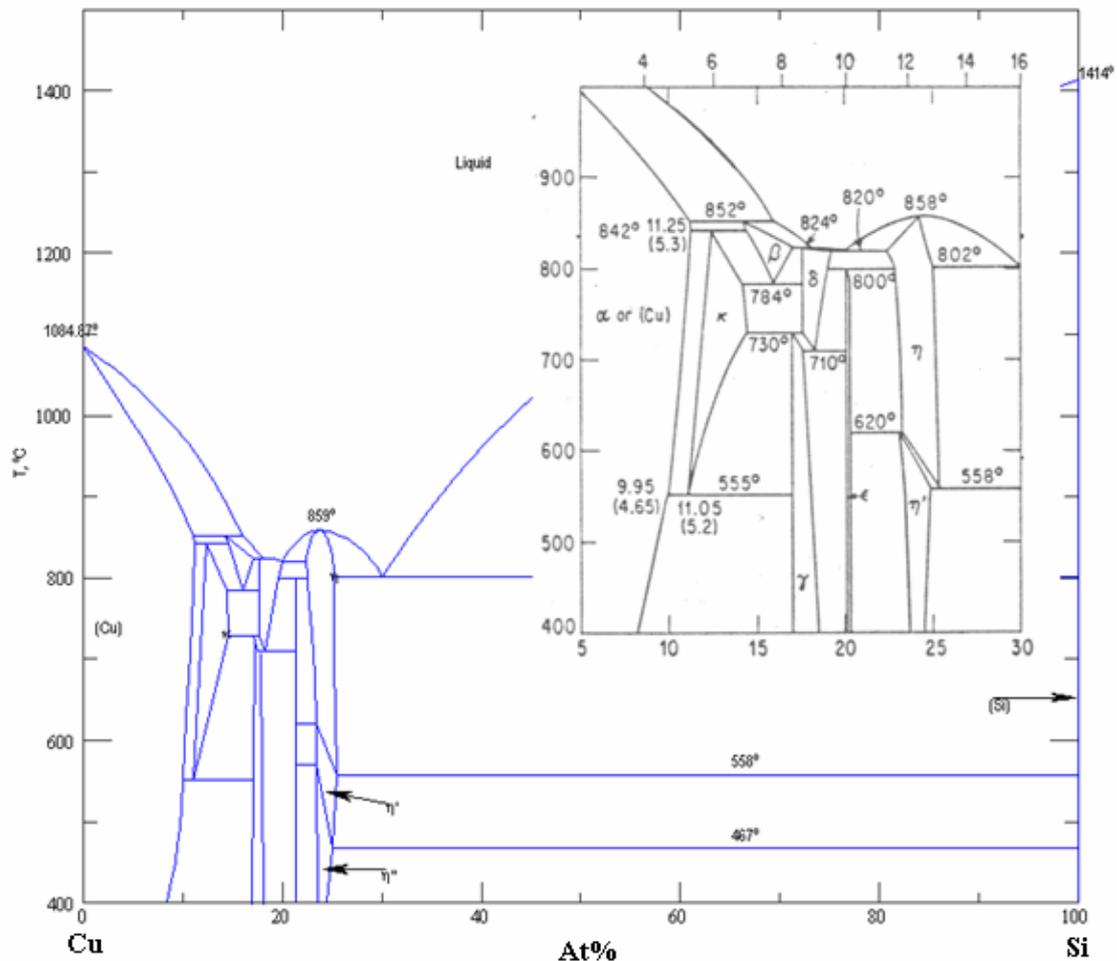


Figure I.4. Diagramme de phase du système binaire Cu-Si [13].

I.6.2. Le système binaire Cu-Sb

Le diagramme de phase du système binaire Cu-Sb [10] est assez complexe avec la formation possible de deux phases stables riches en cuivre : Cu_2Sb et Cu_3Sb (figure I.4).

La solubilité du cuivre dans l'antimoine paraît négligeable ($< 0,2\%$) à la température 526°C et à température ambiante [11].

- Les phases intermédiaires allotropiques de type β , η , ζ et ϵ .
- Deux phases stables à température ambiante (Cu_3Sb) et θ (Cu_2Sb).

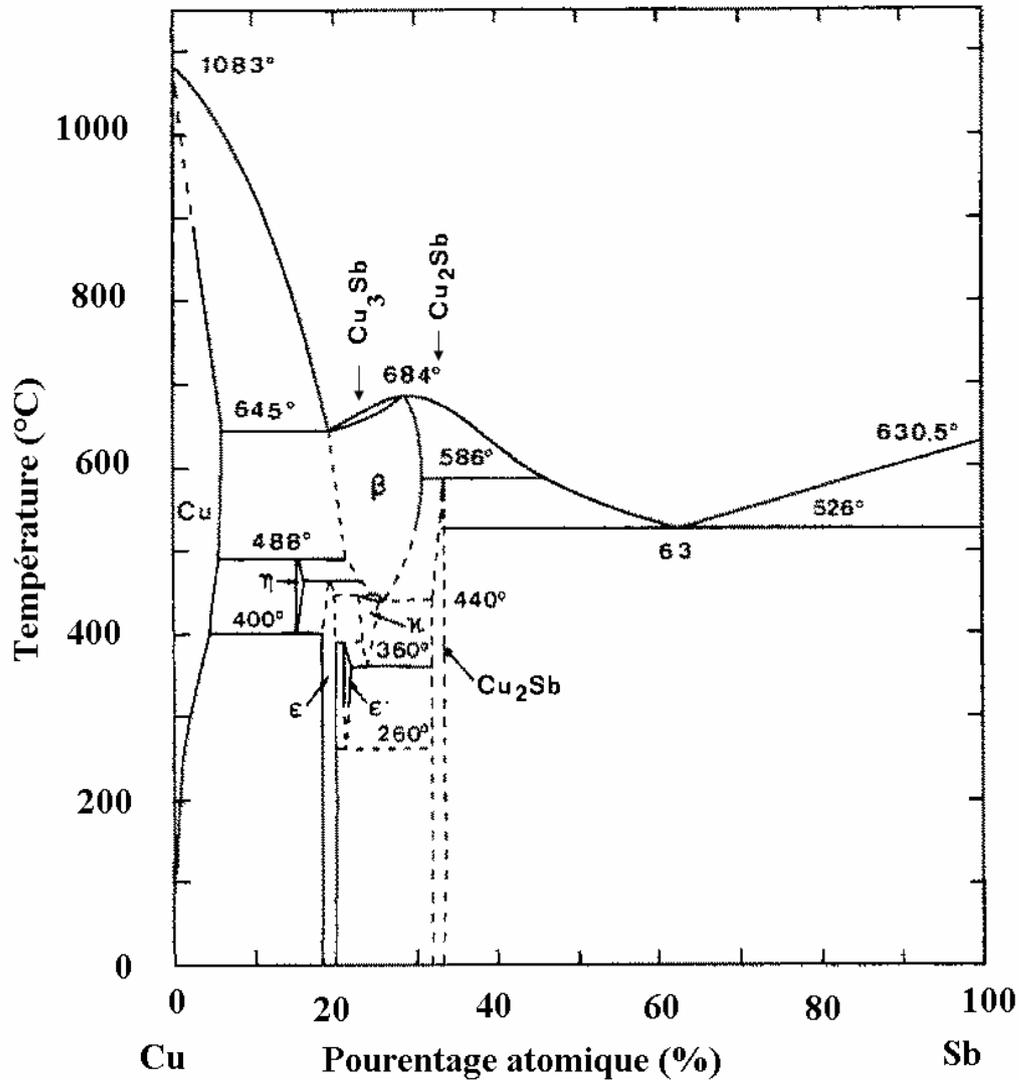


Figure.I.5. Diagramme de phase du système binaire Cu/Sb [14].

I.6.3. Le système binaire Sb-Si

La détermination du paramètre du réseau utilisant des alliages avec 40,50 et 80wt. % Si, montre que le Si est insoluble dans Sb solide, la solubilité du Sb dans le Si est estimée inférieures à 0,5at% (Figure I.6) [12].

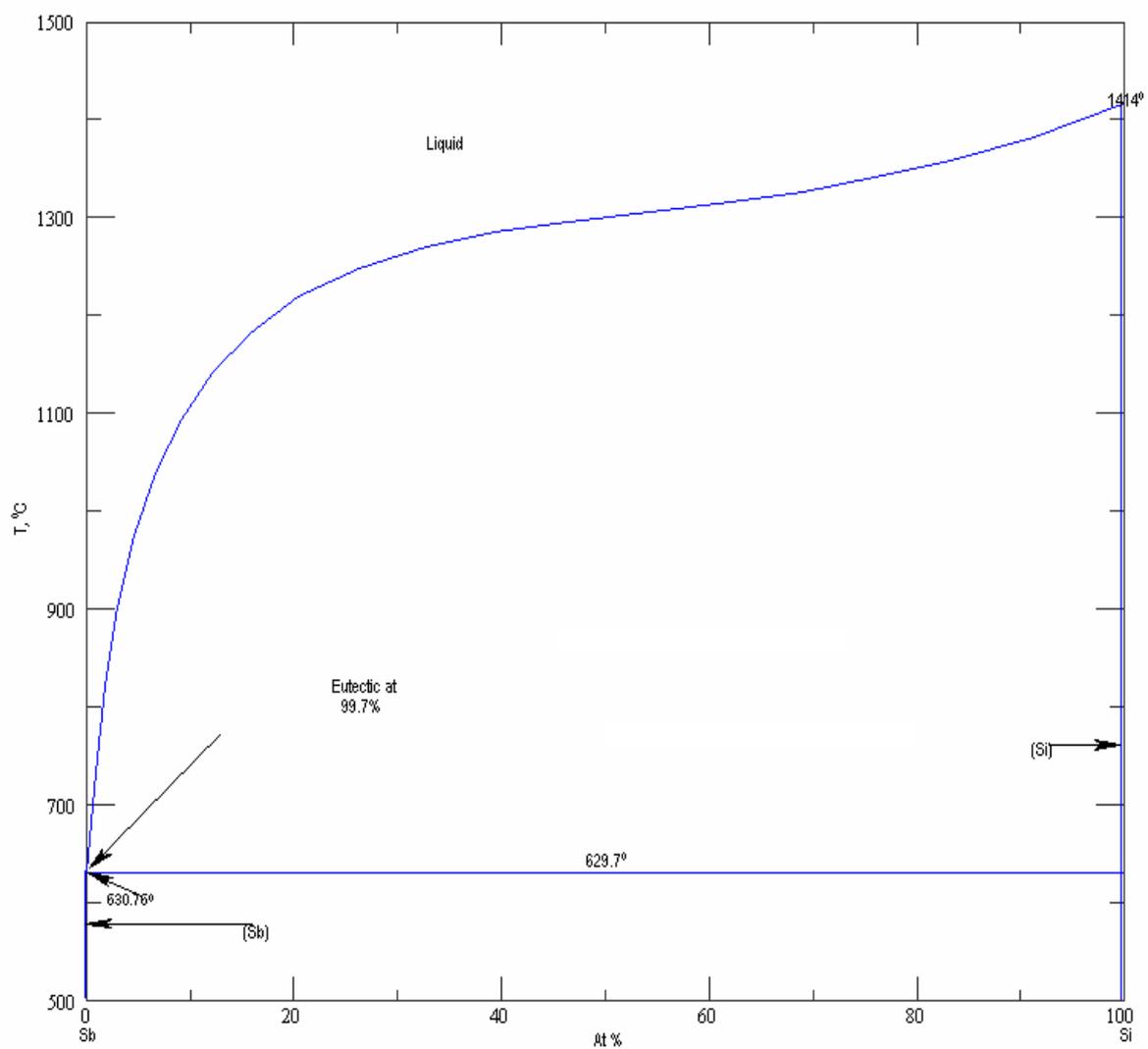


Figure I.6. Diagramme de phase du système binaire Sb/Si [15].

I.7. Bibliographie

- [1] J.Philibert, « Diffusion et transport de matière », Edition de Physique –France (1985).
- [2] R.W.Ballufi, J.M.Makeley, Thin Solid Films, 25, (1975) ,363.
- [3] L.S.Darken, R.W . Gury, Physical Chemistry of Metals, Mac Graw Hill, N.Y (1983).
- [4] R.Hall, J.N.Racette, J. of Applied Physics,15 (2)(1964),379.
- [5] M.A. Nickolet, VLSI Electronic Microstructure Science, Edt G.Einspenech, B.Larrae, Academic Press N.Y.330.(1983).
- [6] A.Richard, I.Richard, Evaporation sous vide, Edt INFINIE , Paris (2000)
- [7] N.Benouattas, Thèse de Magistère, Univ Constantine, (1993).
- [8] R.Buiz, G.W.Rubloff, Phys.Rev, B15, 115.
- [9] R.Sinclair, « Proprties of Metal Silicides », Ed.BY. Maex , et M.V.Rossen, INSPEC Publication,-Lenven-Belgium (1995).
- [10] E.V. Howells, W.Morris-Jones, Phil, Mag., 9, 1930,993-1014.
- [11] T.Murakami, N.Shibata, Sciences Repts, Tohôku Imp, Univ25, 1936,527-568.
- [12] Jette, E.B.Gilbert, J.Phys. Chem.,, 1, 1933, 753-755.
- [13] R.W.Olesinski, G.J. Abbaschian, Bull, Alloy Phase Diagrams, 7 (2) , 170-178, 193-196 (1986).
- [14] E.Laine, I.Lhteenmaki, I. Lehtoranta, J. of Materials Sciences, 13 (1978), 108-112.
- [15] R.W.Olesinski, G.J. Abbaschian, Bull, Alloy Phase Diagrams, 6 (5) 445-448, 501-502, (1985).

Chapitre III.

Les méthodes de dépôt,

et Les techniques de caractérisations

II.1. Méthodes de dépôt des couches minces

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

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

II.1.1. Dépôt par évaporation

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

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

II.1.1.1. Évaporation par effet Joule

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

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

II.1.1.2. Evaporation par bombardement électronique

Cette technique consiste à porter un filament généralement en tungstène ou tantale, à une haute tension négative pour l'accélération des électrons, et les focalises par voie électromagnétique ou électrostatique vers la cible à évaporer. Ainsi l'énergie cinétique des électrons est convertie en énergie thermique pour évaporer le matériau [2] . Cette méthode est très utilisée pour les dépôt des métaux de transition et spécialement les métaux réfractaires parce qu'elle utilise une grande puissances de chauffage avec très haute efficacité de contrôle et un bon contrôle de vitesse . Les inconvénient de cette technique peuvent se résumer comme suit :

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

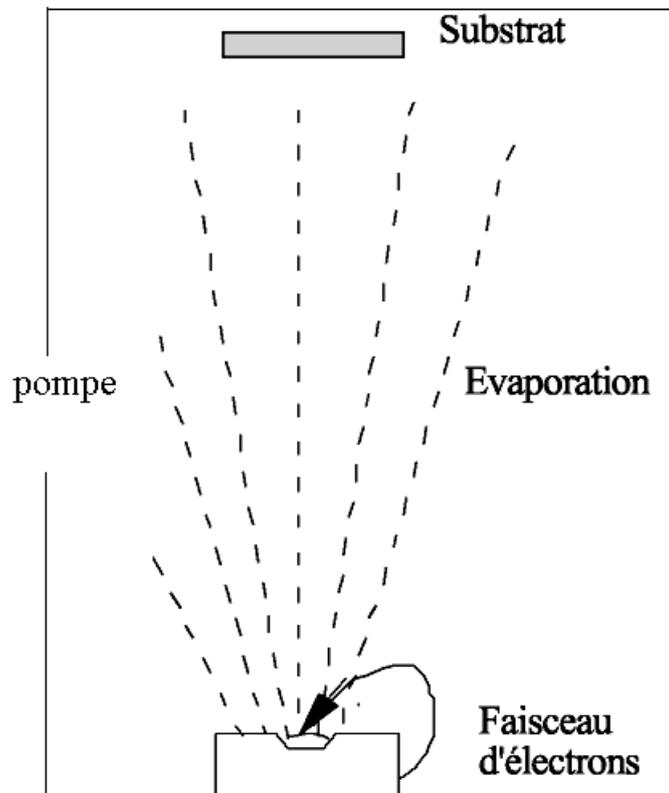


Figure II-01. Schéma de principe d'un système de chauffage par un faisceau d'électrons.

II.1.1.3. Evaporation par un faisceau Laser

Le principe de cette technique consiste à irradier la surface du matériau à évaporer, qui est placé dans un creuset, par un faisceau laser, la vapeur du matériau condense sur le substrat; l'élévation de la température très rapide d'une zone de très petite surface du matériau que l'on désire évaporer donne une évaporation instantané, et donc une reproduction de la stoechiométrie du matériau de source dans le flux de vapeur et en général dans la couche

déposée. Cette technique donne de bons résultats pour les dépôts des supraconducteurs, alliages ferroélectriques et les mélanges des matériaux composés. Elle permet de donner une stoechiométrie des couches déposées celle des matériaux massifs. L'évaporation par un faisceau laser nécessite de mettre la source du laser à l'extérieur de la chambre à vide et transmettre le faisceau laser au travers une fenêtre (hublot) transparente et la longueur d'onde du laser utilisé doit être compatible avec la bande d'absorption du matériau à évaporer.

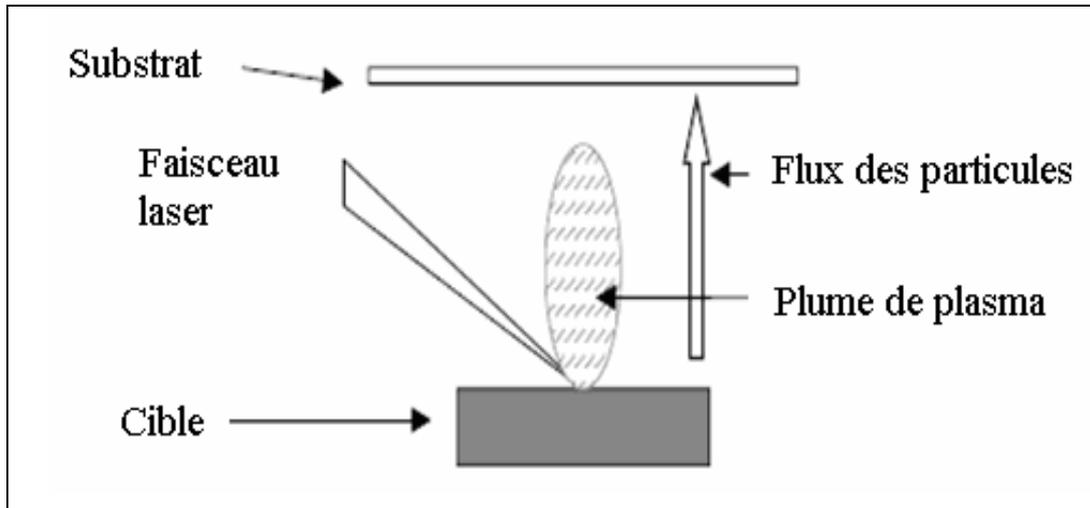


Figure II-02. Schéma conventionnel de l'ablation laser.

II.1.2. Dépôt par pulvérisation cathodique

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

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

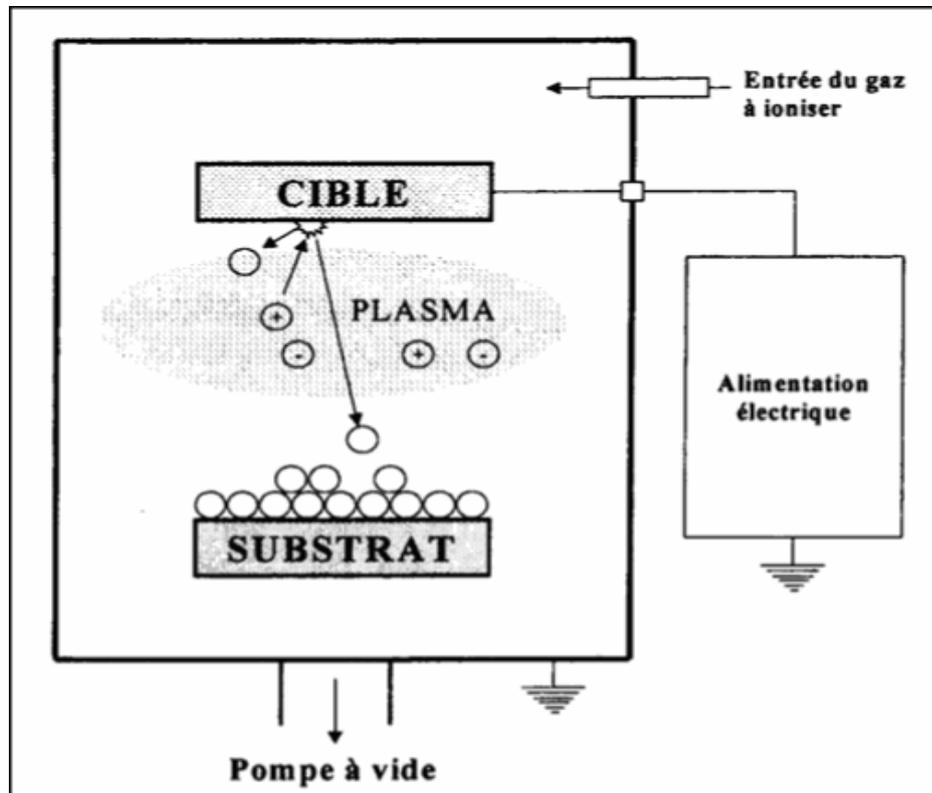


Figure II-03 : principe de la pulvérisation

II.1.2.1. Pulvérisation DC (direct current)

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

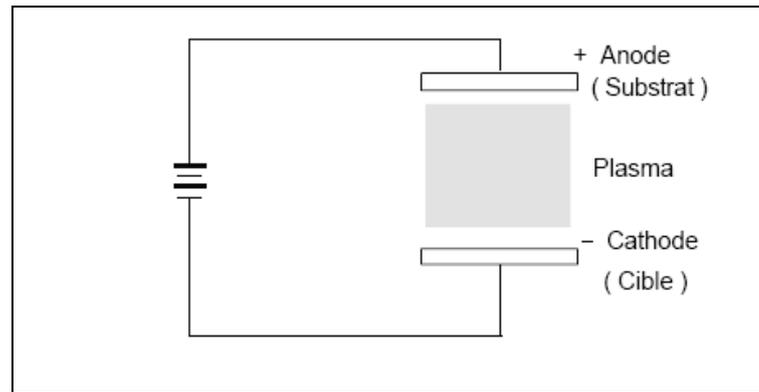


Figure II-04.Le système de pulvérisation DC.

II.1.2.2. Pulvérisation RF (radio fréquence)

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

II.1.2.3. Pulvérisation à magnétron

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

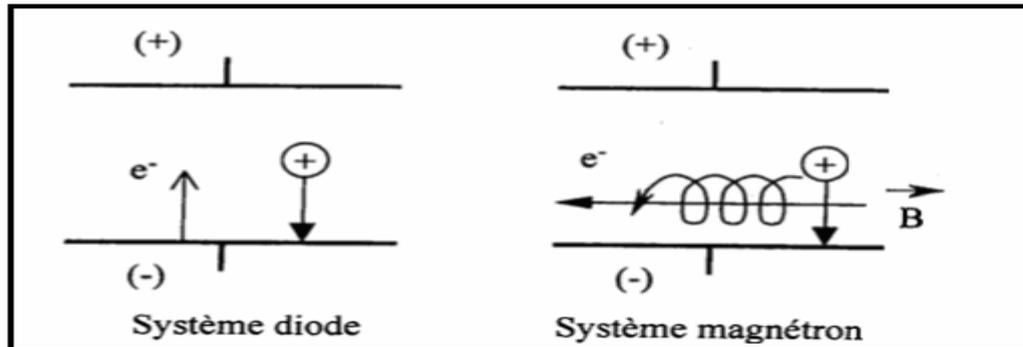


Figure II-05 : Trajectoire électronique dans système DC et magnétron

- Les avantages de la pulvérisation sont.

- Le dépôt de n'importe quel film (simple, composé, réfractaire) est rendu possible sur n'importe quel substrat (isolant, semi-conducteur).
- La composition d'une couche mince déposée par pulvérisation tend à être la même que celle de la cible
- Cette technique permet d'obtenir des couches stoechiométriques et reproductibles.
- Cette technique élimine les interférences de la couche d'oxyde natif à l'interface.
- Les atomes pulvérisés sont éjectés de la surface cible avec des énergies cinétiques considérables, 5 à 100 fois supérieures à celles des atomes obtenus en évaporation ; ceci est un facteur très important pour l'amélioration de la structure des films et de leur adhésion au substrat .

II.1.3. Dépôt de vapeur par voie chimique CVD

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

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

II-I-4 Dépôt par voie électrochimique

a) Principe de la voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est la mesure des variations du courant en fonction de la tension appliquée d'une cellule électrochimique tracée, à une électrode donnée. Les courbes obtenues sont caractéristiques de la solution électrolytique contenu dans cette cellule. Elle peut donc être utilisée à des fins analytiques pour déterminer :

La nature et la concentration des espèces oxydables aux réductibles présentes.

- 1- Le coefficient de diffusion et de la surface spécifique du matériau conducteur.
- 2- Mesure des paramètres cinétiques soit électrochimique, lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique [6].

Les principales grandeurs d'un voltamogramme cyclique sont :

I_{pa} , I_{pc} : courants de pics anodique et cathodique.

E_{pa} , E_{pc} : potentiels de pics anodique et cathodique.

$E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: potentiels à mi-hauteur des pics anodique et cathodique.

ΔE_p : différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

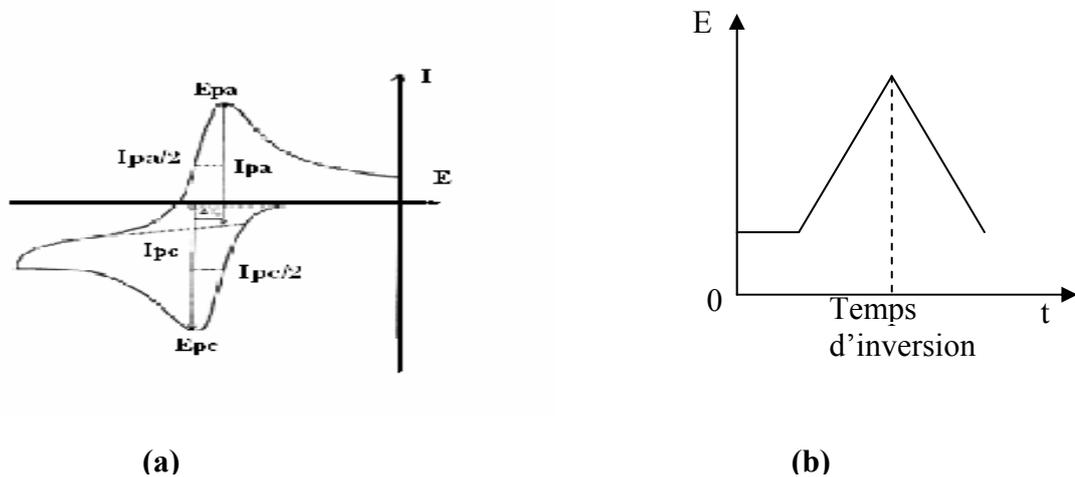


Figure II-06 : (a) : Allure d'un voltampéromogramme cyclique et ses principales grandeurs. (b) : balayage cyclique de potentiel.

- b). Expressions mathématiques des courants et des potentiels de pic dans un transfert de charge

1) Lors d'une cinétique de transfert électronique rapide (réversible) comparée à celle de diffusion du réactif, le courant de pic est donné par l'expression suivante :

$$I_p = 0,269 A n^{3/2} D_{ox}^{1/2} C_{ox} v^{1/2}$$

et le potentiel de pic est donné par l'expression :

$$E_p = E_{1/2} - 0,029 / n$$

La différence des potentiels de pic de réduction et d'oxydation est exprimée par :

$$(E_{p_c} - E_{p_a}) = 0,059/n \quad \text{à } 25^0 C$$

2) Dans le cas de la cinétique de transfert électronique semi rapide, le courant est donné par la relation :

$$I_p = 0,269 A n^{3/2} D_{ox}^{1/2} C_{ox} K_s v^{1/2}$$

3) Quand la cinétique de transfert électronique est lente (irréversible), l'expression du courant devient :

$$I_p = 0,299 A n (n\alpha)^{1/2} D_{ox}^{1/2} C_{ox} v^{1/2}$$

Où :

D_{ox} : coefficient de diffusion de l'espèce réactive (cm^2/s)

C : concentration de l'espèce réagissante au sein de l'électrolyte ($mole/cm^3$)

n : nombre total d'électrons transférés

v : vitesse de balayage (V/s)

A : surface de l'électrode (cm^2)

I_p : intensité du courant du pic (A)

α : coefficient de transfert de charge

K_s : constante de vitesse.

c) Dispositif expérimentale

Le dispositif expérimental se compose d'une cellule électrochimique dans laquelle sont plongées les trois électrodes, d'un potentiostat-galvanostat (Taccussel, type PJT 16-06) lié à un pilote type (pilote num.) et d'une table traçante SEFRAM type TGM-164.

L'électrode de travail est nettoyée par polissage à l'aide d'un papier émeri de faible granulométrie et sur un tissu en utilisant la patte diamantée. Elle est ensuite rincée avec de l'eau distillée puis avec de l'acétone et enfin séchée avec du papier Josef, avant chaque manipulation

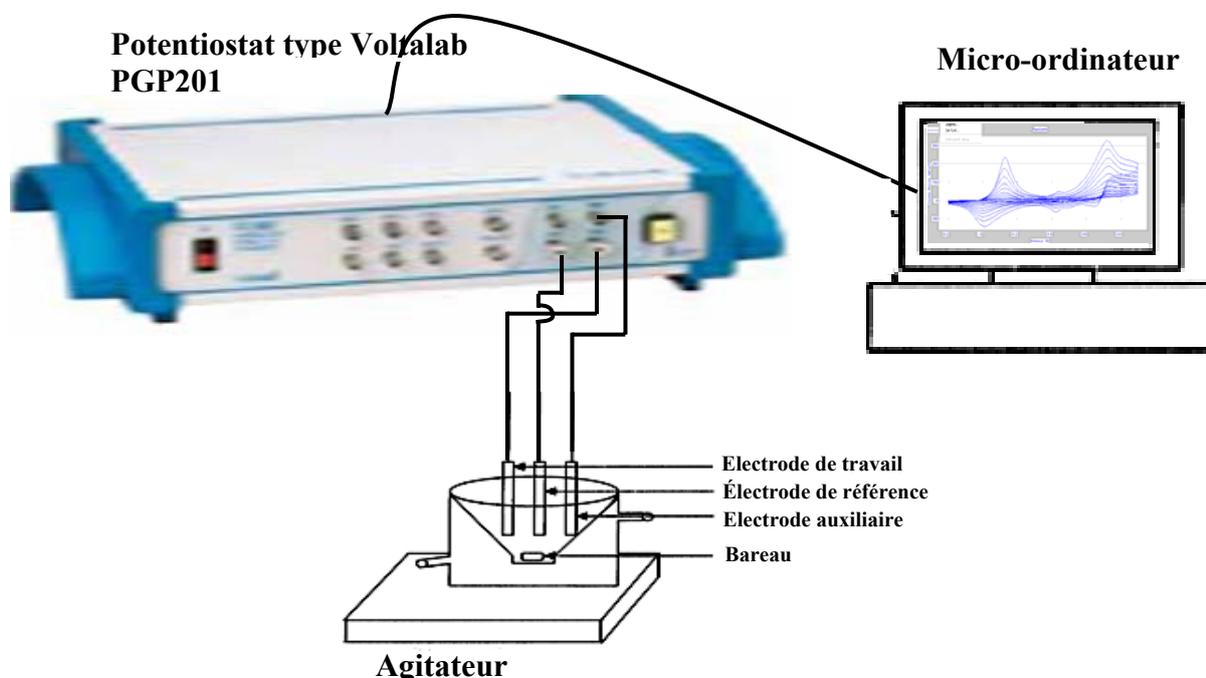


Figure II-07 : Montage électrique utilisé en voltampérométrie cyclique

d) Avantage de la méthode

Parmi les avantages de la voltampérométrie :

- L'analyse des solutions et la détermination des conditions d'oxydation ou, de réduction électrochimique.
- L'étude de la ré-oxydation des produits formés à l'électrode.
- Rapidité de la mesure.

II.2. Techniques du vide

II.2.1. Introduction

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

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

II.2.2. Notion de libre parcours moyen

La pression est due à l'action des chocs exercés par les molécules sur les parois d'une enceinte, ces chocs sont élastiques pour cela le libre parcours moyen est la distance moyenne parcourue par une molécule entre deux collisions. La distance parcourue par une molécule quelconque avant d'entrer en collision avec une autre va varier, mais on peut définir une distance moyenne parcourue par une molécule qui subit une collision après avoir subi une autre; cette distance s'appelle le libre parcours moyen, qui est une grandeur très importante dans les techniques du vide, puisqu'elle nous permet de connaître les comportements des atomes et des molécules gazeuses dans l'enceinte du dépôt. Le libre parcours moyen est une grandeur qui varie d'un gaz à un autre puisque le comportement et les dimensions des molécules et des atomes diffèrent d'un gaz à un autre.

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

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

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

II.2.4. Domaines du vide et types de pompage

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

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

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

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

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

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

- **Pompage primaire**

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

- **Pompage secondaire**

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

II.2.5 Différents types de pompes :

a. Pompe rotative à deux étages

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

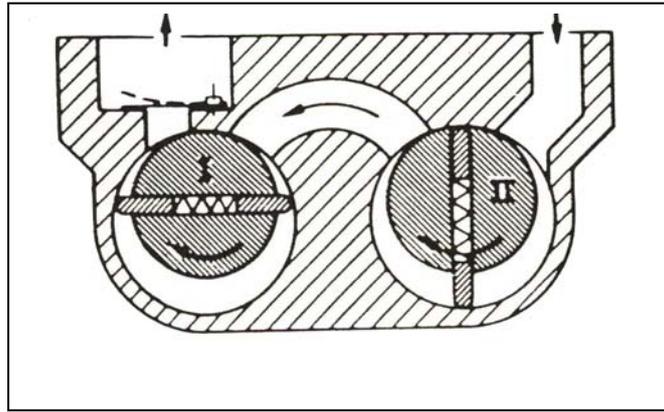


Figure II-08. Coupe transversale d'une pompe rotative à deux étages

b. Pompe turbomoléculaire

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

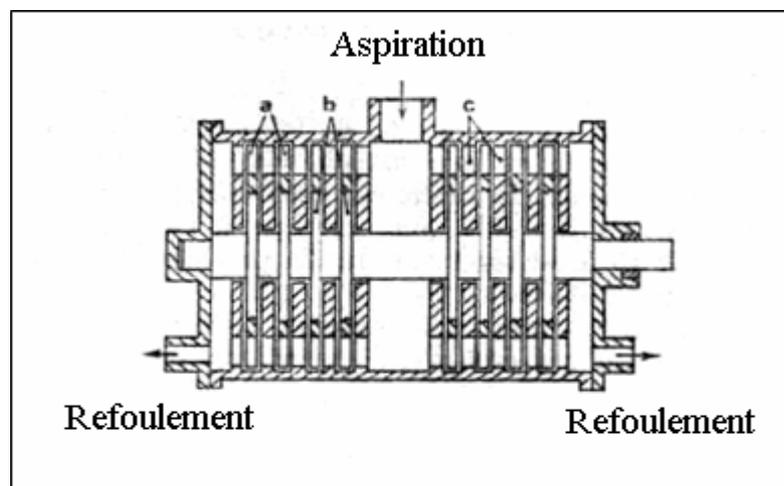


Figure II-09 . Pompe turbomoléculaire .

II.2.6. Technique et appareillage utilisé

Le bâti de dépôt sous vide de marque ALCATEL est équipé par :

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

N : constante donné par la relation $N=1.6710^6$ Hz mm.

d_q : épaisseur de quartz (mm) $e=0.33$ mm.

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

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

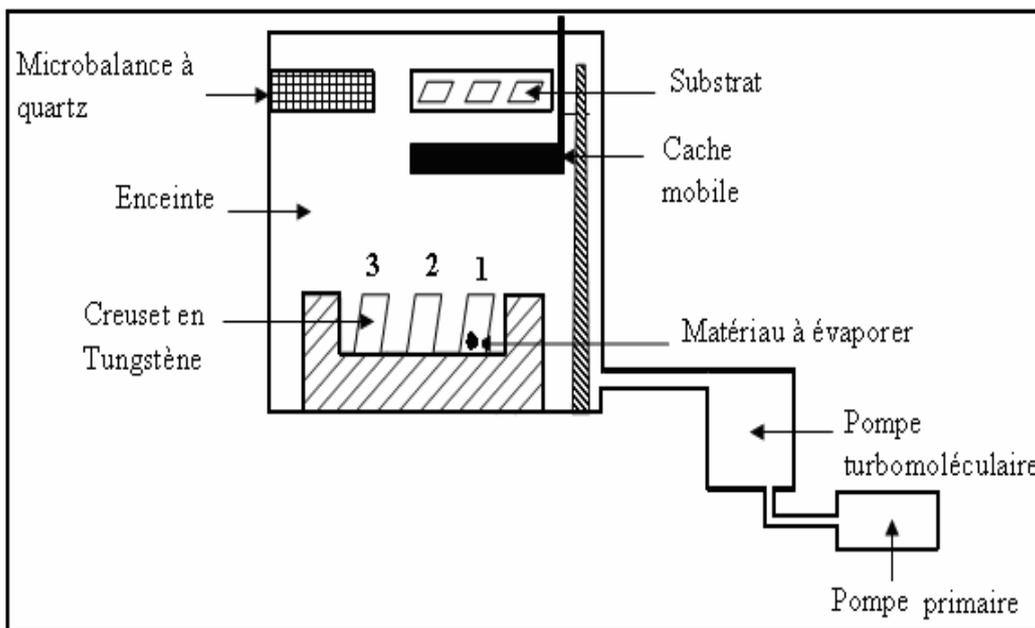


Figure II-10 . Schéma typique du système d'évaporation.

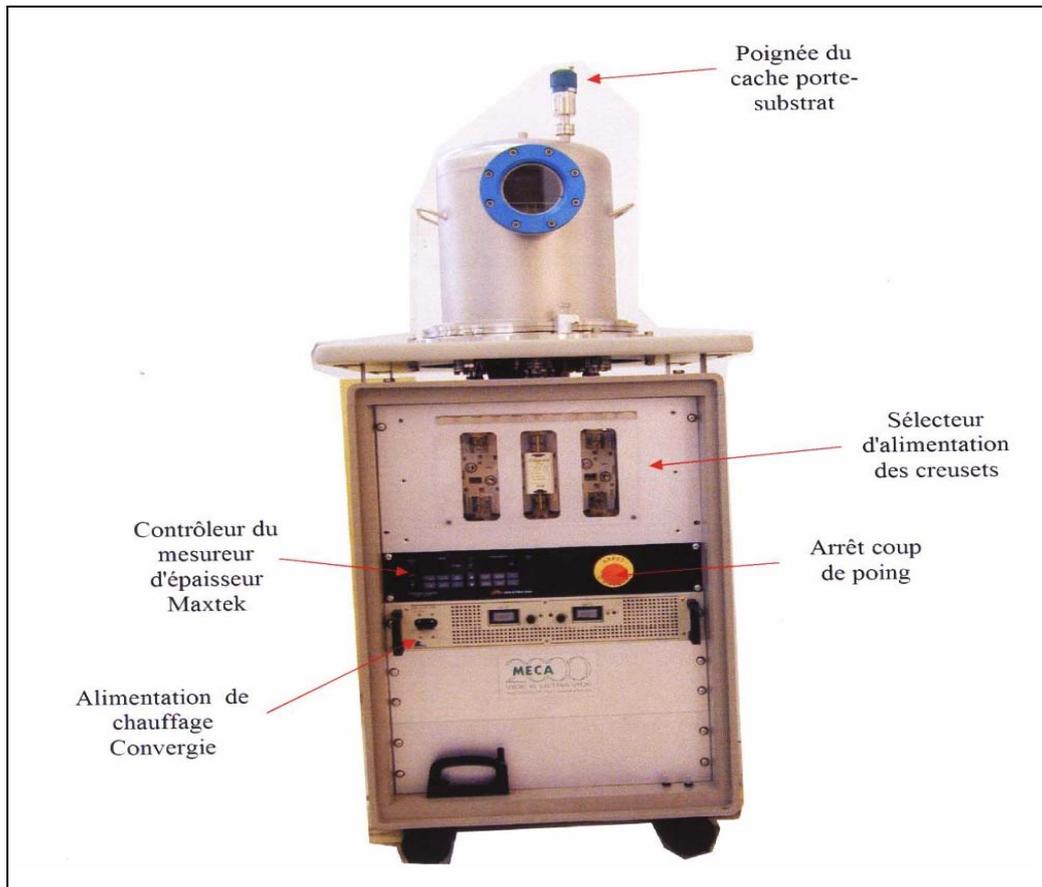


Figure II-11. Le bâti de dépôt sous vide de marque ALCATEL *meca-2000*

II.2.7. Condition d'élaboration de nos échantillons

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

- Les matériaux utilisés dans notre travail :

- 1- Antimoine (Sb) : Métal gris ou argenté, Point de fusion 630°C, point d'ébullition 1635°C, densité 6.0684.
- 2- Cuivre (Cu) : Métal de couleur rouge, point de fusion 1083°C, point d'ébullition 2324°C densité 8,98.

II.2.7.1. Procédure de nettoyage des substrats de silicium

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

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

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

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

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

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

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

L'évaporation de cuivre s'effectue avec un courant de 155A et une vitesse de 1 \AA /s dans une pression variant entre 8.15. 10⁻⁷ –9.50.10⁻⁶ mbar à l'aide d'un creuset de tungstène qui porte du cuivre pur de 99.999%, la couche déposée a une épaisseur de 1000 \AA .

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

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

II.2.7.4. Conditions d'élaboration du système Cu/Sb/Si

Le cuivre et l'antimoine massif de pureté 99.9999% sont placés sur deux nacelles différentes en tungstène (W). Les deux couches sont évaporées après avoir pris soin de dégazer chaque matériaux et de réactualiser le vide initial compris entre 3.10⁻⁷ à 4.10⁻⁶ mbar, avec une vitesse de 1 \AA /s pour l'évaporation du couche de l'antimoine, dont l'épaisseur est de

300Å, et une vitesse de 1Å/s pour l'évaporation de la couche de cuivre avec une épaisseur de 575Å. L'épaisseur des couches déposées est contrôlée par la microbalance à quartz, après avoir injecté la densité et l'impédance acoustique pour l'évaporation de chaque matériau.

II.2.8. Recuit thermique de nos échantillons

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

II.3. Techniques de caractérisations utilisées

IL existe plusieurs techniques d'analyses et de caractérisations des couches minces selon l'objectif visé, on citera entre autres : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la rétrodiffusion des particules alpha (Rutherford Backscattering) (RBS). La diffraction des rayons X, permet d'étudier la structure cristalline des films minces déposés et d'identifier les nouveaux composés susceptibles de se former à l'interface entre le métal et le substrat. L'analyse de la morphologie et la composition chimique en surface est réalisée à l'aide de la technique MEB. La suivi de l'interdiffusion du métal et du substrat en fonction de la température et le temps de recuit thermique, ainsi la cinétique de formation des siliciures, se fait à l'aide des spectres RBS.

II.3.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est la plus ancienne et la plus puissante méthode d'analyse de la structure des matériaux, avec une profondeur de pénétration supérieur de 10µm et une résolution en profondeur de 200Å° [8]. Le dispositif expérimental est constitué d'un générateur dont le rôle est l'alimentation du tube des rayons X. L'énergie transformée en rayon X est formée de 1% de l'énergie fournie par le tube, et le reste 99% est transformé en chaleur qui est évacuée par le circuit de refroidissement.

Les rayons X résultent de l'impact des électrons émis par un filament chauffé, sur une pièce métallique, connue sous le nom de l'anticathode, après avoir été accélérés par une différence de potentiel de quelques dizaines de Kev. Si l'énergie des électrons est suffisante pour exciter les niveaux de cœur (K, L, M,...) des atomes de l'anticathode, leurs désexcitation produit l'émission de photon X. Les cibles les plus utilisées dans la production des rayons X sont en cuivre et en molybdène, émettant des énergies de 8.04 et 17.44Kev [9] ce qui correspond à des longueurs d'onde d'environ 1.54 et 0.71Å° respectivement. Les raies K α sont les raies les plus intenses et caractéristiques qui correspondent aux transitions des couches L vers les couches K. Dans le dispositif des rayons X, lorsque l'échantillon tourne d'un angle θ , le détecteur tourne à son tour d'un angle 2θ et ne collecte que les rayons diffractés par les plans cristallins (hkl) sous un angle θ vérifiant la loi de Bragg [10] :

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

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

II.3.1.1. Application aux couches minces :

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

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

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

décalage différentes et propres à chaque raie. Ceci correspond à une contraction anisotropique de la maille cristalline.

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

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

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

H: largeur à mi-hauteur du pic principale.

λ : longueur d'onde du cuivre(1.54056 Å).

Cette relation est limitée pour application aux grains de dimensions cristallines comprise entre 5 et 12µm.

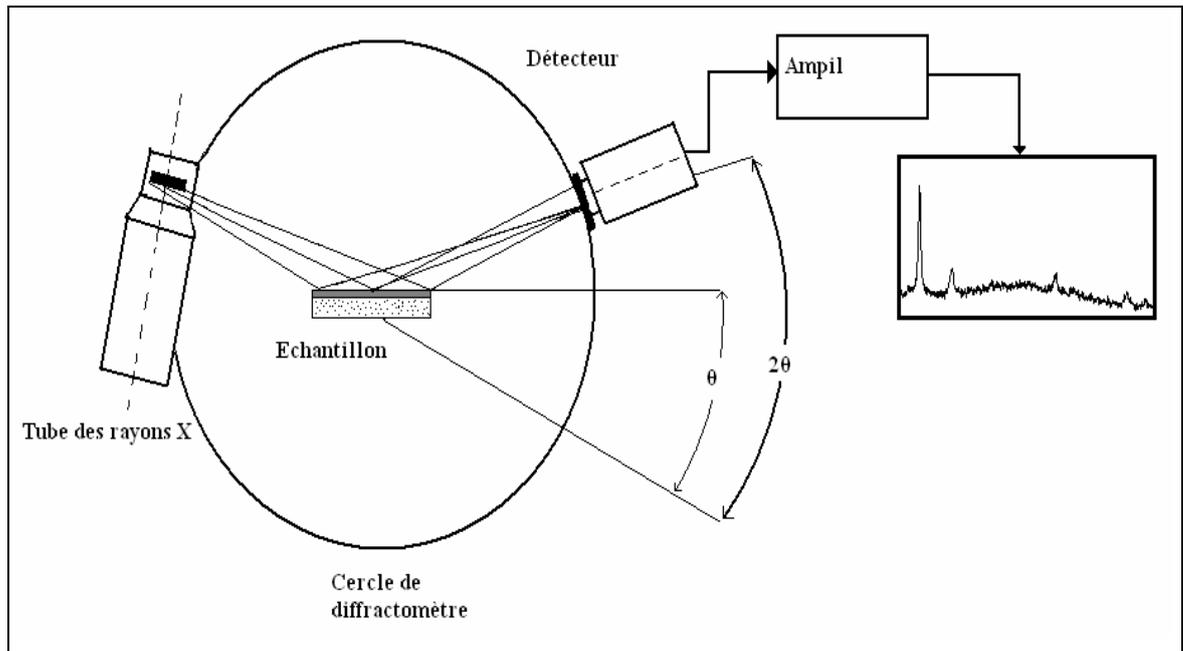


Figure II-12. Schéma typique du dispositif de la diffraction des rayons X (Bragg Brentano)

II.3.1.2. Condition d'analyse de nos échantillons par DRX

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

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

II.3.2. Microscope électronique à balayage

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

II.3.2.1.Principe :

le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par des lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident [12]. Ce faisceau qui est très fin, balaie point par point la surface de l'échantillon, et le grossissement varie généralement de 20 à 10^5 , tandis que la résolution est typiquement de 10nm et peut dans certains matériels descendre à moins de 3nm.

II.3.2.2. Dispositif expérimental :

a- la colonne: c'est un canon à filament de tungstène ou hexaborure de Lanthane (LaB_6), ce filament parcouru par un courant électrique, émet spontanément des électrons qui sont accélérés par un champ électrique leur conférant une certaine énergie. Des diaphragme et des lentilles électrostatiques ou magnétiques corrigées des aberrations d'ouverture et chromatique permettent la réduction du diamètre du faisceau et la focalisation sur l'objet [13]. Un système de balayage est constitué des bobines déflectrices qui commandent le point d'impact des électrons sur l'échantillon.

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

c- Ensemble électronique : il est constitué des dispositifs d'observation et d'enregistrement comme les tubes cathodiques à écran rémanent, des dispositifs de commande du grandissement, contraste, focalisation, correction d'astigmatisme, vitesse et le type de balayage [14].

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

pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

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

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

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

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

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

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

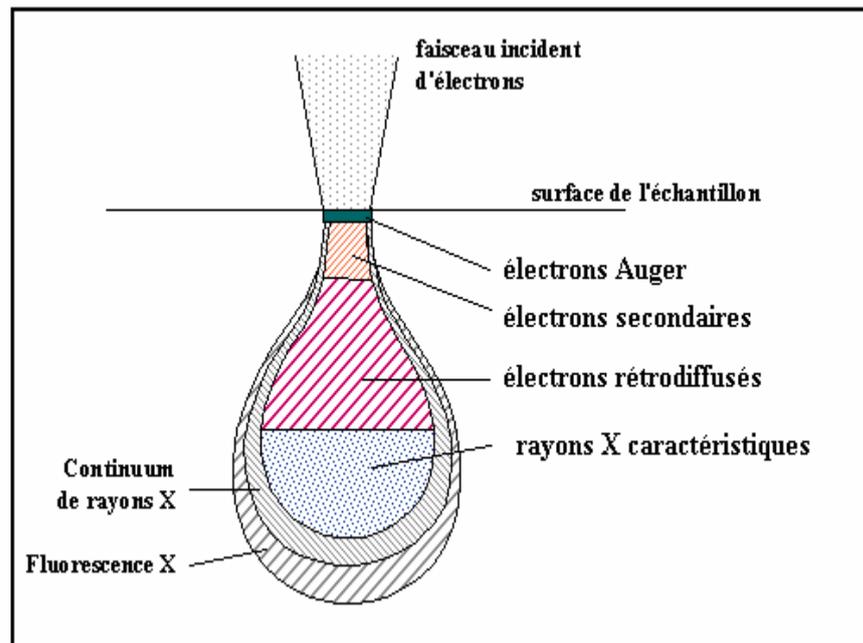


Figure II-13 : volume d'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon (poire de diffusion)

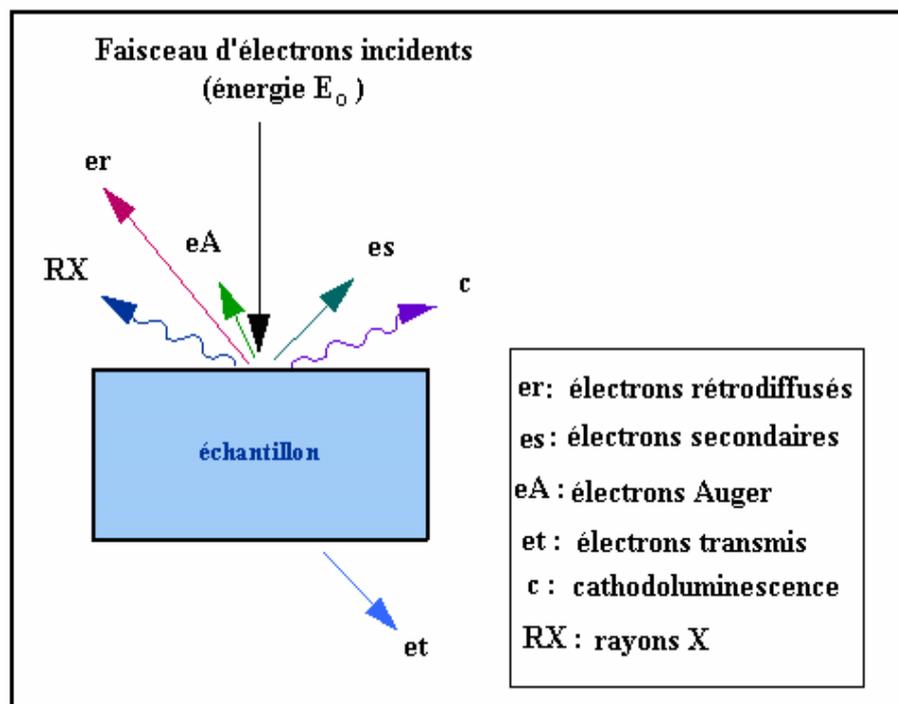


Figure II-14 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon

e- paramètre influant sur la résolution de l'image

Plusieurs paramètres intervenaient dans la résolution de l'image comme la tension d'accélération des électrons, le courant de sonde, plus il est élevé plus le diamètre du faisceau est grand et la distance de travail, c'est-à-dire la distance entre l'échantillon et la distance et la lentille objectif, et plus elle est courte plus la résolution est meilleure

II.3.2.3.contraste

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

II.3.2.4.Préparation de l'échantillon :

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

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

II.3.2.5.Microanalyse X

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

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

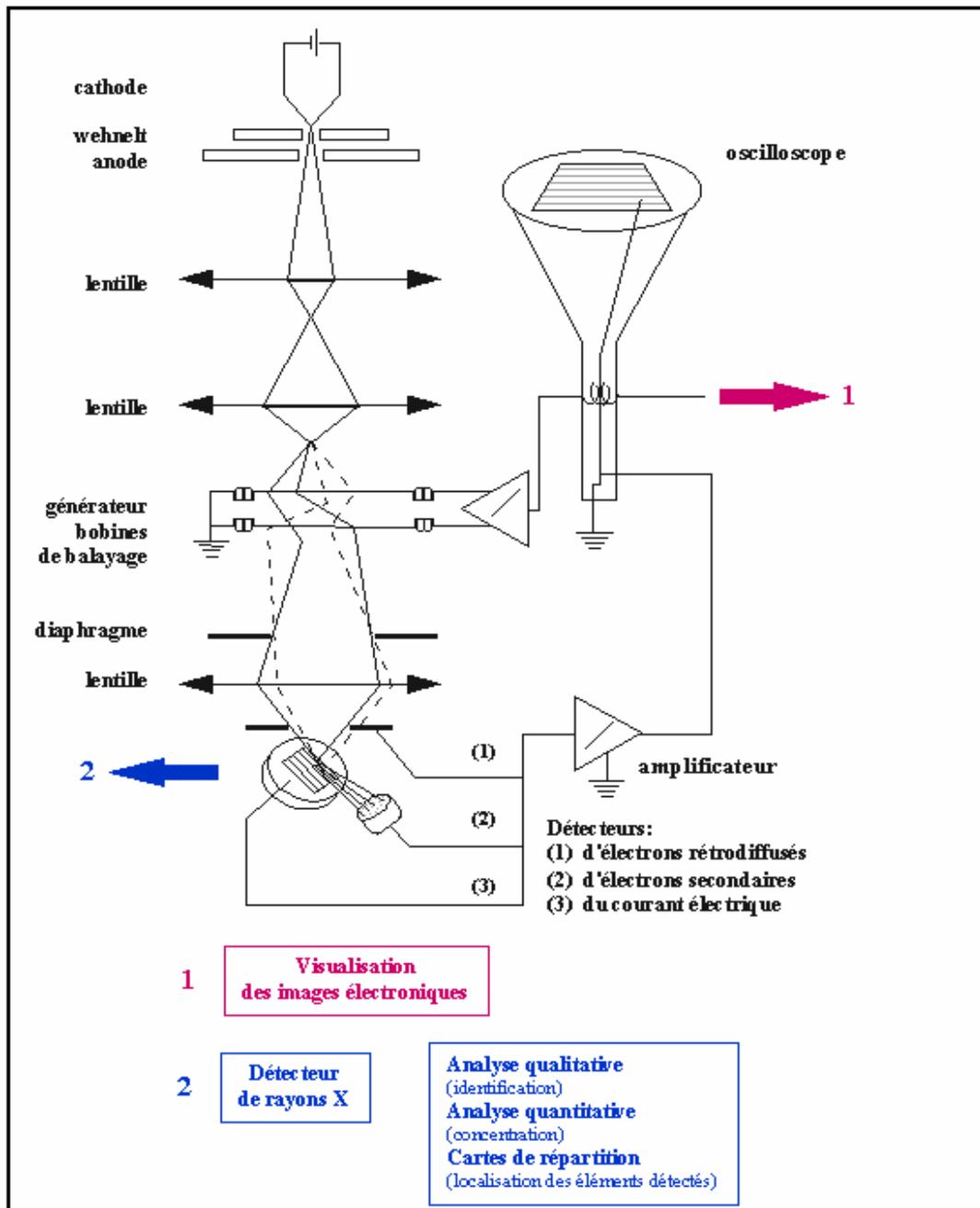


Figure II-15 : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage équipé d'un système de microanalyse de rayons X.

II.3.2.6. conditions d'analyse de nos échantillons par MEB

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

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

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

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

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

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

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

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

Où N_A est le nombre d'atomes/cm³.

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

$$\varepsilon^{A_xB_y} = x\varepsilon^A + y\varepsilon^B$$

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

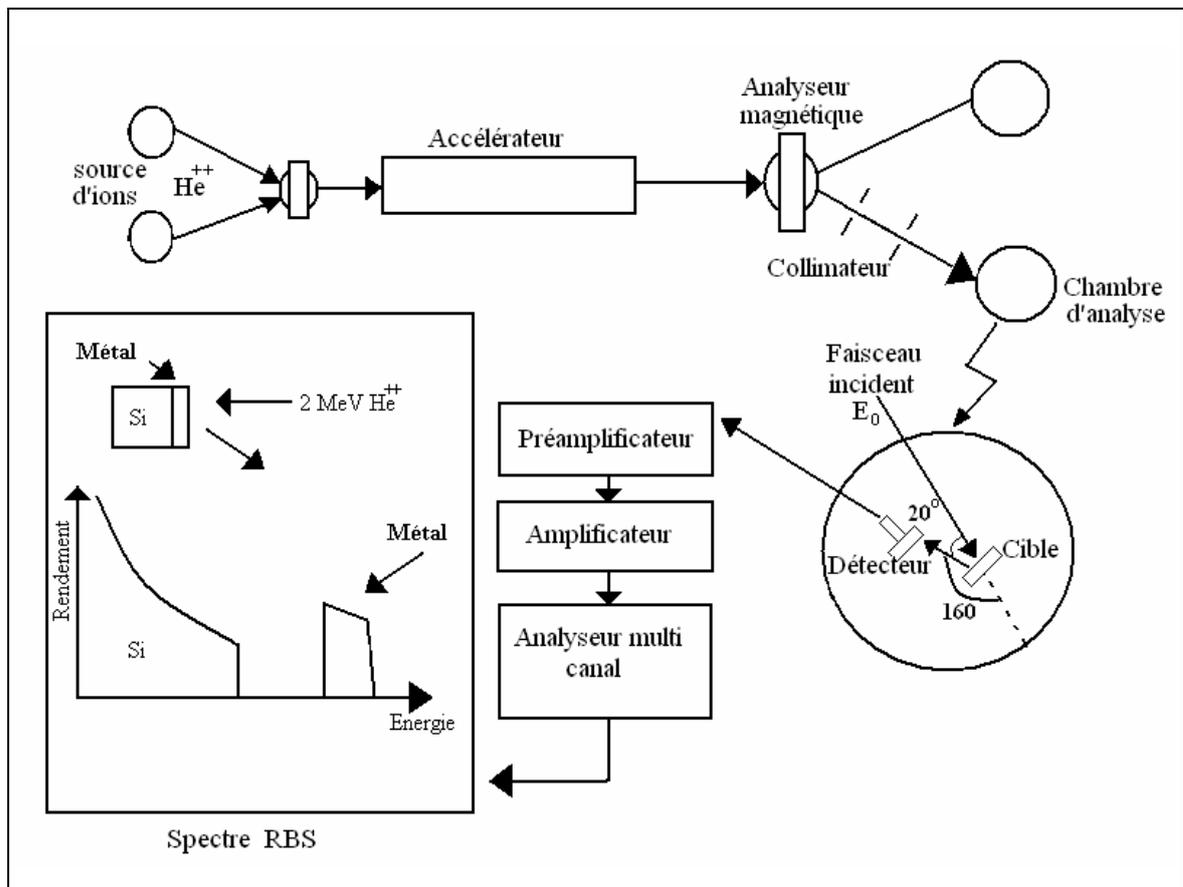


Figure.II-16. schéma typique du dispositif expérimental et appareillage utilisé.

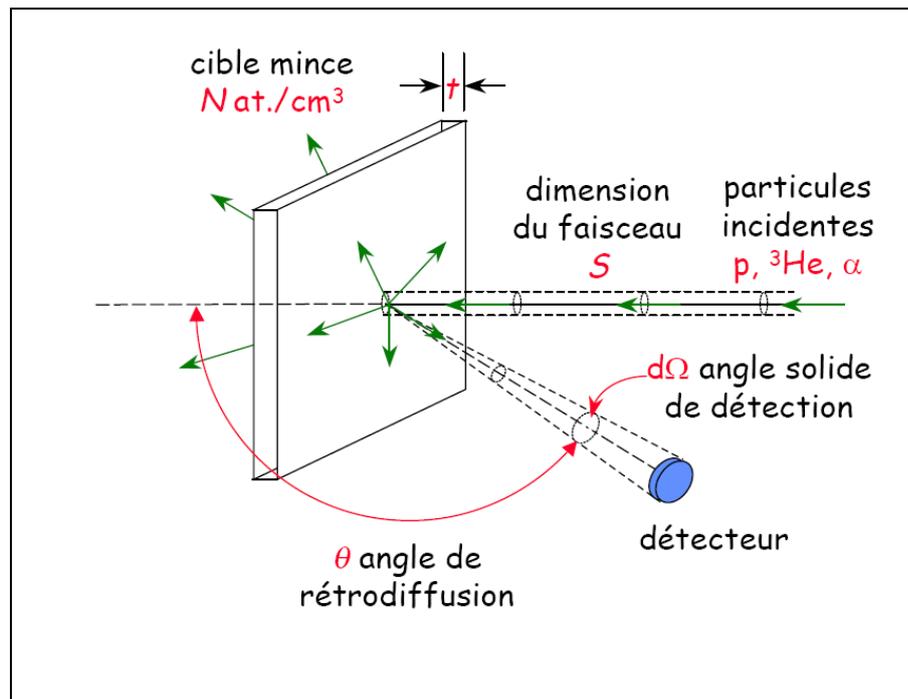


Figure.II-17. schéma typique illustre la position du faisceau incident et le détecteur

II.3.3.2. Applications de la RBS aux couches minces

II.3.3.2.1. Identification des éléments constituant une couche

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

On distingue deux résolutions :

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

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

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

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

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

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

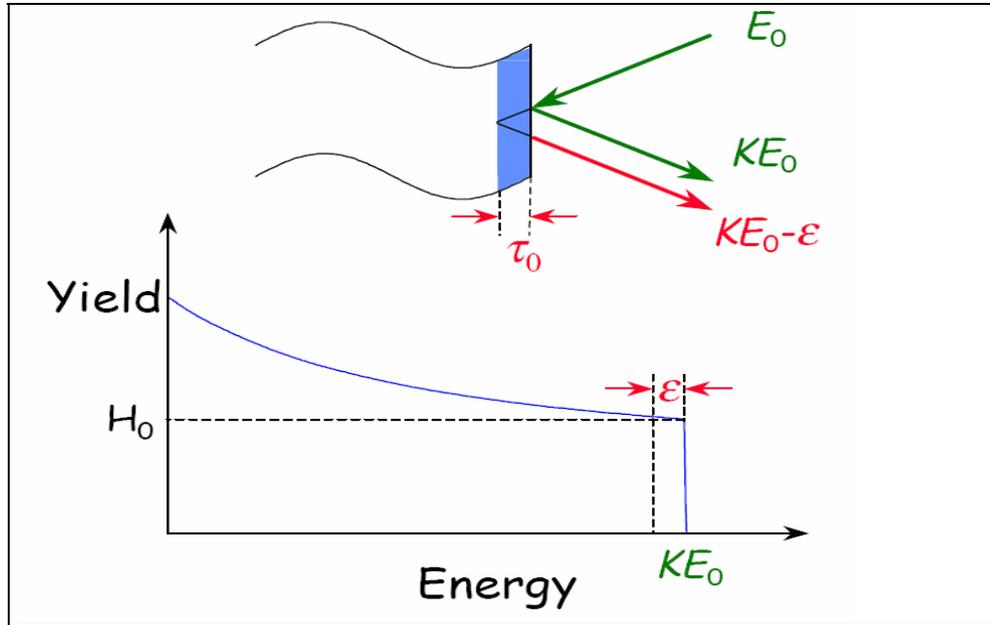


Figure II-18. Echantillon contenant un seul élément

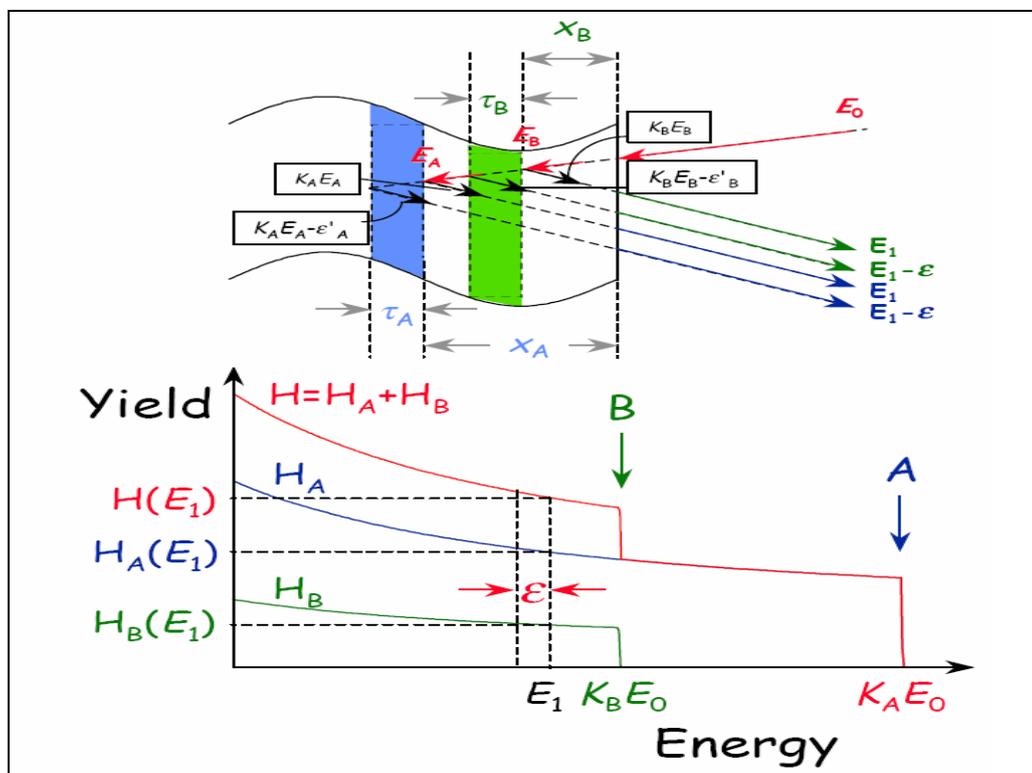


Figure II-19. Echantillon contenant deux éléments soit un échantillon contenant deux éléments A et B dans la stoechiométrie A_mB_n .

II.3.3.1.4. Avantage et informations déduites de la RBS

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

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

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

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

II.3.3.1.5. Méthodologie de simulation et interprétation des spectres RBS

L'interprétation qualitative d'un spectre simple est immédiate alors que l'analyse quantitative peut se limiter à la seule détermination des hauteurs et des largeurs des pics. Qui conduit directement à l'épaisseur et à la concentration atomique. Dans le cas de spectres RBS complexes, il est nécessaire de recourir à des codes de calcul dont le principe est d'engendrer, à partir d'une structure supposée, un spectre théorique qui est comparé au spectre expérimental. Le spectre simulé s'obtient par superposition des contributions de chaque élément dans chaque couche. La qualité de la simulation dépend principalement de l'évaluation de la perte d'énergie dans une couche et de l'interpolation finale du spectre.

II.4. Conclusion

Dans notre travail, on a utilisé des méthodes de dépôt des couches minces, avec une technique de vide, faisant intervenir une technologie de pointe en matière de vaporisation des métaux, qui nous a permis d'avoir des résultats précis, avec un faible taux d'incertitude. Les deux méthodes ainsi exploitées sont la CVD et la PVD. Ajouté à cela l'emploi de la méthode électrochimique en tant qu'outil d'électrodéposition plus performant, pour la confirmation et la certification de nos travaux. L'appareillage utilisé est le voltamaster PGP201. L'intérêt de notre travail a nécessité l'utilisation des techniques de caractérisation de haute résolution et précision tel que DRX et MEB. Les techniques utilisées dépendent du type d'information qu'on veut obtenir et de la disponibilité des instruments de mesure. La diffraction des rayons X, d'une utilité de recherche importante et s'il elle est associée à la microscopie à balayage, elle constituerait alors un puissant moyen d'investigation pour une étude microstructurale poussée. En effet, la diffraction des rayons X permet de déterminer le degré de cristallinité des matériaux (amorphe, poly cristallin, monocristallin), tout en dispensant certaines informations physiques notamment la composition des couches (les phases formées) ainsi que la taille et l'orientation des grains (mode θ – deux θ). Alors que la microscopie permet de fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un matériau solide.

II.5. Bibliographie

- [1] A. Richardt, I. Richardt « les évaporations sous vide », Edition INFINE Paris 2000.
- [2] A. Richardt, A. M Durand , « Le vide- les couches minces-les couches dures »,
- [3] J. J. Bessot, « Dépôt par pulvérisation cathodique », Technique de l'ingénieur M 1 657,1-1985.
- [4] F. Meriche , Thèse de magister , Institut de physique université de Constantine 1999. Edition INFINE Paris ,1994.
- [5] H. J. Mathieu, E. Bergman, R. Gras , « Analyse et Technologie des Surfaces >, Edition , EPFL Lausanne 1998.
- [6] D.Baner, M.Lamache, C.Colin, G.Coté : Technique de l'ingénieur ,5(1985) P2125.
- [7] R. W, T A Vanderslice , L'ultravide et ses Applications, RTC Dunod Paris 1967.
- [8] S. p. Murarka, I. V. Verner Rpnald, J. Gitmann , « Copper-fundamental mechanisms for microélectronique application », Edition 2000.
- [9] V.H Nguyen, H V Kramen Kurg and P H Woerlee.IWOM'99, Hanoi 1999
- [10] J. D. Mac, Brayer, R. M Swanson and T W Sigmon . J Electrochem Soc, "Solide state Science and Technology" 133(6) p1243, 1986.
- [11] J. P. Eberhardt , « Analyse structural et chimique des matériaux », Dunod 1999.
- [12] C. Richardt. A Evans , "Encyclopedia of Materials Characterizations", Divison of read publishing USA.
- [13] J. L. Martin. A. George , « Caractérisation Expérimentale des Matériaux II « , P.P UNIV Romandes .1998.
- [14] A. Guimier , « Métallographie et Techniques d'Analyse » .Edition PYC Livres .1998
- [15] D. Larry. P E Hanke " Handbook of Analytical Methods for Materials", page 35 Copy right 2001.
- [16] G. Terwagne, « Méthodes Nucléaires d'Analyses « , 2^{ème} licence en sciences Physique et Chimie, 2002.

Chapitre III.

Résultats Expérimentaux et Discussions

III.1. Introduction :

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

La meilleure façon d'éviter la formation et la croissance des siliciures de cuivre, est d'étudier les mécanismes diffusionnels à l'interface Cu/Si. Pour minimiser cet effet diffusionnel, l'utilisation des barrières de diffusion s'avère nécessaire : en général, on introduit un film mince de siliciures ou d'un métal peu miscible dans le silicium, pour qu'il sert de barrière de diffusion entre les deux espèces.

L'antimoine peut former une barrière appropriée car il peut pénétrer à travers le silicium sans réagir avec lui et présente une basse résistivité électrique, aussi il est considéré comme étant parmi les meilleurs dopants du silicium [5].

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats de l'étude de la diffusion du cuivre dans le silicium par diffraction des rayons X, en premier lieu pour des couches minces déposées par voie électrochimique sur des substrats de silicium Si (100), Si (110) et Si (111), ensuite, la réaction à l'état solide entre des films minces de cuivre déposés sous vide par la méthode PVD sur des substrats de silicium Si (100), Si (110) et Si (111). Finalement nous présenterons une étude sur la diffusion de Cu en présence d'une couche d'antimoine dans le système Sb/Cu/Si(111) par les techniques DRX, MEB et RBS. Notre étude se fera aux températures de 200°C et 400°C .

Mais avant cela, nous présenterons

- pour les couches minces déposées par PVD, une étude des paramètres d'évaporation pour l'évaporation de chaque matériaux.
- Pour les couches minces de cuivre déposées par voie électrochimique, nous présenterons une étude menée par la voltamétrie cyclique ainsi que l'analyse des courbes chronoampérométriques (courbe courant-temps).

III-2 Dépôt par PVD : Etude des paramètres d'évaporation de Cu et Sb

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

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

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

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

III.2. 1.1 *Evaporation de Sb :*

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

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

I (A)	P (mbar 10^{-6})
50	0.81

60	0.88
70	1.22
80	1.52
85	1.80
87	1.94
90	2.3
92	2.6

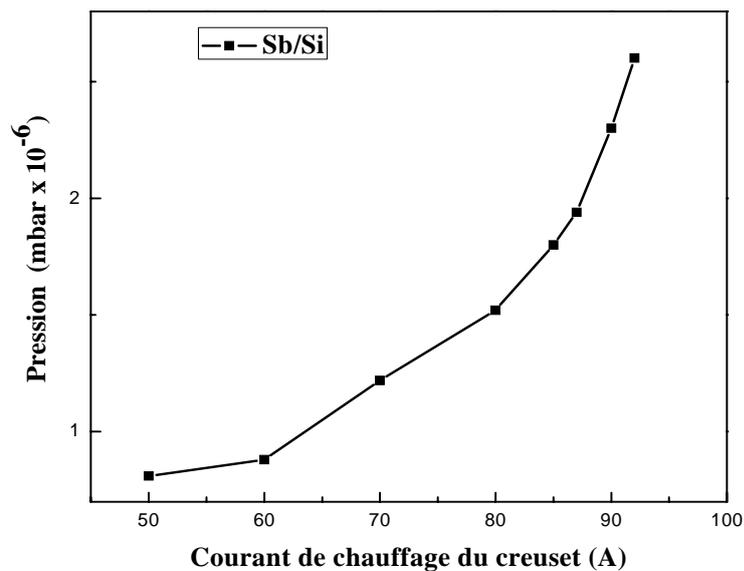


Figure III.1 : Variation de la pression en fonction du courant de chauffage lors de l'évaporation de l'antimoine sur le Silicium (Sb/Si) avec une vitesse de dépôt de 1 Å /s.

A partir du tableau III-1, nous avons tracé la figure III-1, qui représente la variation de la pression dans l'enceinte d'évaporation en fonction du courant de chauffage du creuset contenant l'antimoine, nous remarquons que la pression dans l'enceinte varie faiblement dans la plage de courant 50 à 65 A. Durant le pallier de chauffage de 65 à 85A, la pente de la courbe P (I) augmente rapidement, due à un fort dégazage. La vitesse de dépôt atteint 0.1 Å/s à partir de 85A, considérée comme étant le début d'évaporation du métal. Pour des valeurs

plus grandes de courant, cette vitesse devient incontrôlable à cause de la sublimation de l'antimoine dans la plage du courant 87 à 92 A, où elle atteint une valeur de 1 Å /s environ.

III.2. 1.2 Evaporation de Cu :

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

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

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

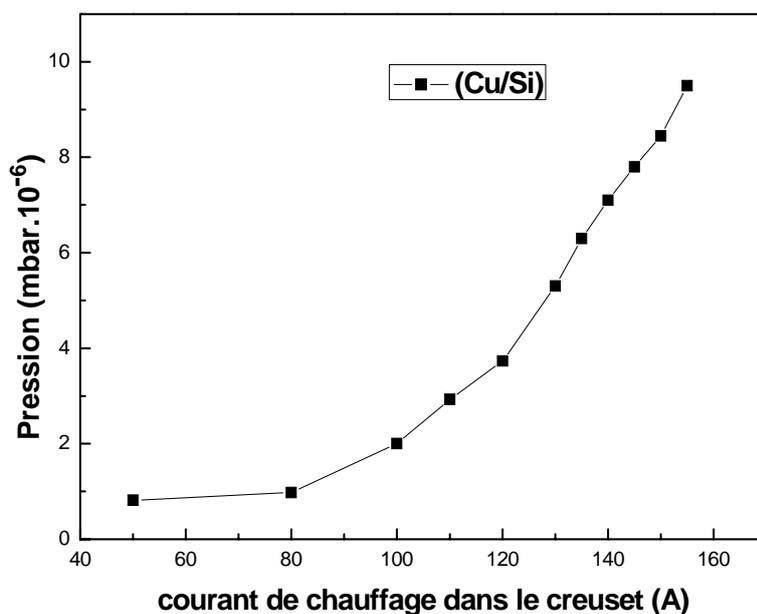


Figure III.2 : Variation de la pression en fonction du courant de chauffage lors de l'évaporation du système (Cu/Si) avec une vitesse de dépôt de 1 Å /s.

La figure III.2, tracée à partir des valeurs présentées dans le tableau III-2, représente la variation de la pression dans l'enceinte d'évaporation en fonction du courant de chauffage. Après avoir augmenté le courant de chauffage graduellement jusqu' à 50 A, on remarque que la pression varie très peu. Durant le pallier de chauffage de 50 à 80 A, la pente de la courbe est encore très faible. A partir de 100A, où la pression vaut seulement 2.10^{-6} mbar, la pente de la courbe P(I) devient très importante, alors que l'évaporation du cuivre n'a pas encore commencé, c'est-à-dire la vitesse de dépôt est encore égale à zéro: L'augmentation de la pression ici ne peut donc être due qu'à un fort dégazage. Le début de l'évaporation est atteint lorsque le courant est de 140A (la vitesse de dépôt est de 0.1 Å /s : début de l'évaporation).

III.3. Dépôt de Cu sur Si par voie électrochimique : voltamétrie cyclique

L'étude électrochimique, nous permet de faire d'une part, une comparaison sur l'état de surface des dépôts relative à celle réalisée dans la partie physique, et d'autres part de connaître les conditions (I-V : courant-tension) du dépôt du cuivre sur silicium. Cette partie sera consacrée à une analyse voltampérométrique et chronoampérométrique.

III.3.1 Electrodeposition de Cuivre sur une électrode de silicium Si (100)

III.3.1.1. Voltamétrie cyclique

Les résultats de l'analyse voltampérométrique de nos échantillons, sont représentés sur des voltammogrammes qui désignent l'évolution de l'intensité du courant i en fonction du potentiel E appliqué. Les courbes s'y référant permettent de déterminer les gammes de potentiel et d'intensité de courant pour lesquelles l'électrodeposition est envisageable. Tous les potentiels sont référencés par rapport à l'électrode au calomel saturée (ECS). La figure III-3, représente le voltammogramme lors de l'électrodeposition de Cuivre sur une électrode n-Si (100) dans une solution de 0.013 M CuSO_4 en ajoutant 0.5 M Na_2SO_4 .

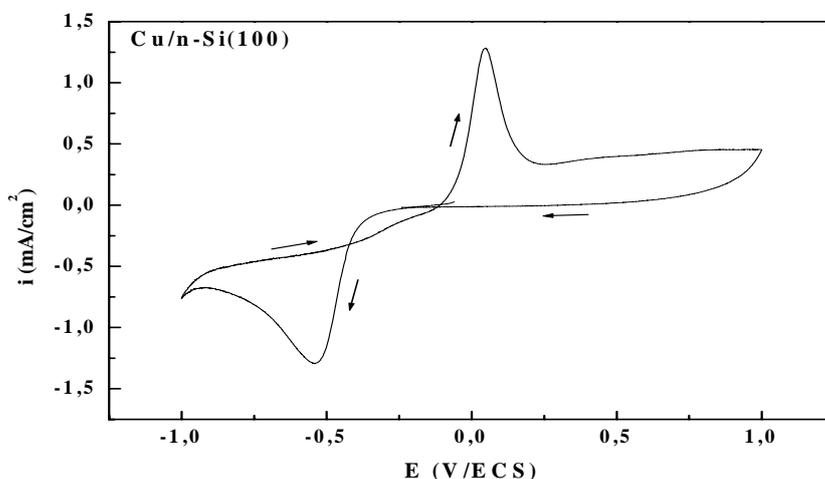


Figure III.3 : Voltammogramme cyclique pour le dépôt de Cuivre sur une électrode n-Si(100) dans une solution contenant 0.013 M CuSO_4 + 0.5 M Na_2SO_4 $v = 100$ mV/s.

Dans la figure III.3, il s'agit d'un voltammogramme qui a été réalisé dans un domaine de potentiel variant entre -1V/ESC à +1 V/ESC avec une vitesse de balayage de 100 mV/s. Nous remarquons, que le potentiel à circuit ouvert (PCO) est de -0.20V. Le potentiel de dépôt du Cuivre est de -0.53V qui correspond au potentiel d'équilibre du couple redox Cu^{2+}/Cu . Ceci est en concordance avec la nucléation, suivie par la diffusion limite. Dans le pic retour nous remarquons l'absence de courant important (vers 0.15V) qui reflète, que le dépôt du cuivre sur le n-Si est irréversible. Ce résultat prouve la formation de la jonction Schottky entre le cuivre et le silicium. Ce croisement caractérise un processus de nucléation et de croissance cristalline [1].

III.3.1.2. Effet de la vitesse de balayage

La figure III.4 représente les voltammogrammes cycliques pour l'électrodéposition de cuivre sur l'électrode n-Si (100) pour des différentes vitesses de balayage: 5, 10, 20, 50 et 100 mV/s. On remarque une proportionnalité entre les pics qui correspond au même régime d'électrodéposition initiale. Lors du balayage aller, le courant cathodique est nettement en augmentation d'une manière importante, reflétant l'apport continu des ions Cu^{2+} au niveau de la cathode, jusqu'à saturation. Pour le balayage retour, il ya une évidence de diminution de courant due à la diminution de la quantité de matière oxydée.

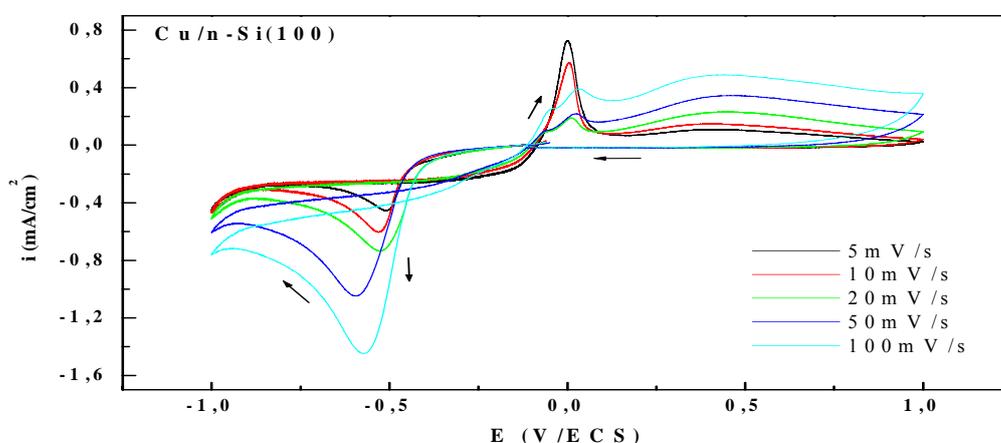


Figure III.4 : Voltammogrammes cycliques pour le dépôt de Cuivre sur n-Si(100) dans une solution de 0.013 M CuSO_4 , + 0.5 M Na_2SO_4 à différentes vitesses de balayage : (1) 5 ; (2) 10 ; (3) 20 ; (4) 50 et (5) 100 mV/s.

III.3.1. 3 Variation de $i=f(V^{1/2})$

L'évolution de l'intensité du courant cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage est représentée sur la figure III.5. Pour cette figure, nous notons la corrélation linéaire entre la densité du courant du pic cathodique et les vitesses de balayage qui montre que le système est contrôlé par le processus de diffusion. Dans l'électrodéposition du cuivre, l'étape du transfert de charge est importante et la nucléation est contrôlée par le transfert de masse des ions cuivre vers les centres de nucléation.

Signalons que la cinétique de la réaction de dépôt se déroule généralement simultanément avec le dégagement d'hydrogène, du à la solution aqueuse utilisé dans nos expériences ; ce qui crée des difficultés d'analyse qui n'influent pas d'une manière importante sur les résultats.

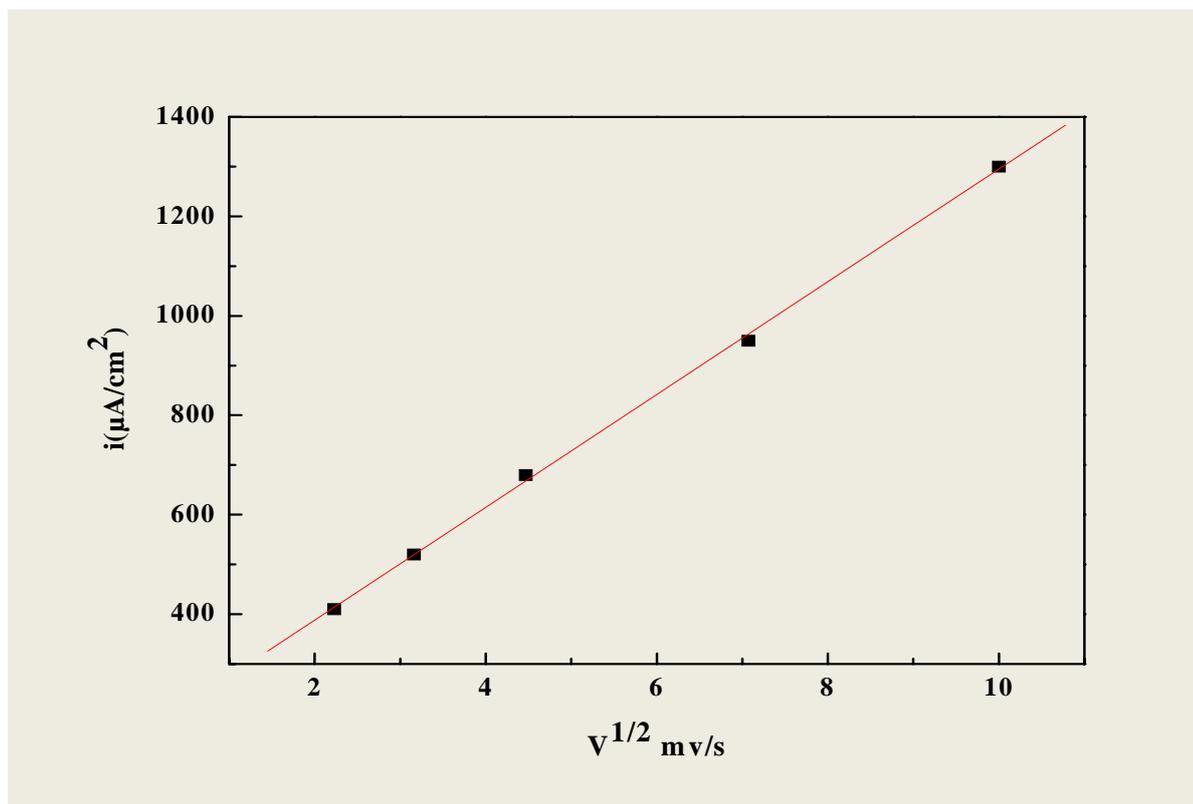


Figure III.5 : Variation de l'intensité du courant cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$) pour n-Si(100) .

III.3.1.4. Chronoampérométrie

Afin de confirmer le processus de diffusion limite et de la nucléation, nous avons procédé à l'étude chronoampérométrique de nos échantillons. La figure 4 représente les courbes de variation de courant temps pour l'électrodéposition du cuivre sur l'électrode n-Si (100) respectivement, à différents valeurs des potentiels: -0.4, -0.43, -0.45, -0.48, -0.50, -0.53, -0.55 V/ESC. Ces courbes I-t montrent une dépendance normale avec la surtension, où une augmentation de la densité du courant avec la surtension a été observée, suivie d'une diminution du t_{max} et qui caractérisent bien le processus de nucléation et de croissance tridimensionnelle.

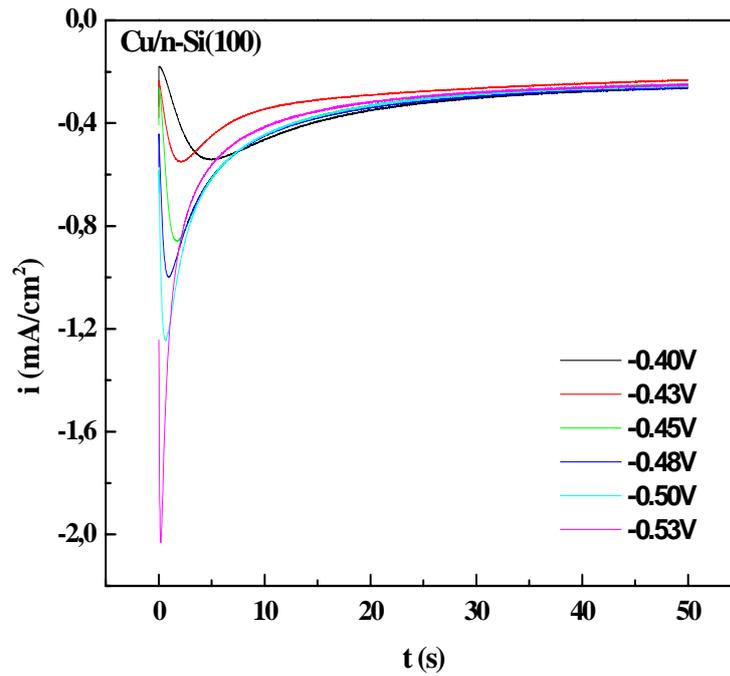


Figure III.6 : Variation du courant en fonction du temps pour le substrat n-Si(100.)

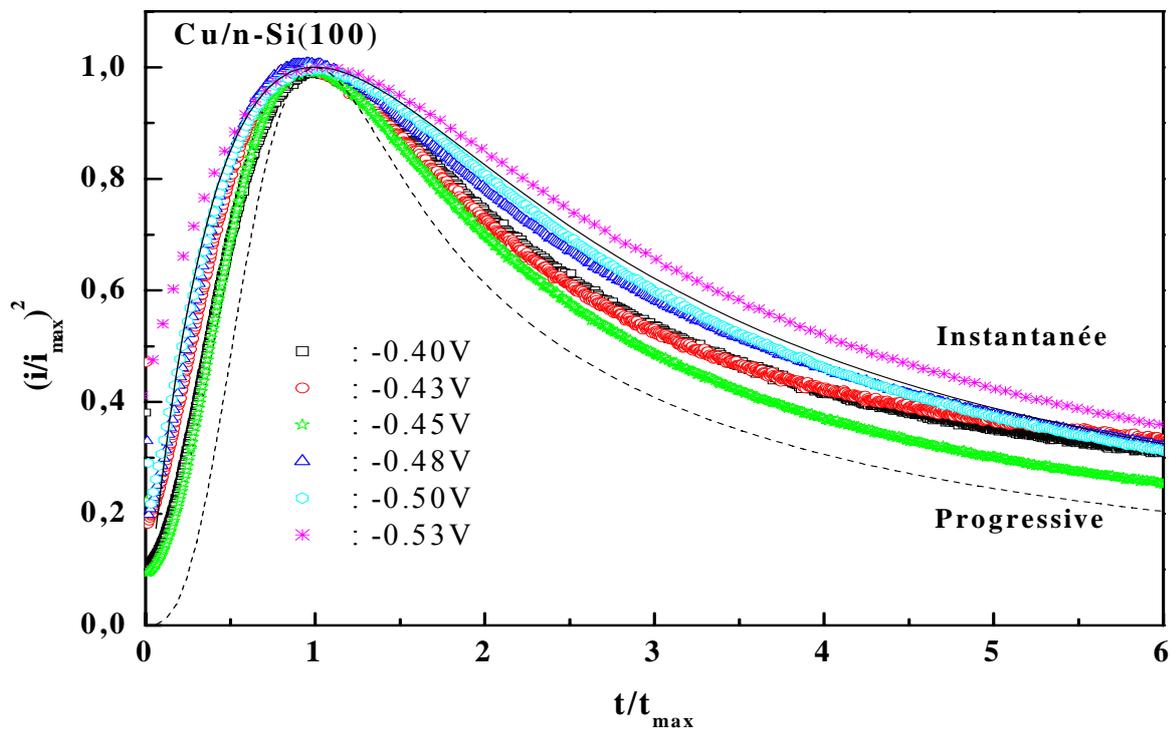


Figure III.7 : Courbe de nucléation lors de la déposition du Cu/ n-Si (100) à différents potentiels

Sur la Figure III.6, nous avons représenté l'évolution des courants en fonction du temps, dans le but de connaître le type de nucléation. Sur cette figure, nous présentons les

courbes théoriques de la nucléation progressive (lignes discontinues) et ceux de la progression instantanée avec diffusion limitée. Nous remarquons que le processus de nucléation instantanée existe pour tous les potentiels.

III.3.2 Cas du Si (111)

III.3.2.1 Voltamétrie cyclique

Les résultats de l'analyse voltampérométrique de nos échantillons relatives au Si(111), sont représentés sur des voltammogrammes, Figure III.8. Les courbes s'y référant permettent de déterminer les gammes de potentiel et d'intensité de courant pour lesquelles l'électrodéposition est envisageable. Tous les potentiels sont référencés par rapport à l'électrode au calomel saturée (ECS). La figure 06 ; représente le voltammogramme lors de l'électrodéposition de Cuivre sur une électrode n-Si(111) dans une solution de 0.013 M CuSO_4 en ajoutant 0.5 M Na_2SO_4 .

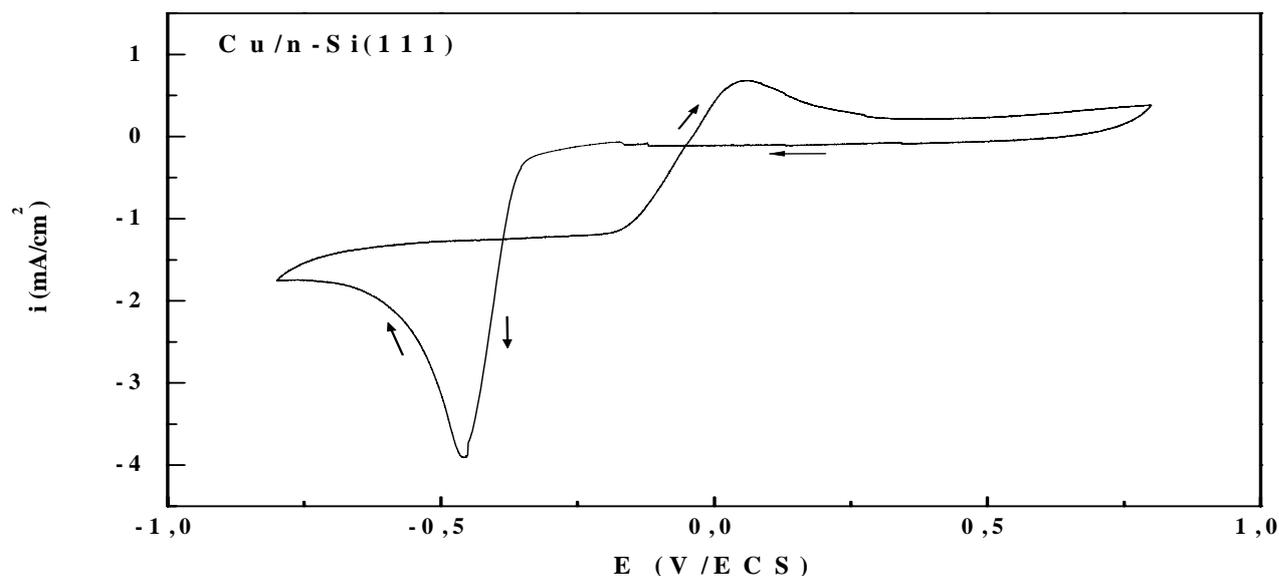


Figure III.8: Voltammogramme cyclique pour le dépôt de Cuivre sur une électrode n-Si(111) dans une solution contenant 0.013 M CuSO_4 + 0.5 M Na_2SO_4 $v = 100$ mV/s.

Dans la figure III.8, il s'agit d'un voltammogramme qui a été réalisé dans un domaine de potentiel variant entre -1V/ESC à +1 V/ESC avec une vitesse de balayage de 100 mV/s. Nous remarquons, que le potentiel à circuit ouvert (PCO) est de -0.15V. Le potentiel de déposition du Cuivre est de -0.45V qui est un peu écarté du potentiel d'équilibre du couple redox Cu^{2+}/Cu . Ceci est en concordance avec la nucléation, suivie par la diffusion limite. Dans le pic retour nous remarquons l'absence de courant important (vers 0.10V) qui reflète, que le dépôt du cuivre sur le n-Si est irréversible. Ce résultat prouve la formation de la jonction Schottky entre le cuivre et le silicium. Ce croisement caractérise un processus de nucléation et de croissance cristalline.

III.3.2.1 Effet de la vitesse de balayage

La figure III.9 représente les voltammogrammes cycliques pour l'électrodéposition de cuivre sur l'électrode n-Si (111) pour des différentes vitesses de balayage: 5, 10, 20, 50 et 100 mV/s. On remarque une proportionnalité entre les pics qui correspond au même régime d'électrodéposition initiale, avec un écart important entre le premier et le dernier voltammogramme, ce qui est tout à fait différent pour le cas Si (100). Lors du balayage aller, le courant cathodique est nettement en augmentation d'une manière importante, reflétant l'apport continu des ions Cu^{2+} au niveau de la cathode, jusqu'à saturation.

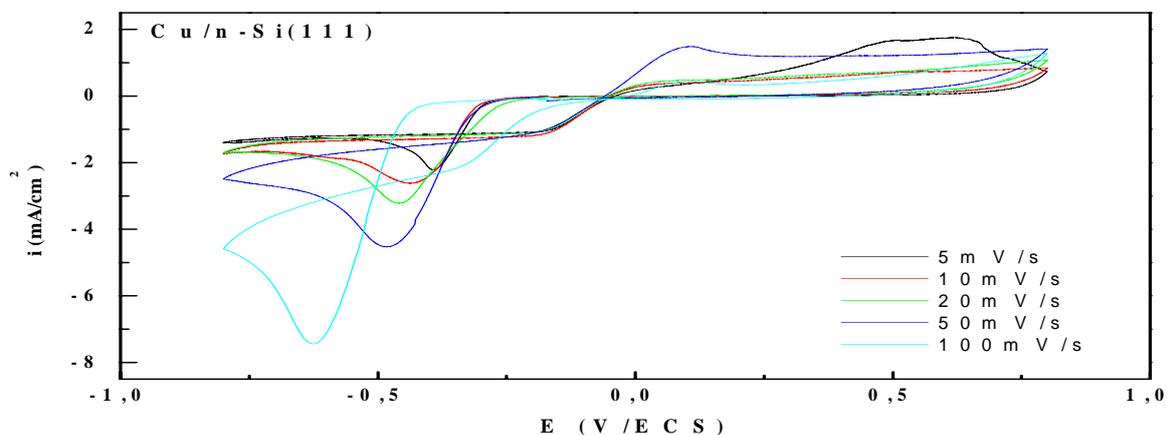


Figure III.9 : Voltammogrammes cycliques pour le dépôt de Cuivre sur n-Si(111) dans une solution de 0.013 M CuSO_4 + 0.5 M Na_2SO_4 à différentes vitesses de balayage : (1) 5 ; (2) 10 ; (3) 20 ; (4) 50 et (5) 100 mV/s.

III.3.2.2 Variation de $i=f(v^{1/2})$

L'évolution de l'intensité du courant cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage est représentée sur la figure III.10. Pour cette figure, nous notons la corrélation linéaire entre la densité du courant du pic cathodique et les vitesses de balayage qui est elle aussi plus importante que celle du Si (100) ; Ceci montre que le processus de diffusion est très limité. Dans l'électrodéposition du cuivre, la nucléation est contrôlée par le transfert de masse des ions cuivre vers les centres de nucléation.

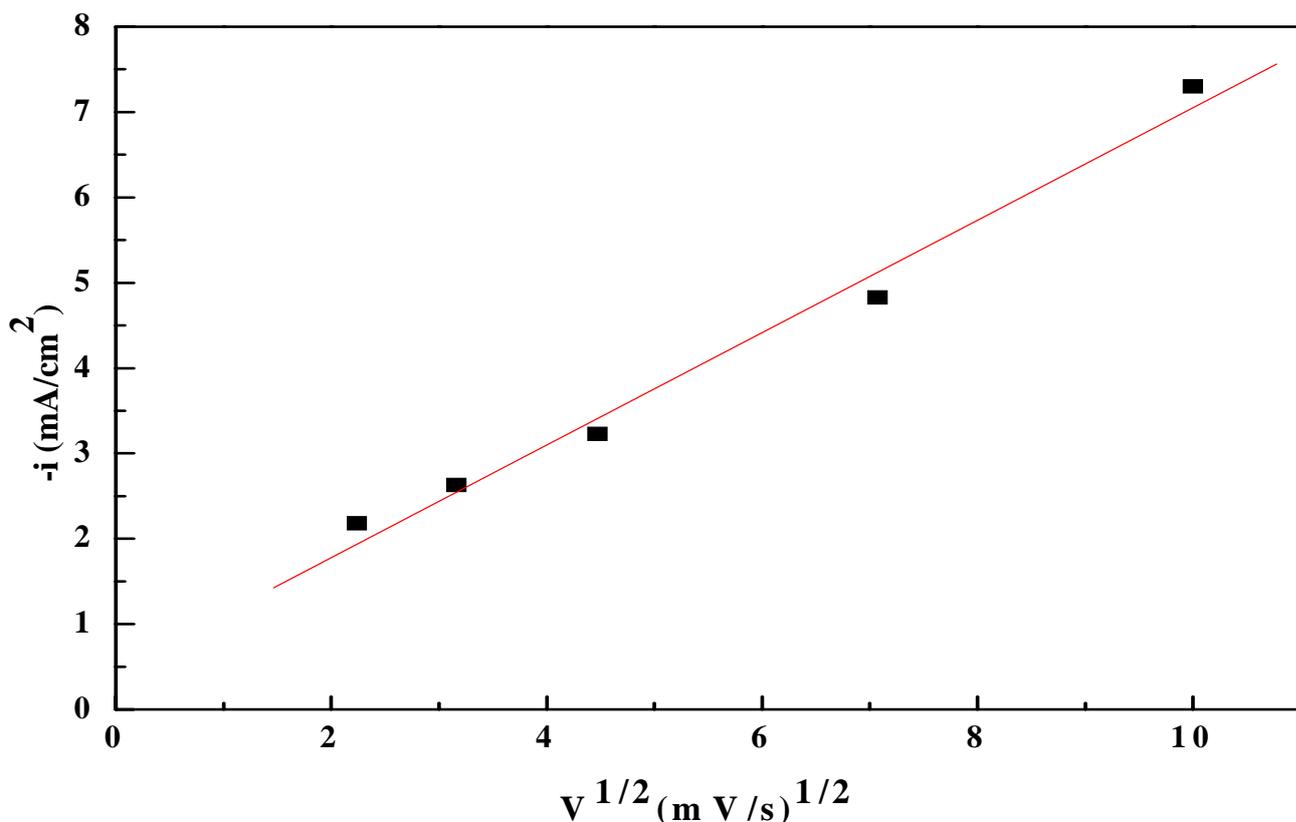


Figure III.10: Variation de l'intensité du courant cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$) pour n-Si(111) .

III.3.2.3 Chronoampérométrie

Les figure III.11 et III.12 représentent les courbes de variation de courant temps pour l'électrodéposition du cuivre sur l'électrode n-Si (111) respectivement, à différents valeurs des potentiels: -0.4, -0.43, -0.45, -0.48, -0.50, -0.53, -0.55 V/ESC. Ces courbes I-t montrent une dépendance normale avec la surtension, où une augmentation de la densité du courant avec la surtension a été observée, suivie d'une diminution du t_{ma} et qui caractérisent bien le

processus de nucléation et de croissance tridimensionnelle. Notons que pour des durées plus longues,

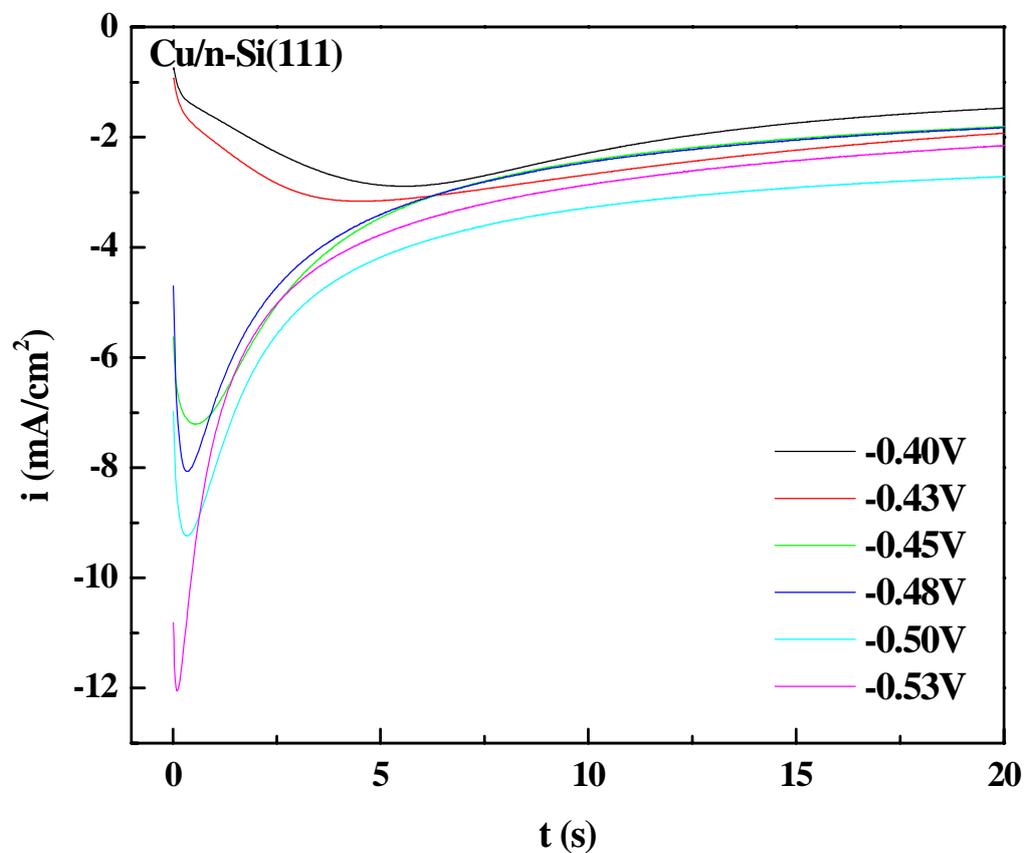


Figure III.11 : Variation du courant en fonction du temps pour le substrat n-Si(111.)

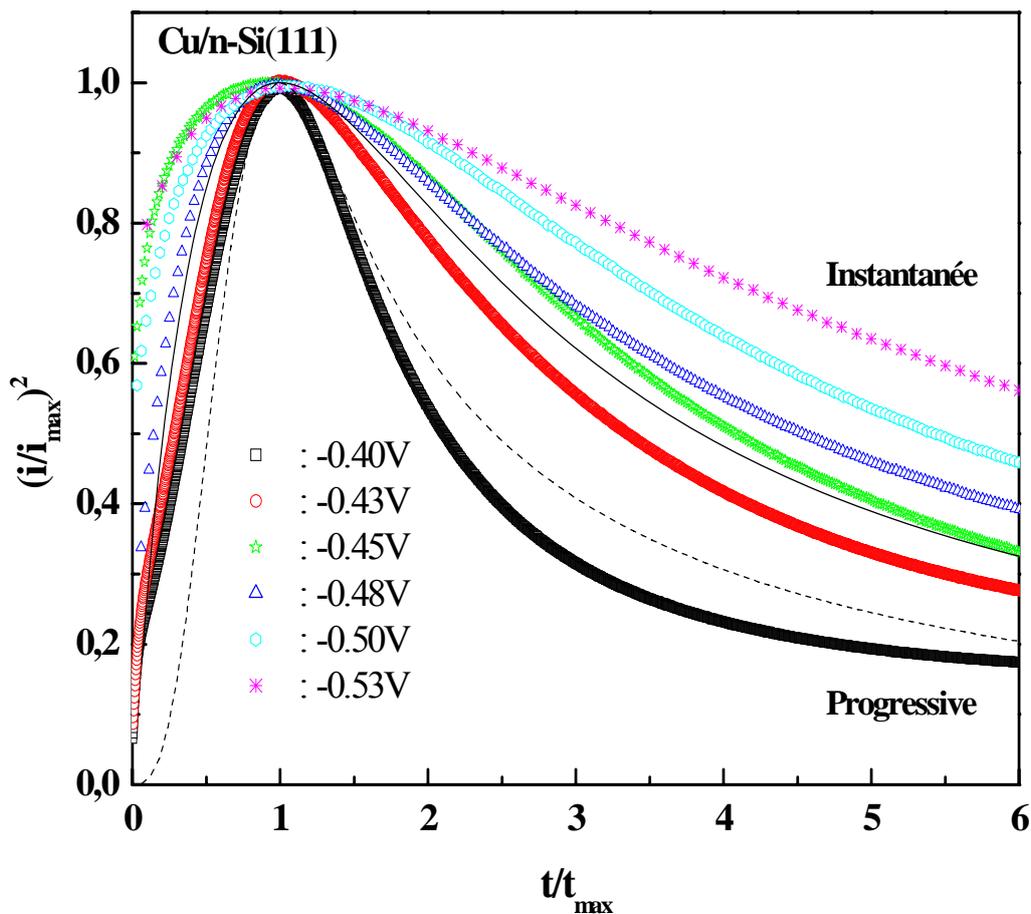


Figure III.12: Courbe de nucléation lors de la déposition du Cu/ n-Si (111) à différents potentiels

Selon la figure III.12, on représente l'évolution des courants en fonction du temps, dans le but de connaître le type de nucléation. Sur cette figure, nous présentons les courbes théoriques de la nucléation progressive (lignes discontinues) et ceux de la progression instantanée avec diffusion limite. Nous remarquons que le processus de nucléation instantanée existe pour tous les potentiels.

III.3. 3. Discussion et Conclusion

L'utilisation des techniques électrochimiques pour l'étude des phénomènes de transfert de charge ayant lieu pendant le procédé d'électrodéposition est particulièrement intéressante pour expliquer les mécanismes mis en jeu aux électrodes. La voltampérométrie cyclique nous a permis d'apprécier la qualité morphologique du Si(111) par rapport à celle du Si(100). Nous

avons montré également en appliquant un modèle de nucléation-croissance limité par la diffusion que , à $E = -0.45$ V, les couches déposées croissent suivant un mode de nucléation instantanée.

Concernant les deux échantillons Si(111) et Si (100) on peut conclure que :

1- Il y a une proportionnalité entre les pics, pour les deux substrats ce qui correspond au même régime d'électrodéposition initial. Néanmoins, il existe un écart important entre le premier et le dernier voltammogramme, pour le Si(111) ; ce qui est tout à fait différent pour le cas Si (100) où les pics sont très proches l'un de l'autre. Ceci traduit, que lors du balayage aller, le courant cathodique est nettement en augmentation d'une manière importante (Si(111)), reflétant l'apport continu des ions Cu^{2+} au niveau de la cathode, jusqu'à saturation. , alors que ce n'est pas le cas pour le Si(100) où l'apport des ions Cu^{2+} est faible .

2- Une corrélation linéaire entre la densité du courant du pic cathodique et les vitesses de balayage est observée pour les deux types de substrats ; cependant elle est plus importante pour Si(111) , que celle du Si (100) ; Ceci montre que le processus de diffusion est très limité, et que dans l'électrodéposition du cuivre, la nucléation est contrôlée par le transfert de masse des ions cuivre vers les centres de nucléation.

III.4. Etude par la diffraction des Rayons X

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

Dans ce qui suit, nous présentons une étude faite par la diffraction des rayons X des systèmes Cu/Si(100), Cu/Si(110) et Cu/Si(111), non recuits et recuits à 200°C et à 400°C, (figures III.13, III.14, III.15, III.16 , III.17, III.18). Ces spectres ont été traités avec le logiciel des fiches ASTM. Les enregistrements radiocristallographiques ont été effectués à l'aide d'un diffractomètre de marque Philips (Bruker D8 Advance). La tension d'accélération et le courant dans le filament du tube à rayon X ont été choisis égaux à 40 KV et 40mA respectivement. Un filtre en nickel est utilisé afin de diminuer la raie monochromatique caractéristique $CuK\alpha$, et l'enregistrement du détecteur $\theta-2\theta$ s'effectue entre 20° à 90°. L'analyse des échantillons par la diffraction des rayons X nous informe sur la cinétique de la croissance des phases formées à l'interface Cu/Si.

III.4.1 Etude du système Cu/Si formé par électrodéposition:

- **Système Cu /Si (100)**

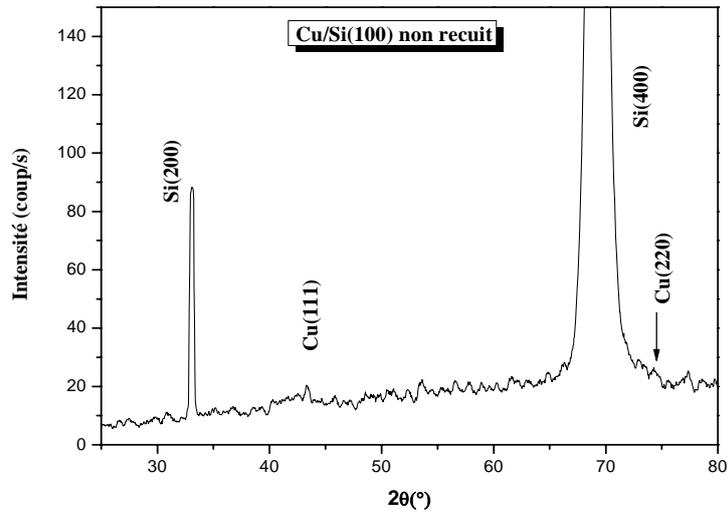


Figure III.13 (a) : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu /Si (100) non recuit

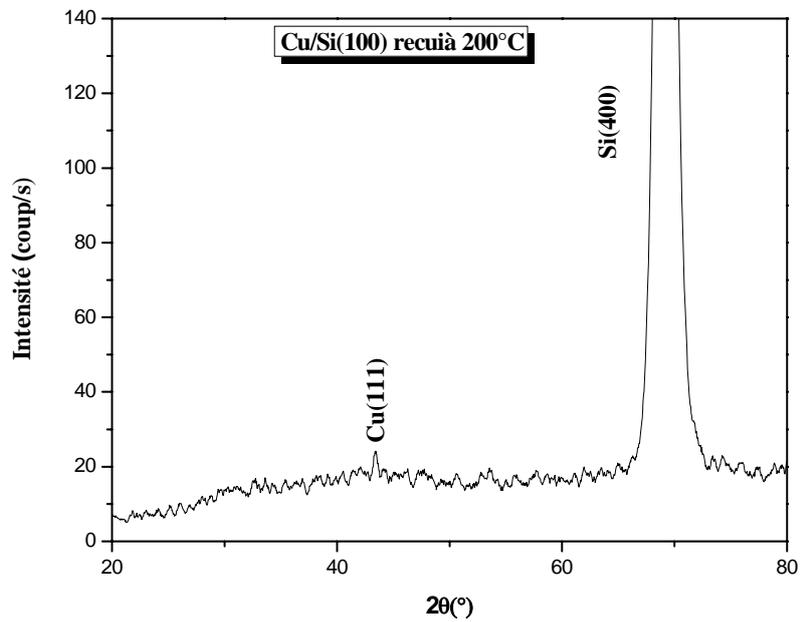


Figure III.13 (b) : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu/Si (100) recuit à 200°C.

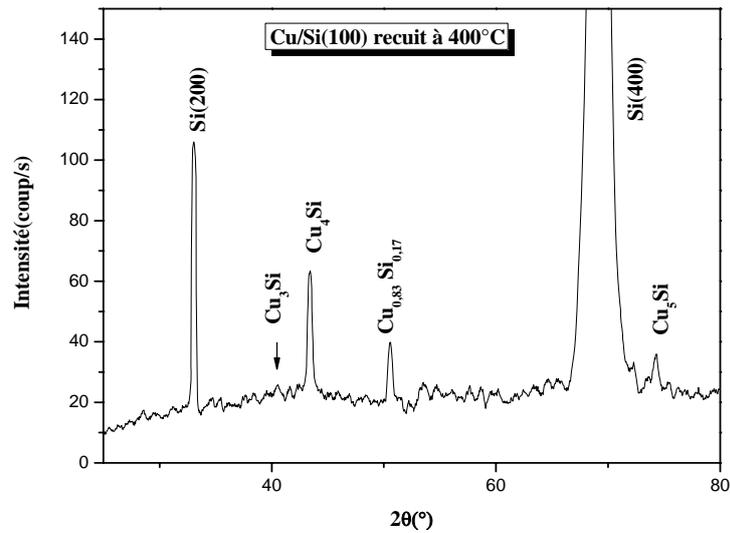


Figure III.13 (c) : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu /Si (100) recuit à 400°C

Sur les figures III.13 (a), (b) et (c), nous avons représentés les spectres DRX de l'échantillon Cu/Si(100) formé par électrodéposition, non recuit, recuit à 200°C et recuit à 400°C respectivement. Pour l'échantillon non recuit, (Fig.III.13.a), on note l'existence du pic Cu(111) et du pic Cu (220) et des pics de silicium Si(400) et Si(200), ce qui reflète l'absence des phases binaires entre le Cu et le Si. Pour l'échantillon traité à 200°C, (Fig.III.13.b), on remarque l'apparition seulement d'un pic qui correspond au cuivre Cu (111), ceci explique que l'opération du recuit à cette température est insuffisante pour former des phases binaires. Cependant pour l'échantillon préparé à 400°C (Fig.III.13.c), on remarque l'apparition des phases binaires entre le Cu et le Si , qui sont : Cu_3Si , Cu_4Si , Cu_5Si et la phase $\text{Cu}_{0.83}\text{Si}_{0.17}$. Ces phases sont identiques à celles qui se trouvent dans le diagramme de phase Cu-Si. On signale aussi l'existence des pics correspondant aux signaux du substrat, Si(400) et Si(200).

- **Système Cu/Si (110)**

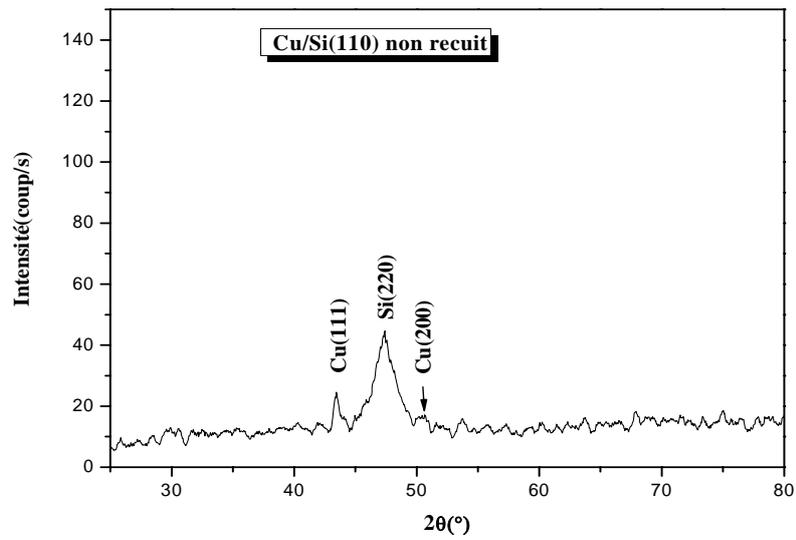


Figure III.14(a) : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu /Si (110) non recuit

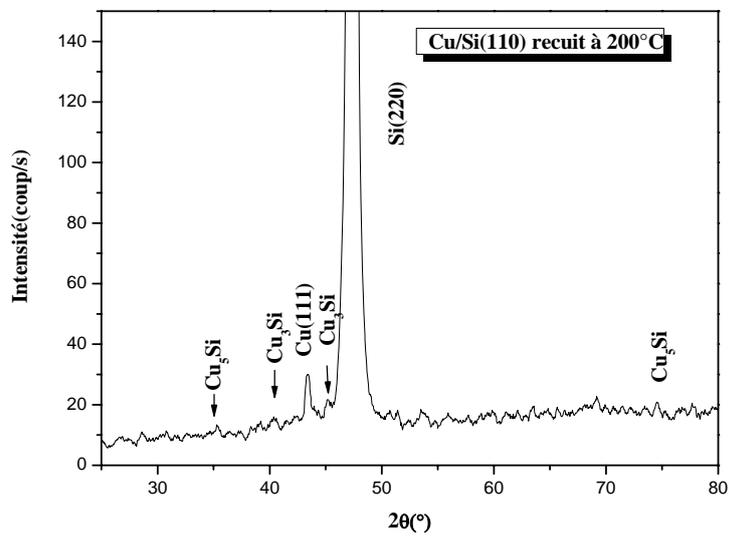


Figure III.14 (b) : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu /Si (110) recuit à 200°C.

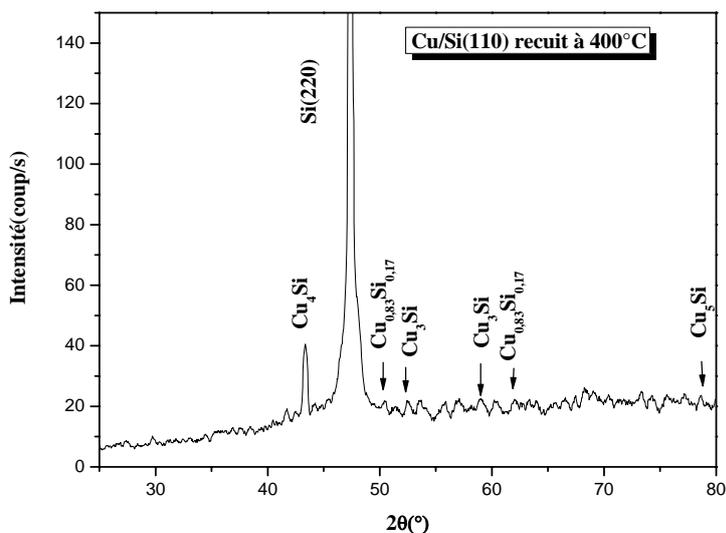


Figure III.14 (c) : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu/Si (110) recuit à 400°C

Sur les figures III.14 (a), (b) et (c) nous avons représenté les spectres de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu/Si (110) non recuit, recuit à 200°C et recuit à 400°C respectivement. Pour l'échantillon non recuit, (Fig.III.14.a), il y a apparition du pic Cu(111) et du Cu (200) moins important, ainsi que le pic du silicium Si(220); ceci exprime l'absence de réaction et la non formation des phases binaires entre le Cu et le Si. Pour l'échantillon traité à 200°C, (Fig.III.14.b), on remarque l'apparition d'un pic qui correspond au Cu (111), en plus de la présence des phases binaires Cu_5Si et Cu_3Si , ce qui explique que l'opération du recuit à cette température est suffisante pour former des phases binaires. Cependant, pour l'échantillon préparé à 400°C (Fig.III.14.c), on souligne l'apparition des phases binaires entre le Cu et le Si, qui sont : Cu_3Si , Cu_4Si , Cu_5Si et la phase $\text{Cu}_{0.83}\text{Si}_{0.17}$. Ces phases sont identiques à celles qui se trouvent dans le diagramme de Phase Cu-Si.

• Système Cu/Si (111)

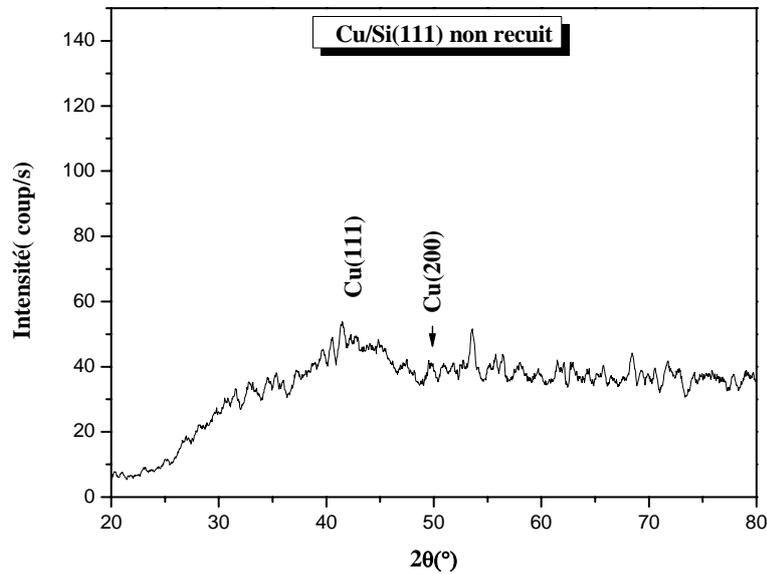


Figure III.15 (a) : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu/Si (111) non recuit.

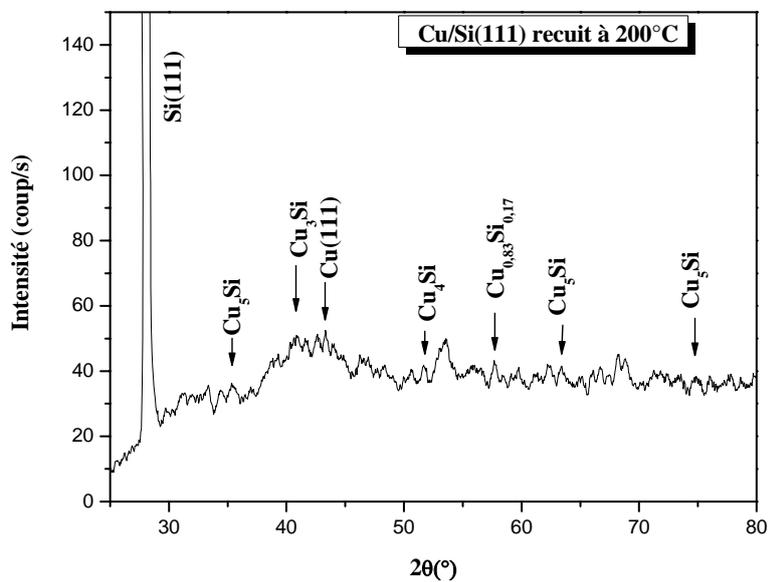


Figure III.15 (b) : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu/Si (111) recuit à 200°C

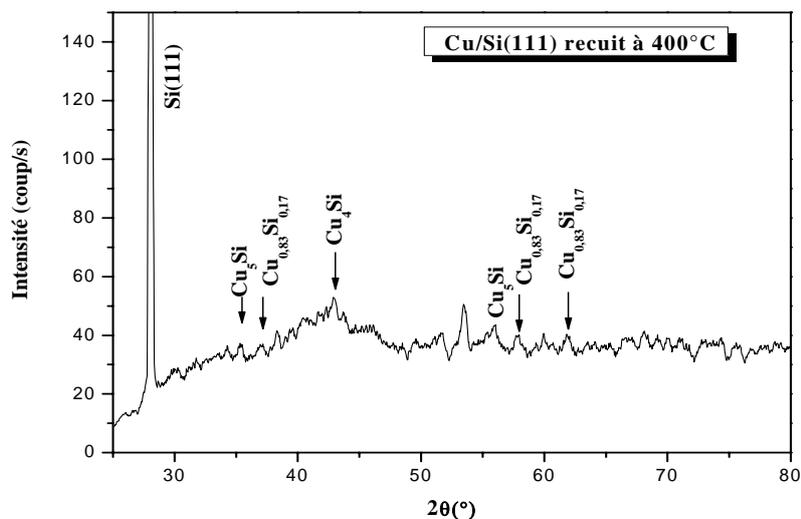


Figure III.15 (c) : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu /Si (111) recuit à 400°C

Sur les figures III.15 (a), (b) et (c) nous avons représenté les spectres de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu/Si (111) non recuit, recuit à 200°C et recuit à 400°C respectivement. Nous remarquons, pour l'échantillon non recuit (Fig.III.15.a) l'existence du pic Cu(111) et le pic cu(200) moins important, ce qui reflète l'absence des phases binaires entre le Cu et le Si. Pour l'échantillon traité à 200°C (Fig.III.15.b) , on remarque l'apparition d'un pic qui correspond au Cu (111) , ainsi que d'autres pics relatifs aux: Cu₃Si, Cu₄Si, Cu₅Si et la phase Cu_{0.83}Si_{0.17} ; ce qui explique que l'opération du recuit à cette température est suffisante pour former des phases binaires. Cependant pour l'échantillon préparé à 400°C (Fig.III.15.c), on souligne l'apparition des phases binaires entre le Cu et le Si , qui sont : Cu₄Si, Cu₅Si et la phase Cu_{0.83}Si_{0.17}. Ces phases sont identiques à celles qui se trouvent dans le diagramme de Phase Cu-Si. On signale l'existence des pics correspondant aux signaux du substrat, Si(111).

III.4.2 Etude du système Cu/Si formé par PVD

- *Système Cu (1000Å)/Si (100)*

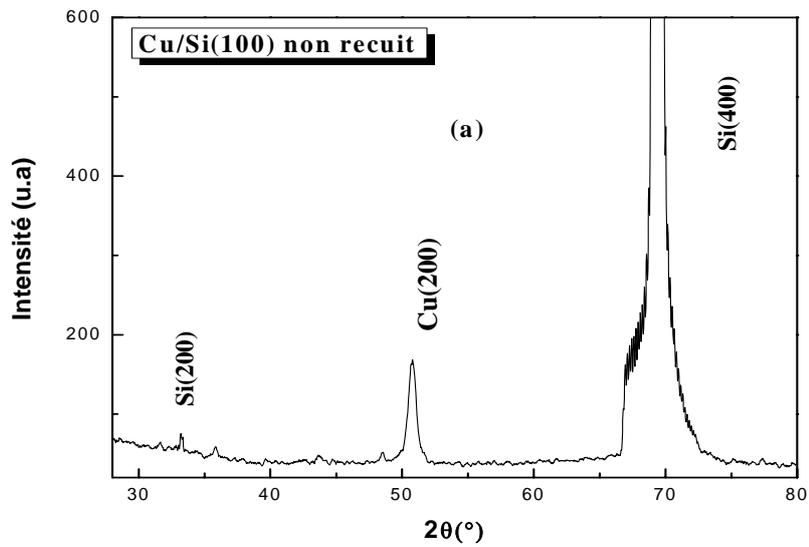


Figure III.16 (a) : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu (1000Å)/Si (100) non recuit.

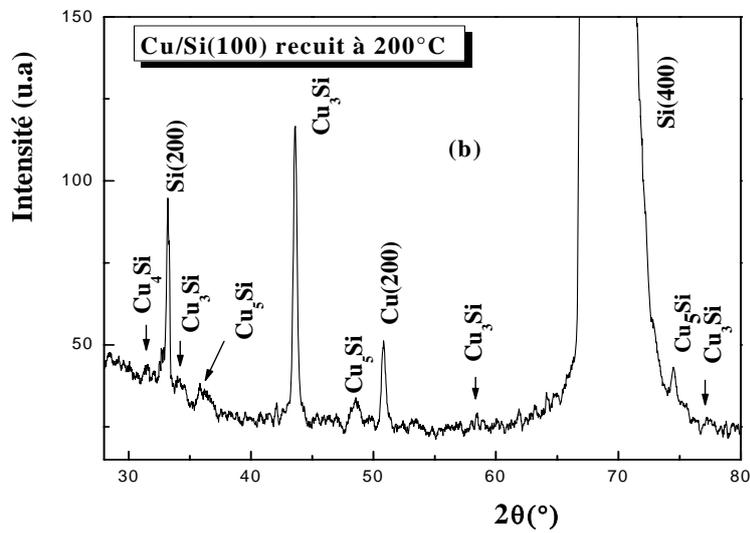


Figure III.16 (b) : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu (1000Å)/Si (100) recuit à 200°C.

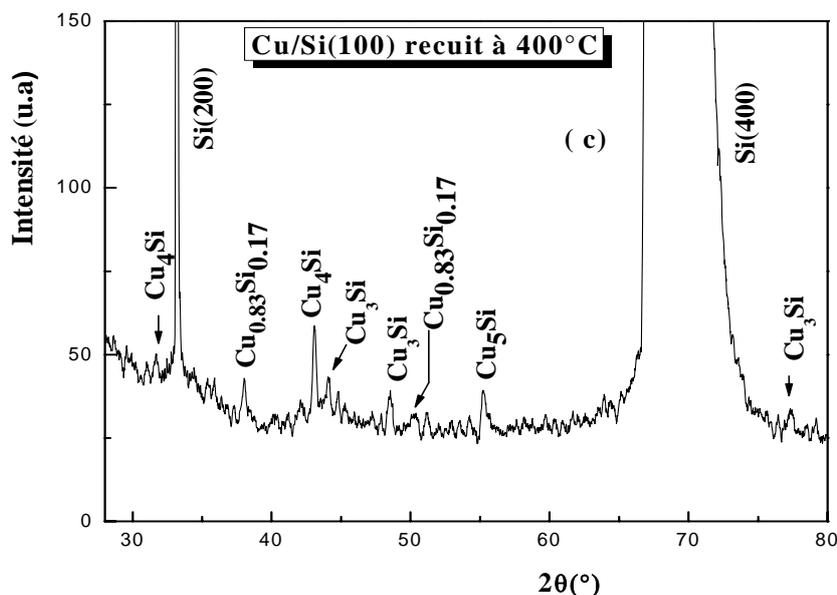


Figure III.16 (c) : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu (1000Å)/Si (100) recuit à 400°C.

Sur les figures III.16 (a), (b) et (c) nous avons représenté les spectres de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu/Si (110) non recuit, recuit à 200°C et recuit à 400°C respectivement. Le spectre DRX, dans la figure (III.16.a.), correspond à l'échantillon de référence Cu (1000Å)/Si(100) non traité thermiquement, c'est-à-dire à une couche de cuivre d'épaisseur 1000Å déposée sur un substrat Silicium d'orientation (100). On remarque que la présence du cuivre est indiquée par un seul pic, Cu (200): l'orientation du cuivre est similaire à celle du substrat, Si(100). Sur cette figure, on peut aussi noter la présence de deux autres pics, correspondant au signal du substrat Si (400), Si (200). Cette figure montre aussi qu'aucune réaction à l'état solide ne s'effectue à l'interface Cu/Si à la température ambiante. Le traitement thermique du même échantillon à 200°C (figure III.16.b) pendant 45mn, fait apparaître plusieurs pics correspondant aux siliciures du cuivre Cu_3Si , Cu_4Si et Cu_5Si formés par la réaction à l'état solide entre le cuivre le silicium. On remarque que l'intensité du pic Cu (200) a diminué ce qui indique qu'il reste quand même une quantité de cuivre non consommée par la réaction. Le pic correspond au Cu_3Si est relativement intense par rapport aux autres pics correspondant aux phases Cu_4Si et Cu_5Si . Cela montre que ce composé apparaît en premier après le recuit à 200°C.

Mais dans le même échantillon traité à 400°C, figure (III.16.c), on ne remarque plus la présence d'un pic correspondant au cuivre ; ce qui indique qu'une réaction a consommé totalement le cuivre et a engendré la formation d'autres siliciures du cuivre telles $\text{Cu}_{0.83}\text{Si}_{0.17}$, Cu_3Si , Cu_4Si et Cu_5Si , sachant que l'intensité du pic correspondant à la phase Cu_3Si a relativement diminuée à cette température.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés par Chin-An Chang [3] qui a déposé une couche du cuivre d'épaisseur 2000Å sur des substrats Si (100) : Après un recuit à 200°C, Cu_3Si est le seul siliciure qui se forme à l'interface Cu/Si (100). Ces résultats sont aussi confirmés par Acros et al [4] qui ont déposé une couche de cuivre d'épaisseur 1000Å sur du silicium Si(100), par bombardement électronique. Après le recuit à 473K pendant 120 minutes, le premier composé riche en métal qui apparaît entre Cu-Si est Cu_3Si . Ce résultat est également confirmé par Benkerri et al [5] qui ont déposé des couches du cuivre sur silicium implanté et non implanté Sb^+ , ils ont trouvés que les composés stables à 300°C sont Cu_3Si et Cu_4Si .

- **Système Cu (1000Å)/Si (110)**

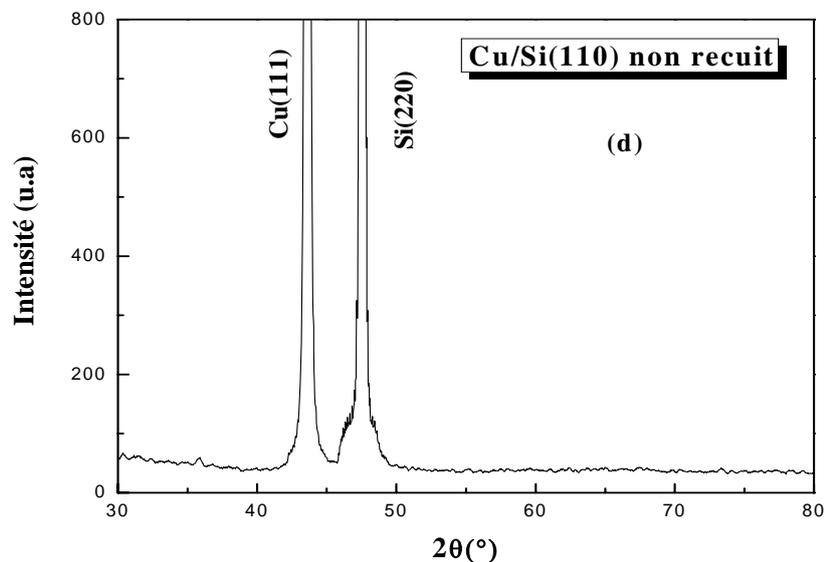


Figure III.17 (a) : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu (1000Å)/Si (110) non recuit.

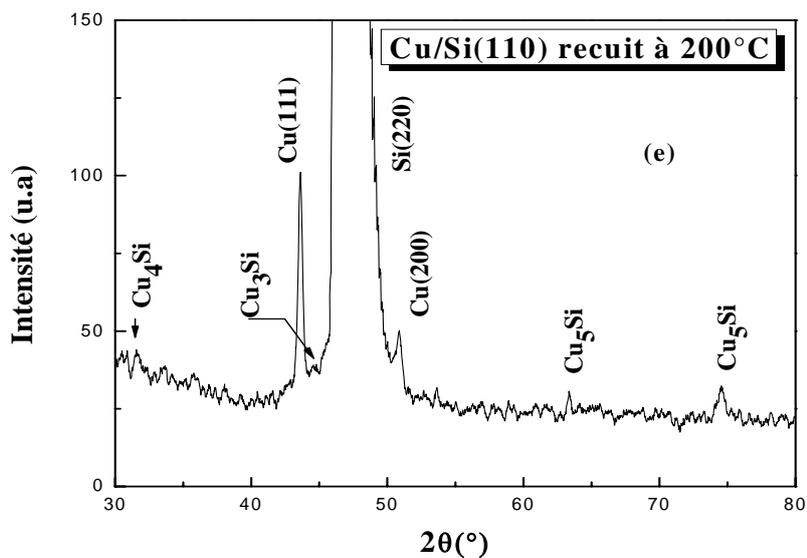


Figure III.17. (b) : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu (1000Å)/Si (110) recuit à 200°C.

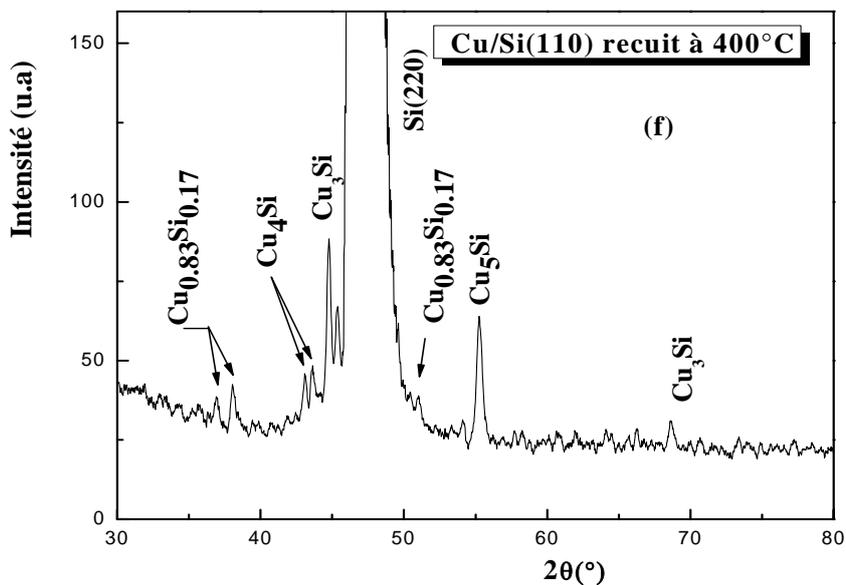


Figure III.17 (c) : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu (1000Å)/Si (110) recuit à 400°C

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

- **Systeme Cu (1000Å)/Si (111)**

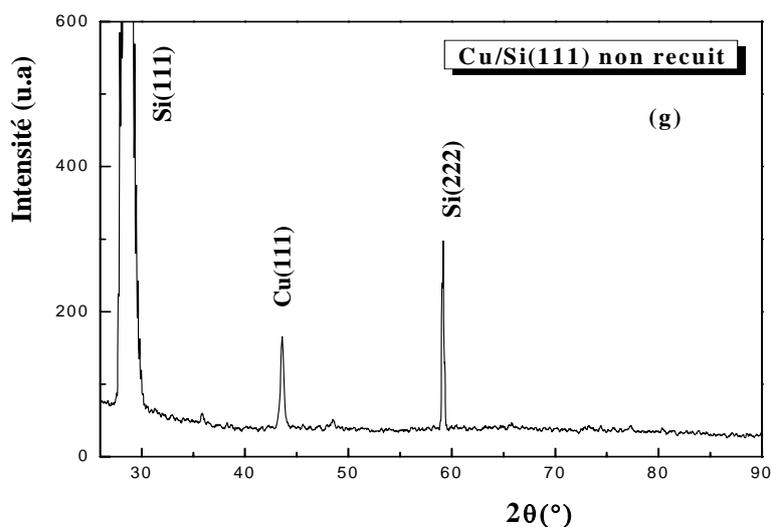


Figure III.18 (a) : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu (1000Å)/Si (111) non recuit.

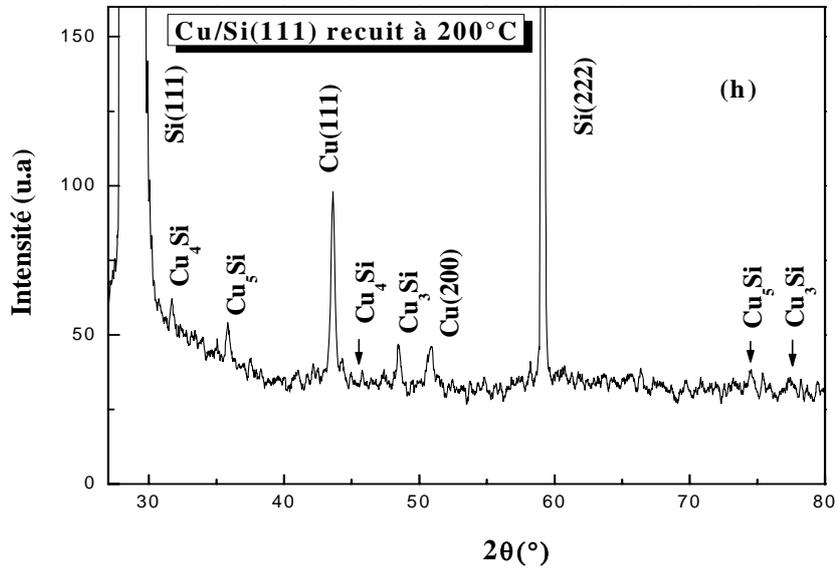


Figure III.18 (b) : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu (1000Å)/Si (111) recuit à 200°C

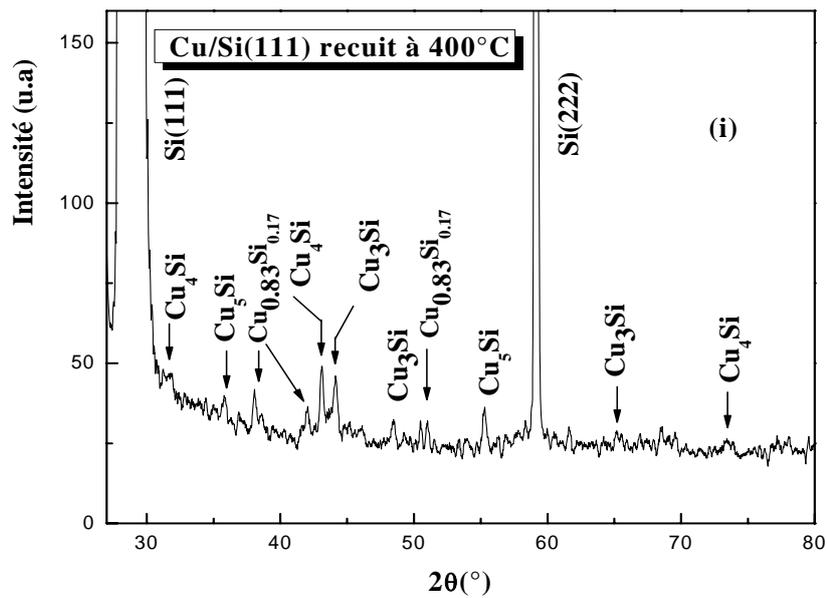


Figure III.18 (c) : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu (1000Å)/Si (111) recuit à 400°C

Sur les figures III.18 (a), (b) et (c), nous avons représentés les spectres DRX de l'échantillon Cu/Si(100) formé par électrodéposition, non recuit, recuit à 200°C et recuit à 400°C respectivement. Sur la figure III.18(a), nous avons représenté le spectre DRX de l'échantillon Cu(1000Å)/Si (111) non recuit. Sur cette figure nous remarquons la présence d'un seul pic correspondant au cuivre Cu (111), qui représente la couche déposée sur le substrat Si (111). L'orientation de la couche Cu est similaire à l'orientation du substrat de silicium, dont la présence est mise en évidence par deux pics: Si (222) et Si (111). Ceci montre qu'aucune réaction à l'état solide ne s'est passée à la température ambiante. Mais le recuit à 200°C du même échantillon (figure III.18 (b)) a engendré la formation des siliciures du cuivre Cu₅Si, Cu₄Si et Cu₃Si dont les pics ont pratiquement la même intensité; il y a toujours la présence d'un pic du cuivre Cu (111). Le spectre représenté sur la figure III.18 (c) montre qu'il y a une réaction complète entre le cuivre de la couche déposée et le silicium Si (111), à 400°C, faisant apparaître les pics correspondant aux siliciures Cu₃Si, Cu₄Si, Cu₅Si et Cu_{0,83}Si_{0,17}, les pics correspondants aux phases Cu₃Si et Cu₄Si étant les plus importants, indiquant une plus grande stabilité de ces deux phase. Ces résultats sont en bon accord avec les ceux trouvés par Chin Ain Chang [3] qui a étudié un film mince de cuivre sur Si (111) traité à 200°C où l'épaisseur de la couche du cuivre est de 2000Å : Cu₄Si est le seul siliciure qui se forme à l'interface Cu/Si (111).

III.4.3 Etude des propriétés structurales

Dans cette partie nous avons étudié les propriétés structurales d'un film mince du cuivre d'épaisseur 1000Å, déposée sur des substrats en silicium Si (100), Si (110) et Si (111) par électrodéposition et par PVD, sans aucun traitement thermique et d'un autre film mince déposé par électrodéposition sur des substrats Si(100) et Si(111). Les épaisseurs de cette dernière couche a été mesurée par éllipsométrie et a été trouvée égale à environ 400 Å mais variable d'un endroit de l'échantillon à un autre (non uniforme). Les analyses de ces échantillons par la diffraction des Rayons X sont représentées sur les figures (figures III.13-a, III.14-a, III.15-a, III.16-a , III.17-a, III.18-a).

- pour les couches minces déposées par PVD, on remarque dans ces figures, que le cuivre s'épitaxie sur les substrats de silicium pour les orientations (100) et (111) mais pas sur le substrat Si (110) ; alors que pour les couches déposées par électrodéposition, on remarque

qu'il n'y a pas d'épitaxie pour les trois échantillons, et que la couche non uniforme présente plusieurs pic, ce qui montre croissance non uniforme.

- Sur les couches minces déposées par PVD, on remarque aussi qu'un seul pic du cuivre représente la couche cuivrée déposée, ce qui indique que cette couche est monocristalline. Et cela est en un bon accord avec les résultats trouvés par Chin An Chang [3] ; qui a étudié des films minces en cuivre déposés sur des substrats de silicium Si (100), Si (111) où l'épaisseur était de 2000Å. L'analyse par la DRX montre que, sur le silicium Si (100), l'orientation préférée par le film mince du cuivre est Cu (100) et sur Si (111) l'orientation préférée est Cu (111) ,
- par contre pour l'électrodéposition, les couches déposées présentent plusieurs pics correspondant au Cu (111) , Cu (200) et Cu(220), ce qui montre une croissance non uniforme.

Sur les deux tableaux III.3 et III.4 nous avons porté le paramètre de maille et la taille des grains de la couche de cuivre pour les trois orientations du substrat Si (100), Si (110) et Si (111) pour les deux méthodes de déposition. Pour calculer le paramètre de maille, nous avons procédé comme suit: nous avons calculé la distance interréticulaire à partir de la loi de Bragg:

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

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

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

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

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

après le fit du pic du cuivre qui donne la position du pic 2θ et la largeur à mi-hauteur $\Delta(2\theta)$. Le paramètre de maille, la taille des grains et la texture sont illustrées dans les deux tableaux, III.3, III.4 pour l'évaporation et l'électrodéposition respectivement.

Tableau III.3. Paramètre de maille, taille des grains et texture de la couche du cuivre sur les trois substrats par évaporation sous vide(PVD).

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

Tableau III.4. Paramètre de maille, taille des grains et texture de la couche du cuivre sur les trois substrats déposés par voie électrochimique.

<i>Système</i> <i>Propriété</i>	<i>Cu/Si (100)</i>	<i>Cu/Si (110)</i>	<i>Cu/Si (111)</i>
<i>Paramètre de maille a (Å)</i>	3.607	3.605	3.665
<i>Taille des grains D (Å)</i>	469	468	781
<i>Texture</i>	< 111>	<111>	<200>

III.4.4 Conclusion :

Les deux méthodes sont loin d'être similaires du fait de l'implication de deux sortes d'énergie (thermique et électrique) complètement différentes. Si nous notons pour la méthode

PVD l'implication de la chaleur en tant que moteur de réaction d'évaporation, cela induit l'étude des paramètres de "fusion, évaporation," pour nos échantillons, donc les caractéristiques physiques. Pour les méthodes électrochimiques, l'énergie électrique est motrice de la réaction Ox/Red, et cela induit l'étude des paramètres de "Transfert de charge, mobilité,.....", donc les caractéristiques électrochimiques. L'étude comparative, nous mène à déceler les différences et les similitudes entre les échantillons pris dans les deux opérations.

- Nous notons que pour tous les échantillons préparés par PVD, les états de surfaces sont meilleurs que ceux préparés par électrodéposition; ceci est dû au rythme de formation des couches minces qui est long et uniforme, alors que pour celui d'électrodéposition, il est rapide et non uniforme (présence des espèces Ox/Red non désirées).

- Les résultats par DRX ont montré que pour le Système Cu/Si (100) : Les échantillons non recuit, pour les deux méthodes ainsi que les échantillons traités à 400°C sont presque similaires en matière d'existences des mêmes phases (Cu/ Cu₃Si, Cu₄Si et Cu₅Si et Cu_{0.83}Si_{0.17}.) , alors qu'ils sont différents à ceux préparés à 200°C où nous notons, l'existence du Cu (111) pour celui préparé par électrodéposition et Cu₃Si, Cu₄Si et Cu₅Si pour celui préparé par PVD. Ceci confirme bien que, les échantillons préparés par PVD sont plus sensibles aux réactions de dépôts que ceux préparés par électrodéposition.

- Pour le Système Cu /Si (110) : Les échantillons recuit à 400°C ,pour les deux méthodes ainsi que les échantillons sont presque similaires en matière d'existences des mêmes phases (Cu/ Cu₃Si, Cu₄Si et Cu₅Si et Cu_{0.83}Si_{0.17}.) , alors qu'ils sont différents à ceux préparés à 200°C et ceux non recuits et cela du point de vue cristallisation : les uns sont des monocristaux les autres présentent un caractère polycristallin.

- Pour le Système Cu /Si (111) : On note une importance dans le nombre des phases binaires pour les deux cas de dépôt.

III.5 Système Sb/Cu/Si(111):

III.5.1 Introduction:

Dans cette partie, nous présenterons une étude du système de couches minces, Sb/Cu/Si, préparé par PVD, non recuit et recuit à 200°C et à 400°C, par la diffraction des

rayons-X, du MEB et la rétrodiffusion des particules alpha (RBS). En effet, il est très intéressant d'étudier le système Sb\Cu\Si dans le but de mettre en évidence l'influence de la présence de Sb sur les mécanismes de la diffusion sur réaction interfaciale entre le Cu et le Si, le Sb peut aussi dans ce cas jouer le rôle d'une couche de protection pour la couche de Cu.

III.5.2 Diffraction des rayons-X

La figure III-19(a) représente le spectre de la diffraction des rayons X pour l'échantillon Sb/Cu/Si (111) préparé par PVD, non recuit, où l'épaisseur du cuivre est de 300 Å et celle de l'antimoine de 1000Å. On remarque dans ce spectre l'apparition de deux pics de cuivre, Cu (111) et Cu(200), le premier relativement intense et l'autre faible, et deux pics correspondant à l'antimoine Sb (-211) et Sb (100), ainsi que deux raies attribuées au signal du substrat de silicium Si (111) et Si (222). Cette orientation préférentielle du cuivre suggère une croissance épitaxiale des grains de Cu sur Si(111). On remarque aussi, qu'à la température ambiante, aucune réaction à l'état solide ne s'effectue à l'interface Sb/Cu/Si (111).

La figure III.19(b) représente le spectre de la diffraction des rayons X pour l'échantillon Sb /Cu/Si (111), analysé après un recuit thermique à 200°C avec un balayage 2θ de 25° à 80°. On remarque dans ce spectre l'apparition des trois pics assignés à la phase Cu₂Sb de faible intensité, ainsi que deux autres pics assignés à la phase Cu₃Si et un pic assigné à la Cu₅Si. Ces phases sont similaires à celles apparues dans le diagramme de phase binaire Cu-Sb et dans les fiches ASTM. On remarque aussi la présence d'un pic important de cuivre Cu(111), indiquant l'excès de cuivre non consommé dans la réaction aux interfaces Sb/Cu et Cu/Si, ainsi que la présence du signal de substrat Si (111). De ce spectre, on constate l'existence d'une réaction à l'état solide entre le cuivre et l'antimoine, qui génère la formation des phases Cu₂Sb. On note aussi que la formation des siliciures d'antimoine est exclue, c'est-à-dire aucune réaction à l'état solide entre Sb-Si à 200°C.

La figure III.19(c) représente le spectre de la diffraction des rayons X pour l'échantillon Sb /Cu/Si (111), analysé après un recuit thermique à 400°C avec un balayage 2θ de 25° à 80°. On remarque dans ce spectre la formation des siliciures Cu₃Si, Cu₄Si, Cu₅Si, et seulement la formation de Cu₃Sb et Cu₂Sb. Ces phases sont similaires à celles apparues dans le diagramme de phase binaire Cu-Sb et dans les fiches ASTM. A cette température le pic de cuivre a disparu, ce qui indique que le cuivre a totalement été consommé dans les différentes réactions aux interfaces Sb/Cu et Cu/Si. Nous remarquons aussi la présence du signal de substrat Si (111). De ce spectre on constate l'existence d'une réaction à l'état solide entre le cuivre et l'antimoine, qui génère la formation des phases Cu₂Sb. On note aussi que la

formation des siliciures d'antimoine est exclue, c'est-à-dire aucune réaction à l'état solide entre Sb-Si à 400°C.

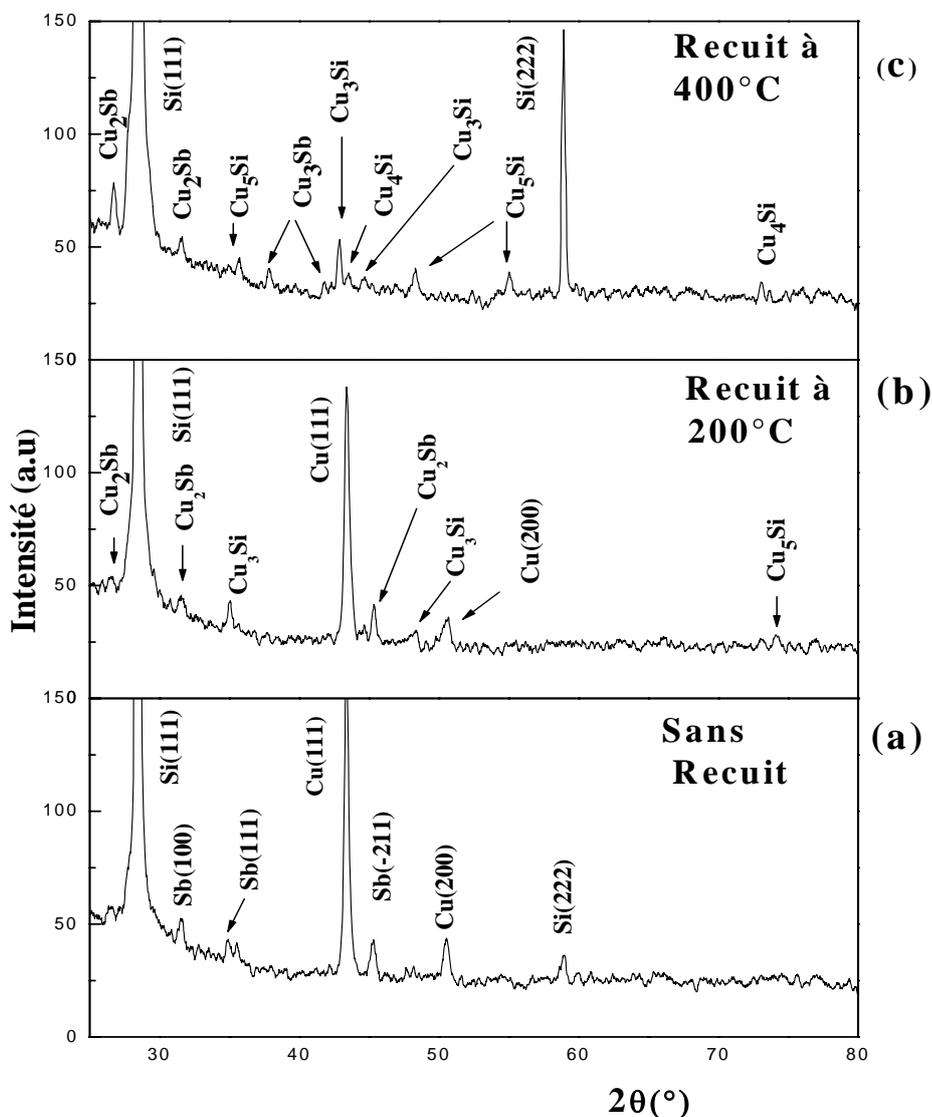
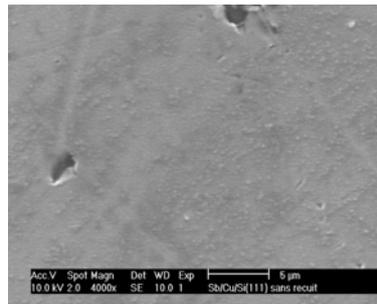


Figure III.19: Spectre de rayons X de l'échantillon Sb/CuSi(111)
a) Sans recuit, b) Recuit à 200°C, c) Recuit à 400°C

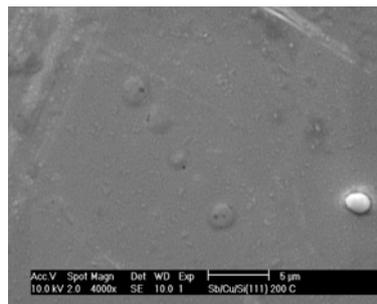
III.5.3 Etude de la morphologie de la surface avec le MEB :

La morphologie de la surface des échantillons Sb/Cu/Si (111) avant et après recuit thermique à 200°C et à 400°C, est obtenue par l'analyse des échantillons avec le microscopie électronique à balayage avec une tension de 10KV avec un grossissement X 2000. On remarque que pour l'échantillon non traité, figure III.20(a), la surface est homogène avec la

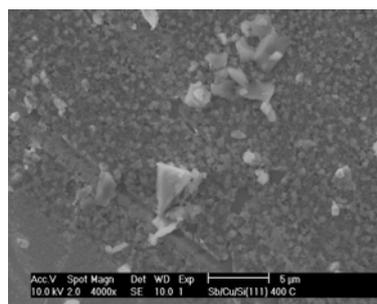
présence des particules blanches et des plages grises. Par contre, on remarque clairement le début de coalescence des couches à 200°C dans l'orientation Si (111). D'autres parts, le recuit des mêmes échantillons à 400°C conduit à une surface contenant des cristallites blanches de différentes formes trapézoïdales et des plages grises dans l'orientation Si(111). Ces cristallites correspondent aux siliciures de cuivre.



(a)



(b)



(c)

Figure III.20: Micrographies MEB pour Sb/Cu/Si (111).(a): sans recuit, (b): recuit à 200°C et (c): recuit à 400°C

III.5.4 Analyse par RBS :

Sur la figure III.21, l'évolution de la réaction interfaciale en fonction de la température de recuit (non recuit, recuit à 200°C de recuit à 400°C) peut être observée sur le spectre RBS du système Sb/Cu/Si(111) . Pour l'échantillon non recuit (ligne continue), nous pouvons distinguer trois parties distinctes. Cela implique que l'interface entre le Cuivre et le Silicium est abrupt : il n'y a aucune réaction à la température ambiante et la composition des couches est donnée comme suit : 35at% de Sb et 65at% de Cu dans la première couche, dans la deuxième couche, la composition est : 90 at% de Cu et 10 at% d'oxygène, sans formation d'aucune phase entre le substrat Si, le cuivre et l'antimoine, ce qui a été confirmé par l'analyse de la diffraction de rayons X.

Après un recuit à 200°C, (ligne en tirets), le signal du cuivre et de l'antimoine deviennent faible en comparaison avec ceux de l'échantillon non recuit (ligne continue), cela veut dire qu'il y a un changement dans la composition et dans l'épaisseur des couches déposées, induisant la formation de plusieurs nouvelles phases similaire à celles du diagramme de phase des trois éléments et qui ont été mises en évidence par la diffraction des rayons X et les images MEB. La simulation donne une interdiffusion non homogène des trois éléments aux différentes interfaces avec : 20at% de Sb, 50at% de Cu et 30at% de silicium, dans la première couche, et 55at% de Cu, 32at% de Si et 13at% d'oxygène, dans la deuxième couche.

Après un recuit à 400°C (ligne en points et tirets), les trois éléments diffusent aux positions d'énergies de surface; ceci entraîne la formation d'une mixture de différents films déposés, avec la composition de : 18at% de Sb, 60at% de Cu et 22at% de Si.

Cette évolution de la diffusion du silicium vers la surface s'effectue, dans un premier temps, au cours de la déposition par évaporation des couches dans l'échantillon de référence, ensuite à cause de l'effet de recuit à 200°C et à 400°C. Aussi on observe un déplacement des signaux du cuivre, du silicium et de l'antimoine vers les énergies élevées et une diminution dans la hauteur avec l'augmentation en largeur à 400°C, cela montre que les trois éléments atteignent la position de surface, d'où le phénomène de la coalescence entre les couches, qui engendre la création des composés intermédiaires, identifiés par la DRX et observé par le MEB.

Par ailleurs, une courbure apparaît sur le front supérieur du signal du substrat, dans les spectres RBS (Fig.III.21) à cause de la présence des contaminants organiques (carbone et oxygène) dû probablement aux conditions expérimentales dans lesquelles le recuit thermique

a été fait, tel que le temps de refroidissement, et l'influence du pompage dans le tube à quartz effectué à l'aide d'une pompe à diffusion d'huile, mais à 400°C, on ne remarque plus de courbure dû au contaminants organiques, à cause du phénomène du dégazage.

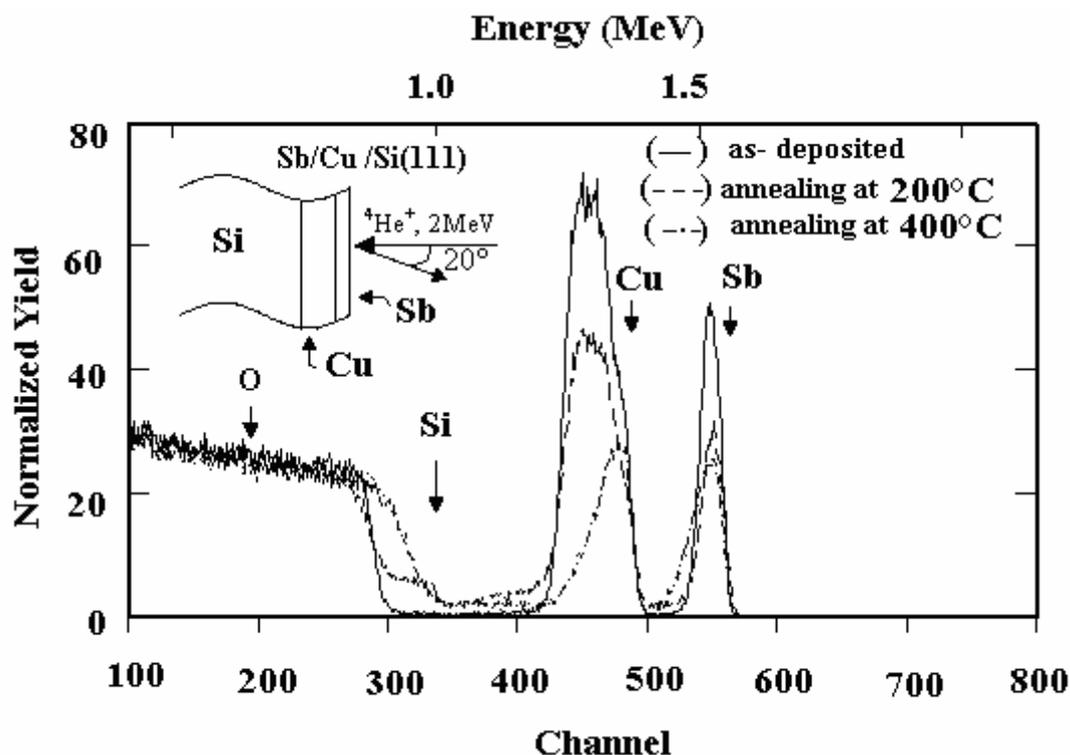


Figure III.21: Superposition du spectre RBS du système Sb/Cu/Si (111) .

III.6 Conclusion et discussion

Dans ce travail, nous avons étudié l'interdiffusion et les cinétiques de réaction à l'état solide entre des films minces de cuivre sur des substrats de silicium de différentes orientations déposés par évaporation sous vide (PVD) et par voie électrochimique.

L'utilisation des techniques électrochimiques pour l'étude des phénomènes de transfert de charge ayant lieu pendant le procédé d'électrodéposition est particulièrement intéressante pour expliquer les mécanismes mis en jeu aux électrodes. La voltampérométrie cyclique nous a permis d'identifier que l'intensité de pic d'oxydation de l'électrode p-Si(100) **est plus importante que ce de l'électrode n-Si(111)**. Nous avons montré également en appliquant un modèle de nucléation-croissance limité par la diffusion, **qu'à E= -0.45 V, les couches déposées croissent suivant un mode de nucléation instantanée**. Les premières couches seront relativement planes et continues, s'étendant à partir des bords de marche probablement.

Les deux méthodes sont loin d'être similaires du fait de l'implication de deux sortes d'énergies (thermique et électrique) complètement différentes. Si nous notons pour la méthode PVD l'implication de la chaleur en tant que moteur de réaction d'évaporation, cela induit l'étude des paramètres de fusion, évaporation, Pour nos échantillons, donc les caractéristiques physiques. Pour les méthodes électrochimiques, l'énergie électrique est motrice de la réaction Ox/Red, et cela induit l'étude des paramètres de Transfert de charge, mobilité,....., donc les caractéristiques électrochimiques.

L'étude comparative, nous mène à déceler les différences et les similitudes entre les échantillons pris dans les deux opérations.

- Nous notons que pour tous les échantillons préparés par PVD, les états de surfaces sont meilleurs que ceux préparés par électrodéposition; ceci est dû au rythme de formation des couches minces qui est long et uniforme, alors que pour celui d'électrodéposition, il est rapide et non uniforme (présence des espèces Ox/Red non désirées).

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

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

Après le recuit à 200°C, pour les échantillons préparés par PVD et par électrodéposition, les mêmes siliciures, Cu₃Si, Cu₄Si et Cu₅Si apparaissent dans des pics, sur les substrats (Si(110) et Si(111)) bien qu'avec des intensités différentes. Pour l'orientation Si(100), les échantillons

recuits à 200°C nous remarquons l'existence du pic Cu (111) uniquement pour celui préparé par électrodéposition et les pics des phases Cu_3Si , Cu_4Si et Cu_5Si pour celui préparé par PVD. Ceci confirme bien que, les échantillons préparés par PVD sont plus sensibles aux réactions de dépôts que ceux préparés par électrodéposition. On note aussi, à cette température de recuit, la présence des pics correspondants au cuivre non consommé pendant la réaction à l'état solide entre le cuivre et les divers substrats et cela dans toutes les orientations.

Mais dans les mêmes échantillons traités à 400°C, on ne remarque plus la présence d'un pic correspondant au cuivre ; ce qui indique qu'une réaction a consommé totalement le cuivre et a engendré la formation d'autres siliciures du cuivre telles $\text{Cu}_{0.83}\text{Si}_{0.17}$,

On note aussi des changements remarquables sur les intensités des pics correspondants aux siliciures formés, et cela nous permet de d'observer que: sur Si(100), Cu_4Si est la phase la plus stable que Cu_3Si et Cu_5Si , sur Si(110) Cu_3Si , et Cu_5Si sont plus stables que Cu_4Si , mais sur Si(111) Cu_3Si et Cu_4Si sont plus stables que la phase Cu_5Si .

Concernant le système Sb\Cu\Si préparé par PVD, l'analyse avec le MEB et la diffraction des Rayons-X a montré qu'il y a une diffusion compétitive entre les atomes de cuivre et d'antimoine dans la matrice de substrat de Silicium avec la formation des différents composés entre Cu et Si : Cu_3Si , Cu_5Si , et entre Sb et Cu : Cu_2Sb à 200°C. D'autre part, le recuit à 400°C conduit à la formation d'autres phases telles Cu_3Sb et Cu_4Si , les phases ayant les énergies de formation les plus faibles se forment en premier.

En effet, la réaction dans des échantillons Cu/Si(Sb+ implantés) rapporté par Benkerri et al. [5] a conduit à la formation des siliciures de cuivre Cu_3Si et Cu_4Si seulement, plutôt qu'à tous les composés possible selon le diagramme de phase binaire, Cu-Sb et Cu-Si. Ceci peut être expliqué en considérant les enthalpies de formation ΔH : Il est en effet admis que la stabilité des composés Cu seraient dépendant des valeurs de ΔH de Cu avec Sb et Si. Les valeurs de ΔH rapportés pour les composés qui peuvent être formés telles Cu_2Sb , Cu_9Sb_2 , $\text{Cu}_{11}\text{Sb}_2$, Cu_3Si , Cu_4Si , et Cu_5Si sont -4.23, -0.54, -0.26, -4.1, -3.4, et -2.9, respectivement [5-12]. D'autre part, il a été montré dans des études antérieures sur la réaction dans des films minces de Cu-Sb [13-14] que

1°- Dans l'intervalle de température 150–300°C, indépendamment de la composition du film mince, le composé Cu_2Sb se forme et croit.

2°- des recuits supplémentaires de ces échantillons dans l'intervalle de température 350–600°C a conduit à la transformation complète de Cu_2Sb en Cu_9Sb_2 , dans le cas d'excès de cuivre. En tenant en compte les points sus mentionnés, il apparaît que le composé Cu_2Sb serait plus stable que les autres composés pour une température inférieure à 300°C. Pour des températures supérieures à 300°C, le composé le plus stable serait évidemment Cu_3Si ensuite Cu_4Si , comme il a été observé. Le cuivre est considéré comme l'élément diffusant interstitiel le plus rapide avec une énergie d'activation de 0.43 eV [10]. Dans le silicium cristallin, il est bien connu que les impuretés diffusantes rapides telles le cuivre, peuvent être piégées au niveau des défauts cristallins.

En effet, Polman et al. [15], ont trouvé que la diffusion et la solubilité du cuivre dans le silicium amorphe sont très dépendantes de la proportion de défauts dans le réseau cristallin. Il ont montré que le silicium amorphe contient une grande concentration de défauts (défauts ponctuels et agglomérats de défauts) et un recuit à 500 °C pendant 1heure réduisait la densité des défaut piége de Cu et donc une réduction de la solubilité de Cu dans Si, ce qui augmentait le taux de diffusion.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié l'interdiffusion et les cinétique de réaction à l'état solide entre des films minces de cuivre sur des substrats de silicium de différentes orientations déposés par évaporation sous vide (PVD) et par voie électrochimique, l'analyse s'effectue au moyen de la diffraction des rayons X, avant et après des traitements thermiques sous vide secondaire à 200°C et à 400°C pendant 45 minutes. Dans un deuxième temps, nous avons étudié le système bicouche Sb/Cu/Si(111) préparé par PVD par DRX, microscopie électronique à balayage et la rétrodiffusion des particules alpha.

Les résultats montrent que :

- Pour tous les échantillons préparés par PVD, les états de surfaces sont meilleurs que ceux préparés par électrodéposition.

- Les résultats par DRX ont montré que pour le Système Cu/Si (100) :

Les échantillons non recuit, pour les deux méthodes ainsi que les échantillons traités à 400°C sont presque similaires en matière d'existences des mêmes phases (Cu/ Cu₃Si, Cu₄Si et Cu₅Si et Cu_{0.83}Si_{0.17}.) , alors qu'ils sont différents à ceux préparés à 200°C où nous notons, l'existence du pic de cuivre Cu (111) uniquement, pour celui préparé par électrodéposition et Cu₃Si, Cu₄Si et Cu₅Si pour celui préparé par PVD. Ceci confirme bien que, les échantillons préparés par PVD sont plus sensibles aux réactions de dépôts que ceux préparés par électrodéposition.

- Pour le Système Cu /Si (110) : Les échantillons recuit à 400°C ,pour les deux méthodes ainsi que les échantillons sont presque similaires en matière d'existences des mêmes phases (Cu/ Cu₃Si, Cu₄Si et Cu₅Si et Cu_{0.83}Si_{0.17}.) , alors qu'ils sont différents à ceux préparés à 200°C et ceux non recuits .

- Pour le Système Cu /Si (111) : On note une importance dans le nombre des phases binaires pour les deux cas de dépôt.

Concernant le système Sb\Cu\Si, l'analyse avec le MEB et la diffraction des Rayons-X a montré qu'il y a un diffusion compétitive entre les atomes de cuivre et d'antimoine dans la matrice de substrat de Silicium avec la formation des différents composés entre Cu et Si : Cu₃Si, Cu₅Si, et ente Sb et Cu : Cu₂Sb at 200°C. D'autre part, le recuit à 400°C conduit à la

formation d'autres phases telles Cu_3Sb et Cu_4Si , les phases ayant les énergies de formation les plus faibles se forment en premier.

- la croissance et la formation des siliciures de cuivre Cu_4Si , Cu_5Si , $\text{Cu}_{0.17}\text{Si}_{0.83}$ et Cu_3Si donc une interdiffusion des atomes du cuivre à 200°C et à 400°C .
- Pour le système $\text{Sb}/\text{Cu}/\text{Si}$, pour un recuit à 200°C , le cuivre et l'antimoine entrent en diffusion compétitive dans le substrat Si avec la formation des phases (Cu_2Sb , Cu_3Sb) et des siliciures (Cu_3Si , Cu_4Si , Cu_5Si).

Bibliographies

- [1] T.M.Manhabosco, G.Englert, I.L.Muller, Surf.Coat.Technol, 200(2006)5203.
- [2] A.J.Bard, L.R.Faulkner, Electrochemical Methodes : Fundamentals and Applications, Wiley, New York (1980).
- [2] Chin An Chang, J.Appl.phys.67 (1) (1990) p.566.
- [4] A.Cros, O.Abolfotoh and K.N.Tu, J.Appl. phys.(67(7), (1990), p.3328.
- [5] M. Benkerri, R. Halimi, A. Bouabellou, A. Mosser and J.P. Sens, Intern J Inorg Mater 3 (2001), p. 1299
- [6] MA Nicolet and SS Lau (and references therein), in VLSI Electronics: Microstructure and Science (Academic Press, New York, 1983) Vol. 6 pp. 330–464.
- [7] S.-Q. Wang. Mater. Res. Soc. Bull. XIX 8 (1994), p. 30.
- [8] S.P. Murarka, Silicides for VLSI Application, Academic Press, London, 1983, p. 15
- [9] R.W. Olesinski, G.J. Abbaschian: Bull. Alloy Phase Diagrams 6 (1985) 445–448
- [10] B. Rajda, Hutni Listy 13 (1958) (8), p. 761
- [11] CJ Smithels, Metals Reference Book, 5th ed. (Butterworths, London, 1976),
- [12] R.HALIMI, D HAMANA, EM CHPILEVSKI Thin solid films 139:22, 147-155, Elsevier Science, 1986
- [13] R. Halimi and A. Merabet, Surf Sci 223 (1989), p. 599.
- [14] R.N. Hall and J.H. Recette, J Appl Phys 35 (1964), p. 379
- [15] A. Polman, D. C. Jacobson, S. Coffa, J. M. Poate, S. Roorda, and W. C. Sinke, Appl. Phys. Lett. 57, 1230 (1990).

Résumé :

La réaction à l'état solide entre des films minces de cuivre sur des substrats de silicium Si (100), Si (110) et Si (111), déposés par voie électrochimique et par PVD et ayant subi des recuits sous vide dans l'intervalle 200-400°C pendant 45 minutes, a été étudiée au moyen de la diffraction des rayons X. Les résultats montrent la croissance et la formation des siliciures de cuivre Cu_4Si , Cu_5Si , $Cu_{0.17}Si_{0.83}$ et Cu_3Si donc une interdiffusion des atomes du cuivre à 200°C et à 400°C. Dans un deuxième temps, nous avons étudié le système bicouche Sb/Cu/Si(111) préparé par PVD. Les échantillons Sb-Cu-Si (111) ont subi ensuite un traitement thermique de 200°C et 400°C durant 45mn. L'analyse par RBS, DRX et MEB a montré que : pour un recuit à 200°C, le cuivre et l'antimoine entrent en diffusion compétitive dans le substrat Si avec la formation des phases (Cu_2Sb , Cu_3Sb) et des siliciures (Cu_3Si , Cu_4Si , Cu_5Si).

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

Abstract

In this work, the solid state reaction between a copper thin film deposited by thermal evaporation and by electrochemical method, over a silicon substrate Si (100), (110) and (111), have been studied using X-ray diffraction, The samples were heat treated in vacuum at temperature range 200-400°C for 45 minutes. The results show the growth and formation of copper silicides Cu_4Si , Cu_5Si , $Cu_{0.17}Si_{0.83}$ et Cu_3Si which means a diffusion of copper à 200°C et à 400°C. In a second time we, studied thermal evaporated Sb/Cu bilayers on monocrystalline silicon substrate Si (111). The Sb-Cu-Si (111) samples are heat - treated under vacuum at temperatures of 200°C and 400°C for 45 minutes. The analysis by means of Rutherford Backscattering, X-ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy has shown that : After annealing at 200°C the Sb/Cu/Si (111) sample, both copper and antimony atoms enter in a competitive diffusion into the silicon substrate, with the formation of copper antimony phases (Cu_2Sb , Cu_3Sb) and copper silicide phases (Cu_3Si , Cu_4Si , Cu_5Si).

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

المخلص:

في هذا العمل، درسنا التفاعل في الحالة الصلبة بين طبقة رقيقة من نحاس على شريحتات من سيليسيوم موجهة (111)، (110)، (100)، وضعت في الفراغ بواسطة جهاز التبخير وطريقة الإليكتروكيميا، وقد تم تحليلها بواسطة انعراج الأشعة X ثم هذه العينات تم تلدينها حراريا في الفراغ في مجال حراري 200 درجة مئوية و 400 درجة مئوية لمدة 45 دقيقة. النتائج المحصل عليها وضحت ارتفاع في كل العينات في درجة الحرارة 200 م و 400 م ظهور سيليسيوم النحاس في عدة أطوار Cu_3Si , Cu_4Si , $Cu_{0.17}Si_{0.83}$, Cu_5Si . في مرحلة ثانية درسنا المركب Sb/Cu/Si (111) الذي وضع في الفراغ بواسطة جهاز التبخير تم تلدينها حراريا في الفراغ في مجال حراري 200 درجة مئوية و 400 درجة مئوية لمدة 45 دقيقة. وقد تم تحليلها بواسطة انعراج الأشعة X و المجهز MEB و تقنية RBS. النتائج المحصل عليها وضحت أن الإرتفاع في درجة الحرار أدى إلى تكوين المركبات : Cu_2Sb , Cu_3Sb و Cu_3Si , Cu_4Si , Cu_5Si .

كلمات مفتاحية: انتشار، نحاس، أنتيموان، طبقة رقيقة، سيليسيوم، DRX، MEB، RBS.