



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## *Remerciements*

*Ce travail de Doctorat en Sciences a été réalisé au sein de l'institut d'optique et de mécanique de précision (IOMP) de l'université Ferhat Abbas de Sétif.*

*Mes remerciements vont premièrement à Dieu le tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données pour terminer ce travail.*

*Je tiens à remercier vivement mon directeur de thèse, le Professeur **A.MERABET** de l'IOMP de Sétif, pour avoir accepté de diriger ce travail avec beaucoup de compétence, et m'avoir fait profiter de ses expériences. Pour ses conseils, sa patience et son aide dans l'interprétation des résultats, Je lui exprime toute ma gratitude.*

*J'exprime également ma gratitude à Monsieur le professeur **R. LOUAHDI** de l'IOMP, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.*

*Mes sincères remerciements vont aussi à Messieurs **N. BOUARISSA**, et **Y.BENARJOUA**, professeurs à l'université de M'sila d'avoir accepté d'examiner cette thèse.*

*Mes remerciements vont également à mes anciens collègues de l'institut d'optique et de mécanique de précision de Sétif qui sont encore parmi nous et je présente une prière à la mémoire de ceux qui nous ont quittés, particulièrement Mme **Nadia TRIFI**.*

**MERCI**

# Tables des matières

Introduction générale.....	1-2
----------------------------	-----

## Chapitre I

I-1- Introduction :.....	3
I- 2- Formation du siliciure lors du contact métal / silicium :.....	4
I-2-1- Définition d'un siliciure :.....	4
I-2-2- Classification des siliciures :.....	6
I -2-3- Rappel sur la diffusion :.....	6
1- Principaux mécanismes de diffusion :.....	6
2-Équations de la diffusion :.....	7
3- Solution des équations de FICK :.....	8
I-2-4- : Mécanismes de Formation des siliciures :.....	10
I-2-5 : Prédiction de formation des phases :.....	13
I -2-6 : Redistribution des dopants au cours de la siliciuration :.....	16
I-3 - Le système chrome –silicium, les siliciures de chrome :.....	17
I-3-1- L'espèce diffusante :.....	18
I -3-2- Comportement du dopant sur la formation des siliciures de chrome :.....	21
I -3-3- Changement de volume pendant la formation de siliciure :.....	24

## Chapitre II

II.1. Introduction :.....	25
II.2. L'implantation ionique :.....	25
II.2.1 Procédé général :.....	26
II.2.2. Interaction d'une particule chargée avec un solide :.....	26

II.2.3. Distribution des ions après implantation ionique dans une cible :.....	27
II.3. Les techniques de dépôt de couche minces et recuit thermique :.....	30
II.3.1. Les méthodes physiques PVD :.....	30
II.3.1.1. Dépôt par évaporation :.....	30
II.3.2. Pulvérisation cathodique (sputtering) :.....	32
II.3.3. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :.....	33
II.4. Le recuit thermique rapide :.....	34
II.4.1. Introduction :.....	34
II.4.2. Le cycle du recuit thermique rapide :.....	35
II.5. Les méthodes de caractérisation :.....	38
II.5.1. La spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) :.....	38
II.5.1.1. Introduction :.....	38
II.5.1.2. Principe de la technique :.....	38
II.5.1.3. Concepts de bases :.....	38
II.5.1.4. Facteur cinématique :.....	40
II.5.1.5. Dispositif expérimental :.....	41
II.5.1.6. Mesure de l'épaisseur des couches minces :.....	41
II.5. 2. Caractérisation par les diffractions de rayons X :.....	44
II.5.2.1. Introduction :.....	44
II.5.2.2. Méthodes de dépouillement des spectres DRX :.....	46
II.5.3. Mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes :.....	46

## **Chapitre III**

III.1 .Introduction :.....	48
----------------------------	----

III.2. Elaboration des échantillons :.....	48
III.3. Caractérisation physico-chimique du système Cr/Si :.....	50
III.3.1. Étude de la Formation de siliciure de chrome sur le substrat Si (100) par DRX:.....	50
1/ Effet de la température de recuit sur la formation des siliciures de chrome :...	50
2/ Effet de la durée de recuit sur la formation de siliciure :.....	51
III.3.2. Etude de la Formation de siliciure de chrome sur le substrat Si (100) par la rétrodiffusion de Rutherford (RBS):.....	54
1/ Etude de l'influence de la température de recuit par RBS :.....	54
2/ Etude de l'influence du temps de recuit par RBS :.....	58
3/ Cinétique de formation du siliciure CrSi <sub>2</sub> :.....	61
III.4. Caractérisation électrique de la couche Cr/si :.....	63
III.4.1. Mesure de la résistance carrée $R_{\square}$ en fonction de la température :.....	63
III.4.2. Mesure de la résistance carrée $R_{\square}$ en fonction du temps de recuit :.....	65
Conclusion générale :.....	67-68

# Liste des tableaux

## Chapitre I

<b>Tableau .1-:</b> Quelques caractéristiques de siliciures utilisés en microélectronique...	4
<b>Tableau- I-2 :</b> Propriétés physiques, mécaniques et thermodynamiques des siliciures de chrome.....	20
<b>Tableau I-3 :</b> Valeurs de l'épaisseur du silicium consommé ( $t_{Si}$ ) et l'épaisseur du siliciure résultant ( $t_{sil}$ ) en unité de l'épaisseur du métal.....	24

## Chapitre III

<b>Tableau III.1.</b> Les différents échantillons.....	49
<b>Tableau III.2.</b> Température de formation du siliciure $CrSi_2$ et son épaisseur Pour différentes températures de recuit du système Cr/Si(As).....	58
<b>Tableau III.3 :</b> Temps de formation de la phase de siliciure ( $CrSi_2$ ) Pour un recuit rapide à $500^\circ C$ .....	58

# Liste des figures

## Chapitre I

<b>Figure I- 1</b> : Formation de siliciures.....	4
<b>Figure I.2.</b> Schéma des principaux mécanismes de migration des atomes: a)Mécanisme lacunaire, b) mécanisme interstitiel direct, c) mécanisme interstitiel indirect.....	6
<b>Figure I-3-</b> les profils de concentration pour trois valeurs de Dt.....	12
<b>Figure –I-4-</b> Profils de concentration C avec la durée de diffusion.....	12
Figure I-5- Diagramme schématique présentant la formation de phase dans l'interaction métal–Si. La première phase, $Mm Si_n$ , formée à l'interface M/Si et après consommation d'un élément le système tend à l'équilibre par formation des composés riches en élément qui n'a pas réagi.....	15
<b>Figure I.6.</b> Diagramme de phase Cr-Si .....	18
<b>Figure 1.7.</b> La distribution d'arsenic dans la structure Cr/Si à différentes températures de recuit.....	23
<b>Figure I-8</b> : Changement de volume pendant la formation du siliciure de chrome d'épaisseur $1000\text{Å}$ .....	25

## Chapitre II

<b>Figure II.1.</b> Des différents phénomènes se produisant aux cours d'une implantation ionique.....	28
<b>Figure II.2</b> Parcours R et parcours projeté $R_p$ des ions dans la matière.....	28
<b>Figure II. 3</b> Schéma type d'un implantateur ionique.....	30
<b>Figure II.4</b> Principe de pulvérisation cathodique .....	33
<b>Figure II.5</b> Schéma d'un four de recuit thermique rapide.....	37
<b>Figure II. 6</b> L'allure d'un cycle de RTP.....	37

<b>Figure II.7.</b> Principe de l'analyse RBS avec trajectoire et énergie des particules.....	39
<b>Figure II.8.</b> Diffusion élastique de particules chargées incidentes (a) suite à une interaction coulombienne avec un noyau cible (A).....	39
<b>Figure II.9.</b> Schéma d'un montage général de la technique RBS.....	41
<b>Figure II.10</b> Schéma représentatif d'un spectre RBS avec la variation de FWHM en fonction de l'épaisseur de la couche.....	43
<b>Figure II.11</b> Représentation schématique de la loi de Bragg donnant les directions où les Interférences sont constructrices pour un matériau cristallin.....	45
<b>Figure II.12</b> Schéma typique du dispositif de la diffraction des rayons X (Bragg Brentano).....	45
<b>Figure II.13 :</b> Principe de mesure de résistivité quatre pointes : (a) Montage pointes en ligne, (b) Montage VanDer Pauw.....	47

### **Chapitre III**

<b>Figure III.1</b> Spectre DRX du système Cr/Si (AS) non recuit.....	51
<b>Figure III-2 :</b> Spectre de DRX du système Cr/Si(As), recuit pendant 45s à 450°C.....	51
<b>Figure III.3 :</b> Spectre de DRX du système Cr/Si(As), recuit pendant 45s a) à 475°C° ; b) à 550°C.....	52
<b>Figure III.4 :</b> Spectre DRX du système Cr/Si recuit à 550°C pendant 20s.....	53
<b>Figure III. 5 :</b> Spectre DRX du système Cr/Si(As) recuit à 550 °C pendant 30s.....	53
<b>Figure III.6 :</b> Spectre DRX du système Cr/Si recuit à 550°C pendant 45s.....	54
<b>FigureIII.7</b> Spectres RBS du système Cr/Si(As) implanté à l'arsenic Non recuit et recuit RTA pendant.....	56
<b>Figure III.8.</b> Spectre RBS du système Cr/Si(As) implanté à l'arsenic non recuit et recuit (RTA) pendant 45s pour (500, 550,et 600°C).....	56
<b>Figure III.9 :</b> Profils des concentrations atomiques du système Cr/Si(As) non recuit et recuit pendant 45s ; a)450°Cet 475°C ; b) 500°C, 550°C et 600°C.....	57

<b>Figure III.10</b> : Spectres RBS du système Cr/Si(As) implanté à l'arsenic ( $10^{15}$ at/cm <sup>2</sup> ) Non recuit et recuit RTA 500°C en (20s et 45s).....	60
<b>Figure III.11.</b> Profils des concentrations atomiques du système Cr/Si(As) non recuit et recuit à 500°C pendant 20s et 45s.....	60
<b>Figure III.12</b> spectres RBS du système Cr/Si non implanté à l'arsenic et recuit RTP ,450 et 500°C en (45s et 60s).....	61
<b>Figure III.13</b> Profils de concentration atomique du Système cr/Si non implanté.....	61
<b>Figure III.14</b> Évolution de l'épaisseur de CrSi <sub>2</sub> du système Cr-Si.....	63
<b>Figure III.15</b> Variation de la perte d'énergie en fonction du temps de recuit pour Cr/Si RTA à 500°C.....	63
<b>Figure.III.16.</b> Montage électrique à quatre pointes.....	64
<b>Figure III.17</b> .variation de la résistance carrée en fonction de la température de recuit pendant 45s.....	65
<b>Figure III.18.</b> Variation de la résistance carrée en fonction du temps de recuit par une température de 500°C.....	66

# Introduction générale

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les circuits intégrés issus de la microélectronique sont aujourd'hui présents dans tous les domaines de notre vie quotidienne. Les composants élémentaires de ces circuits sont les transistors, la miniaturisation de ces derniers couplée à l'utilisation de nouveaux matériaux et de nouvelles techniques de fabrication, amènent de nouveaux défis d'intégration.

Effectivement, les couches minces jouent un rôle très important dans presque tous les domaines de la technologie moderne particulièrement les siliciures et l'étude de l'interaction métal-silicium est d'une grande importance, particulièrement, dans les applications des siliciures comme barrière Schottky ou contact ohmique dans la technologie des circuits intégrés [1].

L'utilisation des siliciures permet d'augmenter la vitesse de commutation en réduisant les résistances de contact et d'interface dans les transistors MOS (Complementary Metal Oxyde Silicon). La plupart des métaux de transition forment des composés intermétalliques avec le silicium et sont utilisés comme matériaux de contact et d'interconnexion dans les dispositifs de la microélectronique. Les plus utilisés étaient les disiliciures  $TiSi_2$  et  $CoSi_2$ , mais avec la réduction de la taille des composants, ces derniers atteignent leurs limites de fiabilité, ce qui impose l'intégration de nouveaux composés [2-5]. Le choix du siliciure doit par conséquent tenir compte de ses propriétés électriques mais aussi de ses caractéristiques thermocinétiques et métallurgiques (stabilité thermique, espèce mobile). En effet, les composants peuvent subir une élévation de température soit au cours de la fabrication (lors de l'encapsulation) soit au cours de fonctionnement et il peut s'ensuivre des interdiffusions entre les couches minces métalliques et le substrat de silicium. Selon la nature du métal, cela peut se traduire par une inter diffusion, soit par la formation à l'interface de composés bien définis, ce qui peut être gênant s'il se produit de façon incontrôlée au cours du fonctionnement, par contre s'il est volontairement provoqué et maîtrisé, peut conduire à des contacts de structures cristalline .

Le chrome est généralement utilisé comme couche d'adhérence entre le tungstène et le silicium. Dans un procédé de fabrication, l'intégrité des structures telle que W/Cr/Si pendant le traitement thermique qui suivent le dépôt des métaux est d'une grande importance pour préserver les caractéristiques des dispositifs [6].

Les recuit Thermique rapide (RTP) de la structure chrome –silicium conduit à la formation de plusieurs composés ( $CrSi$ ,  $CrSi_2$ ,  $Cr_5Si_3$ , et  $Cr_3Si$ .) il apparaît, que dans la plupart des cas, une seule phase se développe selon l'épaisseur de la couche métallique déposée.

## **Introduction générale**

---

En général, c'est la phase  $\text{CrSi}_2$  qui présente les caractéristiques d'un semi-conducteur à bande interdite égale à 0,3eV [7-10]. Ce qui le prédispose à la fabrication d'hétérojonctions électriques (diode laser) et des dispositifs optoélectroniques (détecteurs à infrarouge).

Le travail engagé dans le cadre de cette thèse concerne l'étude du siliciure de chrome, pour connaître le comportement de ce dernier au cours en contact avec le silicium au cours des recuits et nous permettre d'acquérir les informations nécessaires quand à la formation du siliciure  $\text{CrSi}_2$ .

Ce manuscrit est réparti en trois chapitres :

Le premier chapitre est réservé aux notions générales sur les siliciures et une étude particulière sur les siliciures de chrome.

Le deuxième chapitre est consacré à une exposition brève des différentes techniques d'investigation utilisées, ainsi que leurs principes de base.

Le troisième chapitre regroupe les différents résultats expérimentaux obtenus sur le phénomène d'interdiffusion dans le système chrome-silicium ainsi que leurs interprétations.

Une conclusion générale finalise enfin ce travail.

# Chapitre 1

---

Notions théoriques sur les siliciures métalliques

## Chapitre I : Notions théoriques sur les siliciures métalliques

### I-1- Introduction :

Les couches minces métalliques jouent un rôle très important dans presque tous les domaines technologiques modernes, particulièrement celui de la micro-électronique [1-3]

Un siliciure est un composé binaire du silicium avec une autre espèce chimique, généralement un métal, obtenu par réaction à l'état solide de ce dernier évaporé sur le substrat de silicium.

Plusieurs études ont montré qu'un certain nombre de siliciures présentent un comportement semi-conducteur qui leur permet de trouver leur application technologique en micro et optoélectronique.

En raison de leur bonne conductivité électrique et grande stabilité thermique, les siliciures des métaux de transition (groupe IIIA et IIB) et des matériaux réfractaires (groupe IVA et VA et VIA) ou presque nobles (groupe VII) sont d'excellents pour la microélectronique. Ils sont principalement employés dans les contacts ohmiques ou redresseur (barrière Schottky) [1,2] sur silicium et dans les interconnexions soit entre les dispositifs, soit sur les dispositifs et l'extérieur (connexion entre deux grilles) [11 ],

Pour mieux comprendre les mécanismes qui contrôlent les interfaces métal/siliciure et siliciure /silicium. En effet cette phase siliciure peut être gênante si elle se produit de façon incontrôlée durant le fonctionnement mais peut être aussi utile comme dans le cas Schottky [1,5] ohmique ou redresseur.

A cause de leur faible résistivité et bonne stabilité thermique et leur bonne adhérence à Si et à SiO<sub>2</sub> par rapport aux métaux simple [2,3, 4, et 7,12...], le contact métal –silicium est remplacé par le contact siliciure –silicium.

Quelques propriétés importantes des siliciures pertinents pour la microélectronique sont données dans le tableau 1

Siliciure	T de formation (°C)	T de fusion (°C)	Unité de Si Consommée par unité de métal	Unité de siliciure formé par unité de métal	Espèce diffusante majoritaire	Résistivité ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )
TiSi <sub>2</sub> C49	700-900	-	2,22	2,33	Si	80
TiSi <sub>2</sub> C54	700- 900	1500	2,22	2,44	Si	13-16
Co <sub>2</sub> Si	300-450	1330	0,90	1,47	Co	70
CoSi	450-650	1460	1,81	1,98	Si	147
CoSi <sub>2</sub>	650-900	1330	3,61	3,45	Co	15
Ni <sub>2</sub> Si	200-350	1300	0,91	1,49	Ni	24
NiSi	350-750	900	1,83	2,01	Ni	10-20
NiSi <sub>2</sub>	750-900	993	3,66	3,59	Ni	40-50
MoSi <sub>2</sub>	525	2020	2,57	2,60	Si	12-20
TaSi <sub>2</sub>	650	2200	2,21	2,40	Si	20-40
WSi <sub>2</sub>	650	2160	2,52	2,58	Si	13

Tableau I.1: Quelques caractéristiques de siliciures utilisés en microélectronique [2]

**I- 2- Formation du siliciure lors du contact métal / silicium :**

**I-2-1- Définition d'un siliciure :**

La formation des siliciures est un phénomène qui a lieu à la suite de l'interaction entre deux phases solides en contact. C'est un mécanisme qui nécessite la présence d'une phase métallique (M) déposée sur un substrat de silicium généralement monocristallin qui, après traitement thermique, est consommée pour former une phase  $M_x Si_y$ .

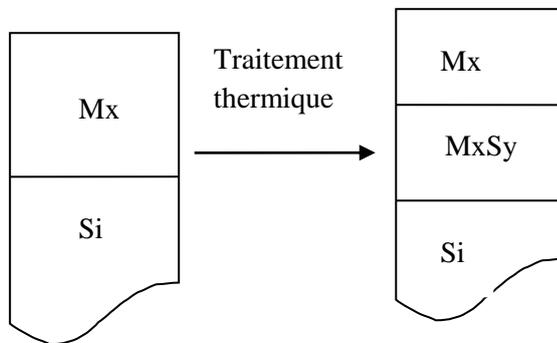


Figure I- 1 : Formation de siliciures

Les réactions à l'état solide ont lieu à des températures bien au-dessous du point eutectique [13,14], la formation du siliciure apparaît au niveau de l'interface M/Si. Après la déposition de la couche métallique sur le substrat de silicium, le composé ainsi obtenu subit un recuit rapide afin d'amorcer la réaction inter faciale.

Au cours de ce traitement thermique, et pour des températures élevées le métal réagit avec le silicium et la couche  $M_xSi_y$  ainsi formée à l'interface M/Si est plus grande jusqu'à consommation complète du métal.

La déposition du film métallique est réalisée par CVD (Chimical Vapor Déposition) ou par évaporation ou par pulvérisation sur un substrat de silicium ou de dioxyde de silicium. La réaction inter faciale est induite par un traitement thermique généralement un recuit rapide. Il en résulte la formation d'un ou de plusieurs siliciures.

L'analyse de la réaction inter faciale en fonction du temps et de la température de recuit indique la nature de la phase formée (siliciure).

Les diagrammes de phase des systèmes M/Si montrent en général l'existence de trois types de siliciures, Mais ces composés intermédiaires ne peuvent pas tous croître comme des phases dominantes [16] ce sont :

- des siliciures riches en métal ( $M_2Si$ ),
- des mono siliciures ( $MSi$ )
- Ou des siliciures ( $MSi_2$ ).

La formation du siliciure et les cinétiques de réaction à l'interface M/Si dépendent fortement de la nature de la couche métallique déposée (épaisseur, dimension des grains, pureté et défauts), du substrat de l'épaisseur du dioxyde native ( $SiO_2$ ) et des paramètres de dépôt du métal. [16]. Les siliciures riche en métal se forme en général à des températures allant de  $200^\circ C$  à  $350^\circ C$  ( $CoSi_2$ ) ; leur cinétique de croissance suit une loi parabolique avec une énergie d'activation de l'ordre de 1, 5 eV [15,17].

Les mono siliciures apparaissent à partir de  $350^\circ C$  à l'exception de  $PtSi$  qui ne se forme qu'à  $700^\circ C$ . Leur cinétique de croissance suit une loi parabolique avec une énergie d'activation variant de 1,6 à 2,5 eV.

Les di siliciures se forment à des températures très élevées de  $600^\circ C$  sauf pour le  $CrSi_2$  qui se forme à  $450^\circ C$ . d'après la bibliographie, leur énergie d'activation varie de 1,7 à 3,2 eV. Ces siliciures croissent linéairement avec le temps au cours des premiers stades leurs cinétiques de formation sont très sensibles aux impuretés surtout l'oxygène [15-17].

### I-2-2- Classification des siliciures :

On distingue trois classes de siliciures :

1. Les siliciures de métaux presque nobles .Ils se forment à basse température, leur réactivité chimique est faible, ils sont utilisés dans les contacts ohmiques et Schottky.

2. Les siliciures de terres rares, se formant pour des températures basses, ils ont une faible barrière de potentiel avec le silicium de type n ( $\sim 0,38$  eV), ils sont utilisés pour leur propriétés optiques [4].

3. Les siliciures des métaux réfractaires, sont utilisés dans la métallisation des circuits électronique à cause de leur haute stabilité thermique

### 1-2-3- Rappel sur la diffusion :

Avant de traiter le phénomène de croissance des siliciures, un rappel sur les phénomènes de diffusion en général, dans un matériau est nécessaire.

Le terme diffusion est relatif aux déplacements individuels des atomes, sous l'action de la température, à l'intérieur du réseau cristallin, qui aboutit à un transfert de matière. Il fait intervenir certains mécanismes de diffusion.

#### ❖ Principaux mécanismes de diffusion :

Dans un réseau cristallin, le transport de matière et donc la diffusion est rendu possible grâce à la présence de défauts ponctuels (lacunes, interstitiels,...) ou étendus (dislocation, joints de grain,...).Les principaux mécanismes sont représentés sur la Figure 1.2 [18].

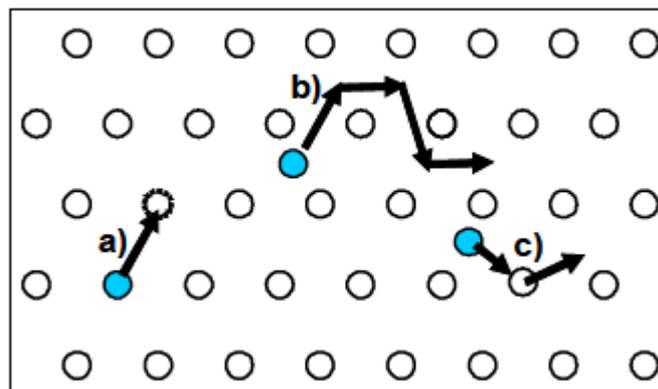


Figure I.2. Schéma des principaux mécanismes de migration des atomes: a) Mécanisme lacunaire, b) mécanisme interstitiel direct, c) mécanisme interstitiel indirect. [18]

**a) Mécanisme lacunaire :**

Pour toute température non nulle ( $T > 0$  K), un certain nombre de sites, appelés lacunes, sont vacants. Un atome voisin pourra se substituer à une de ces lacunes (Figure I.2. a). La vitesse de migration des atomes utilisant ce mécanisme va dépendre de facteurs tels que la nature de l'atome qui migre et de la matrice dans laquelle il migre, de la concentration des lacunes. Ce mécanisme est le plus fréquent dans le cas de l'autodiffusion dans les métaux purs.

**b) Mécanisme interstitiel direct :**

L'atome en migration se déplace dans le réseau cristallin de site interstitiel en site interstitiel (Figure I.2. b), n'étant pas limité par le nombre de défauts présents dans la matrice. La vitesse de migration est très grande. Ce mécanisme concerne essentiellement les éléments de petites tailles qui se dissolvent en position interstitielle (H, C, N par exemple pour les métaux).

**c) Mécanisme interstitiel indirect :**

Ce mécanisme correspond à un couplage entre un atome en position interstitielle et un atome en substitution dans le réseau (Figure I.2. c). Suggéré pour expliquer l'autodiffusion du silicium à haute température, l'atome va utiliser alternativement une position interstitielle et substitutionnelle au réseau. [18,19]

**❖ Équations de la diffusion :**

C'est en 1855 que A.Fick proposa, par analogie avec la loi de Fourier pour l'écoulement de la chaleur l'équation qui porte maintenant son nom [18,19], selon laquelle en présence d'un gradient de concentration  $\partial C / \partial x$  (système unidirectionnel), il s'établit un flux d'atomes proportionnel à ce gradient :

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{I.1})$$

$J$  : est le flux de particules diffusantes.

$D$  : est le coefficient de diffusion, exprimé en  $[\text{cm}^2/\text{s}]$ .

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

$X$  : la distance dans la direction retenue.

Cette relation rend compte du 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:

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial x} + \langle V \rangle \cdot C \quad (\text{I.2})$$

Où  $\langle V \rangle$  est la vitesse moyenne de déplacement de particules dans le cas de la diffusion non uniforme (la gradient de concentration  $\partial c$  dépend du temps et du profil).

On est en présence de la deuxième loi de Fick appelée équation de continuité.

$$\frac{\partial j}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (\text{I.3})$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \langle V \rangle \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{I.4})$$

En absence du terme du transport et en considérant que D est indépendant de la composition. Elle se produit à :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{I.5})$$

#### ❖ Solution des équations de FICK :

Du point de vu mathématique, la deuxième équation de Fick est une équation différentielle linéaire du second ordre. D'après les références [18-22], Pour la résoudre, il est nécessaire de définir les conditions initiales et les conditions aux limites.

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

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{I.6})$$

#### a) 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 [13,13].

Les conditions initiales est aux limites sont :

$$t = 0 ; c(x, 0) = Q \cdot \sigma(x) \quad (\text{I.7})$$

Où

$\sigma$  : est la fonction de distribution de Dirac.

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

La condition de normalisation est :

- $\forall t : \int_0^{\infty} c \cdot dx = Q$  Pour la couche mince.
- elle est :  $\int_{-\infty}^{\infty} c \cdot dx = Q$  Pour le sandwich.

Pour la couche mince superficielle la solution est :

$$c(x, t) = \left[ \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \right] \exp \left[ -\frac{x^2}{4Dt} \right] \quad (\text{I.8})$$

Et pour la couche mince en sandwich nous avons évidemment

$$c(x, t) = \left[ \frac{Q}{2\sqrt{\pi Dt}} \right] \exp \left[ -\frac{x^2}{4Dt} \right] \quad (\text{I.9})$$

**b) Concentrations superficielles maintenues constantes:**

Dans le cas de certains traitements de surface par maintien du métal dans une atmosphère déterminée on admet que l'équilibre métal /atmosphère s'établit à la surface. La concentration superficielle

$C_1 = \text{constante}$

Conditions initiales:

$$t = 0, x > 0, C(x, 0) = C_0.$$

Conditions aux limites:

$$\forall t > 0, x = 0, C(0, t) = C_1.$$

La solution s'écrit:

$$\frac{C - C_1}{C_0 - C_1} = \operatorname{erf} \left[ \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (\text{I.10})$$

Dans le cas d'un traitement sous vide  $C_1=0$  en surface la solution est :

$$\frac{C}{C_0} = \operatorname{erf} \left[ \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (\text{I.11})$$

Et dans le cas le concentration initial  $C(x, 0) = C_0 = 0$ .

$$\frac{C}{C_1} = 1 - \operatorname{erf} \left[ \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (\text{I.12})$$

**c) Placage (la distribution est dite infinie) :**

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

$$C_s = \frac{C_1 + C_2}{2} \text{ et } C_0 = C_1 \quad (\text{I.13})$$

Nous obtenons l'expression suivante :

$$\frac{C - C_1}{C_2 - C_1} = \frac{1}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left[ \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \right] \quad (\text{I.14})$$

**I-2-4- : Mécanismes de Formation des siliciures :**

La formation de siliciures à l'interface M/Si à travers la réaction thermique est induite par la diffusion à l'état solide, d'un point de vue thermodynamique. Le système est hors équilibre si le film mince est déposé à température ambiante ou à basse température. Pour permettre la diffusion des deux espèces M et Si, on doit soumettre le couple M-Si à un recuit thermique. Le métal et le silicium peuvent alors réagir chimiquement entre eux et l'énergie libre du système est abaissée suite à la formation de composés  $M_xSi_y$ . Il apparaît alors évident que la nucléation de phases particulières ainsi que leur croissance, sont deux facteurs pouvant jouer un effet déterminant sur les cinétiques de siliciuration dans le système binaire M-Si. Différents processus affectent la formation des phases lors de la réaction à l'état solide

après recuit .Certains auteurs suggèrent que la cinétique de croissance est contrôlée par les mécanismes de la diffusion [13].

**a) Cinétique contrôlée par la réaction :**

Elle a lieu dans le cas des siliciures des métaux réfractaires  $\text{TSi}_2$ ,  $\text{VSi}_2$ ,  $\text{Cr Si}_2$ ,  $\text{Nb Si}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{Ta Si}_2$ ,  $\text{WSi}_2$  [15]. L'épaisseur du siliciure est une fonction linéaire du temps et une croissance latérale uniforme est observée. Cela a lieu, lors de la formation de ces siliciures quand la diffusion de l'espèce mobile (Si) est plus rapide que la réaction qui se produit à l'interface M/Si, ainsi la réaction contrôle le mécanisme de croissance on dit alors que la formation est limitée par la réaction interrassiale.

Les variations de l'épaisseur de la couche formée sont données par :

$$x = D \cdot t \quad ; D(t) = D_0 e^{\left(-\frac{E_a}{KT}\right)} \quad (\text{I.15})$$

Avec : D (cm<sup>2</sup>/s) le coefficient de diffusion à la température T

$E_a$  (eV) indique l'énergie d'activation ;

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

**b) Cinétique contrôlée par la diffusion :**

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

L'épaisseur de la couche croissante varie paraboliquement avec le temps de recuit.

$$x^2 = D \cdot t \quad \text{et } D = D_0 e^{\left(-\frac{E_a}{KT}\right)} \quad (\text{I.16})$$

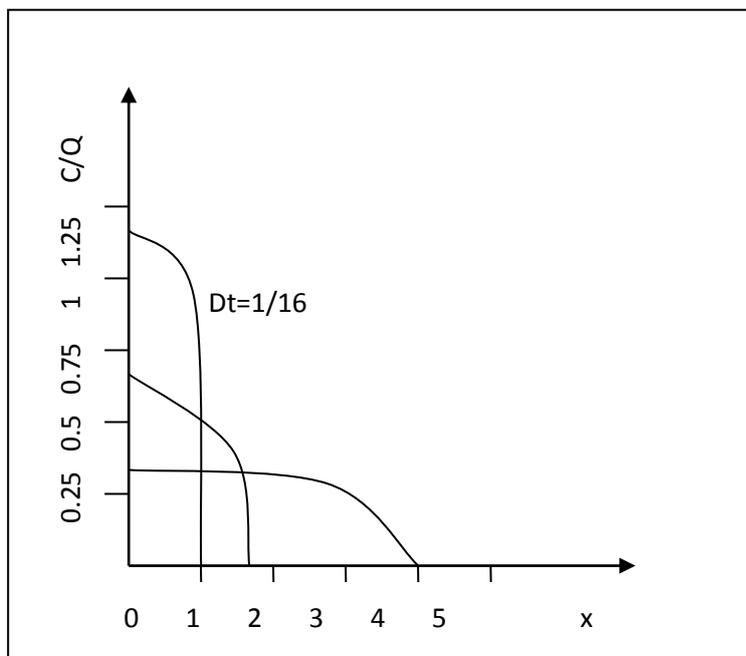


Figure I-3- les profils de concentration pour trois valeurs de  $Dt$

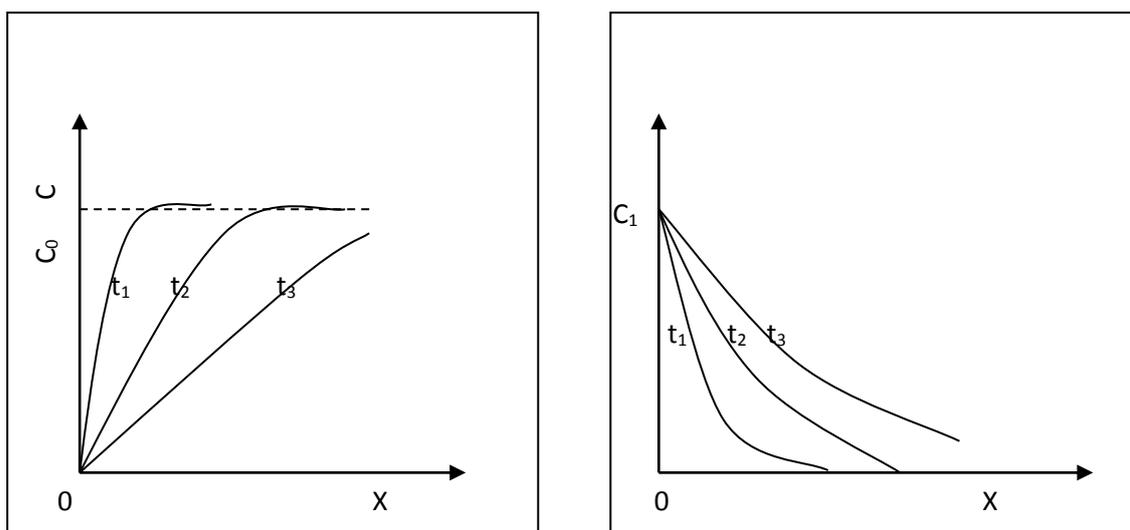


Figure –I-4- Profils de concentration  $C$  avec la durée de diffusion [20]

La majorité du mécanisme de croissance d'un grand nombre des siliciures de métaux de transition est gouverné par la diffusion, l'énergie d'activation pour ce phénomène varie de 1,3 eV pour  $Pb_2$  à 2,8 eV pour  $Ru_2Si_3$ . [2,3,24, 25]

Les systèmes de cette catégorie occupent une large gamme de températures inférieures aux températures eutectiques.

### c) Cinétique contrôlée par la nucléation :

la formation des siliciures par nucléation se produit rapidement dans un intervalle de température très réduit de  $10^\circ$  à  $30^\circ C$  [23,25 et 26] ce type de réaction montre une indépendance d'une certaine valeur critique de température au-dessus de laquelle la séquence de formation du siliciure est très rapide, il en résulte ainsi une croissance latéralement uniforme.

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

### I-2-5 : Prédiction de formation des phases :

L'inter diffusion dans les couches minces est plus rapide que dans le cas de l'état massif et peut être observée pour des températures basses [29], ceci est dû surtout au fait que les interfaces sont plus propres en plus d'une structure granulée, d'où la possibilité aux atomes de se mouvoir librement à travers les joints de grains et leurs interfaces. Comme la croissance des siliciures s'effectue de manière séquentielle [30] ; il est possible de prédire les phases susceptibles de se former à l'interface métal / silicium. Dans la plupart des cas les phases riches en métal se forment en premier à l'interface. Cependant, dans certains cas les siliciures représentent la phase qui se forme à l'interface comme le V-Si, Cr-Si, Nb-Si et Zr-Si. [31]

D'après certains auteurs, les facteurs pouvant gouverner la germination du premier siliciure sont [32,35]

- le degré de propreté de l'interface métal / silicium
- la pureté du film et du substrat
- la diffusivité du métal dans le silicium et réciproquement
- l'énergie libre de formations des différentes phases
- la température de réaction.

Plusieurs chercheurs ont contribué à l'élaboration de modèles pouvant prédire la formation des phases. D'après la règle de Walser et Bene [33], la première phase qui se forme à l'interface métal/ silicium est la phase cristalline ayant le plus haut point de fusion,

voisin du point eutectique le plus bas dans le diagramme de phases binaires (cette règle n'est pas vérifiée pour certains systèmes tel que Pt-Si [32]).

Pretorius et *al.* [26] préfèrent définir une chaleur effective de formation (Effective Heat Formation EHF) donnée comme suit :

$$\Delta H_{eff}^0 = \Delta H^0 \times \frac{\text{Concentration effective de l'élément limitant}}{\text{Concentration de l'élément limitant dans le composé}} \quad (\text{I.17})$$

Avec :  $\Delta H^0$  la chaleur de formation standard du composant (en kJ/mole).

Quand la concentration effective d'un élément est inférieure à sa concentration dans le composé à former, cet élément est « l'élément limitant » pour la formation du composant. Ils supposent plus loin que la concentration effective est déterminée par la composition au minimum du liquides et formulent la « règle de phase » suivante :

« Les phases réagiront les unes avec les autres pour former une phase avec une composition de l'une des phases en interaction, dont la chaleur effective de formation, calculée à la concentration la plus proche de celle du minimum de liquides dans cette marge de composition, est la plus négative » [26].

Le modèle EHF n'est pas vérifié pour certains systèmes dont le minimum de liquides n'est pas bien défini, ou en raison des problèmes possibles de nucléation (ex : Gd/Si).

La recherche des autres phases fut continuée par d'autres, K.N.Tu et *al.* [30] constatent qu'une deuxième phase peut se former et croître simultanément avec la première phase quand l'épaisseur de cet dernière atteint une épaisseur critique. D'autre part, Tsau et *al.* [26,34] prétendent que la seconde phase qui se forme est celle dont le point de fusion est proche de celui de la première phase qui apparaît. Elle est riche en élément qui n'a pas réagi si les composés entre la première phase et l'élément non réagi ont un point de fusion convenable. La prochaine phase qui se forme est celle correspondant à une différence de température  $\Delta T$  la plus faible, entre le péreutectique et la phase liquide supérieure (Figure 1.5). D'un autre coté si l'épaisseur du métal est supérieure à celle du silicium, les phases prédites par le diagramme de phase croissent séquentiellement à l'interface.

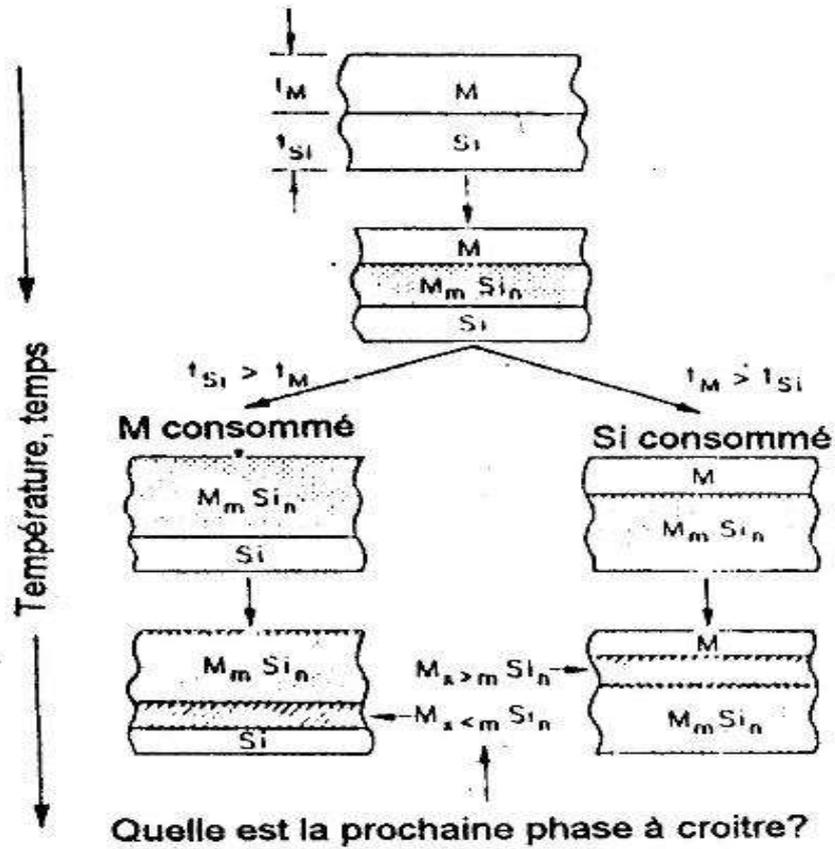


Figure I-5- Diagramme schématique présentant la formation de phase dans l'interaction métal-Si. La première phase,  $M_m Si_n$ , formée à l'interface M/Si et après consommation d'un élément le système tend à l'équilibre par formation des composés riches en élément qui n'a

**I -2-6 : Redistribution des dopants au cours de la siliciuration :**

Le dopage des semi-conducteurs est un élément clef pour la fabrication des composants électroniques. Les propriétés électroniques intéressantes sont donc liées à la possibilité de « doper » le matériau par l'introduction d'impuretés adéquates (les dopants) permettant d'introduire les porteurs libres. Dans le silicium (élément de la colonne IV de la classification périodique), les donneurs sont les éléments de la colonne V (les plus utilisés étant le phosphore et l'arsenic), tandis que les accepteurs sont les éléments de la colonne III (le plus utilisé étant le bore).

Bien que, dans les technologies modernes les dopants soient introduits par l'implantation ionique, des recuits à haute température sont nécessaires, ne serait-ce que pour restaurer la qualité cristalline du matériau endommagé par l'implantation ionique et « activer » les dopants (c'est-à-dire les positionner en site substitutionnel où ils sont électriquement actifs) [21]. Au cours de ces traitements à haute température les profils de dopants (c'est-à-dire leur répartition dans le silicium) sont déformés à cause du phénomène tout à fait général de la diffusion provoquée par la température, provoquant ainsi une redistribution des dopants.

D'après certains auteurs, ces derniers ont une influence sur la cinétique de croissance et les propriétés électriques des siliciures et leur redistribution peut changer les propriétés électriques de la structure siliciure-silicium. L'interaction entre les dopants du silicium et les siliciures est d'une importance cruciale pour la technologie du silicium, et leur redistribution peut changer les propriétés électriques de la structure. Ceci a pour conséquence [19,37] :

- Le rejet du dopant par la phase inter faciale, puis l'effet d'accumulation du dopant à l'une des deux interfaces métal / Siliciure ou Siliciure / Silicium (effet appelé Snow plow).

-La ségrégation du dopant dans le silicium et dans le métal à l'interface, ou son rejet à la surface de l'échantillon [36].

Ces effets sont associés aux facteurs suivants :

1- l'augmentation de la diffusion dans le silicium suite à un axe d'interstices et de lacunes.

2- la tendance d'une croissance épitaxiale de siliciures ayant une solubilité plus basse que les films.

3- la nature de stabilité chimique des liaisons métal – Si par rapport aux liaisons métal–siliciures et siliciures–silicium.

4- la tendance du dopant à s'évaporer à la surface.

Ces effet sont dus surtout à la solubilité du dopant dans le siliciure, aux coefficients de ségrégation à la surface et à l'interface siliciure/silicium et aux pertes par évaporation durant le traitement.

### **I-3 - Le système chrome –silicium, les siliciures de chrome :**

Le chrome est un élément chimique de symbole Cr et de numéro atomique 24. Son étymologie vient du grec *chroma* signifiant couleur, car les composés du chrome sont diversement colorés.

Le chrome fait partie de la série des métaux de transition. C'est un métal dur, d'une couleur gris acier argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement.

Le silicium cristallise dans la structure diamant où on a deux mailles cubiques à face centré (CFC) imbriquées l'une dans l'autre. Sa maille principale, est composée de 8 atomes et le paramètre du réseau "a" vaut 5.431 Å.

Le chrome, lui cristallise dans une structure cubique centrée (CC) avec un paramètre "a" égal à 2.8152 Å.

Les siliciures de chrome formés, d'après le diagramme d'équilibre Cr/Si illustré sur la figure, 1.6, sont exprimés par les phases de siliciures suivantes : le CrSi, le CrSi<sub>2</sub>, Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Cr<sub>3</sub>Si [25].

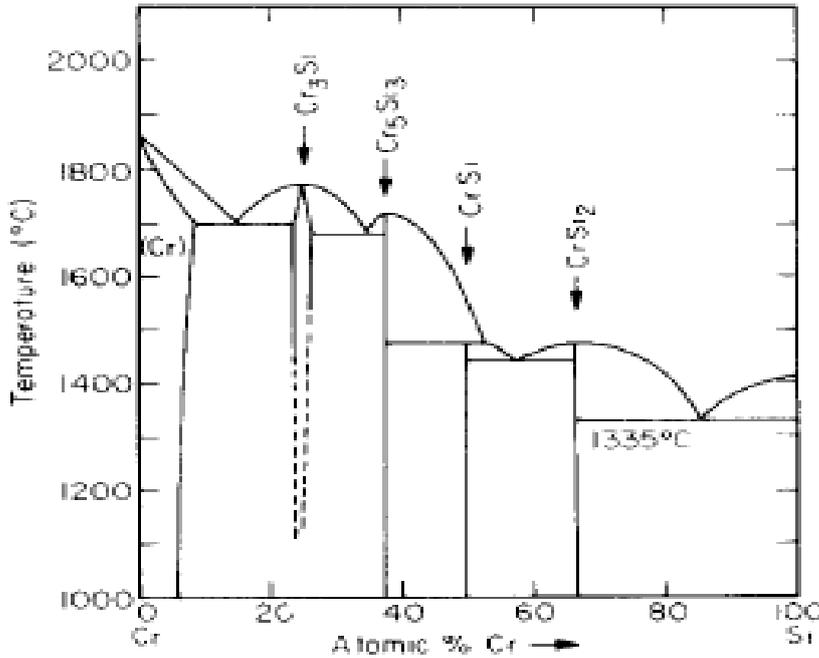


Figure I.6. Diagramme de phase Cr-Si [25]

**I-3-1- L'espèce diffusante :**

La formation de phases à l'interface M/Si est un phénomène qui se base sur la diffusion d'atomes du métal vers le silicium ou réciproquement.

Il est très important de déterminer l'espèce diffusante, durant le processus de formation du siliciure, plusieurs types de marqueurs ont été appliqués :

- déposition de couches telles que Mo, W et Ag.
- Implantation d'atomes de gaz inertes tels que Xe et Ar
- Implantation d'atomes de silicium radioactifs.

L'utilisation de marqueurs dont la masse est proche de celle du métal est déconseillée afin d'éviter le chevauchement des signaux sur le spectre RBS. Ce choix est fait de manière que le marqueur ne réagisse pas avec le silicium et qu'il n'ait aucun composé d'équilibre avec le métal.

L'utilisation des gaz inertes ne donne aucune information sur le phénomène cet inconvénient est comblé par la diffusion par le troisième type de marqueurs où quelques centaines d'atomes de <sup>31</sup>Si, sont déposés sur une partie du substrat et par une autre déposition du métal. Après recuit à la température de formation du siliciure une couche initiale de silicium radioactif est formée avec <sup>31</sup>Si.

La détermination du profil de concentration permet d'avoir des informations sur l'espèce et le mécanisme de diffusion. Selon ces trois techniques expérimentales, les atomes de métal diffusent dans le cas où la phase formée serait riche en métal, par contre à la température de formation du dissiliciure  $MSi_2$  et du mono siliciure  $MSi$ , l'espèce de diffusion dominante est le silicium.

Le diagramme de phase disponible, indique le plus souvent plusieurs phases décelées après recuit thermique ( $CrSi_2$ ,  $CrSi$ ,  $Cr_5Si_3$ ,  $Cr_3Si$ ) il apparaît, que dans la plupart des cas, une seule phase se développe. D'après Pretorius, [15, 26] les composés, ainsi formés à l'interface du système M/si sont selon l'épaisseur déposée :

- 1) quand l'épaisseur de la couche déposée est supérieure à celle du silicium c'est la formation simultanée de la plupart des phases comprises dans le diagramme de Phase.
- 2) quand l'épaisseur de la couche mince de métal est inférieure à celle du silicium c'est la formation de  $CrSi_2$  pour une température donnée. Si une fine couche de Cr est déposée sur un substrat de silicium tout le chrome serait consommé pour donner le siliciure  $CrSi_2$  et aucune phase ne sera formée par la suite
- 3) si maintenant la couche de silicium est plus mince que celle du chrome la première phase qui apparaît est le  $CrSi_2$ , elle continue à se former jusqu'à la consommation totale du silicium.

La concentration effective des réactifs à l'interface  $Cr/CrSi_2$  vont se déplacer à gauche dans le diagramme des phases (figure 1.6) et la phase  $Cr_5Si_3$  apparaîtra après la transformation totale de  $CrSi_2$  en  $Cr_5Si_3$ . Les concentrations effectives à l'interface  $Cr/Cr_5Si_3$ , se déplacent encore vers la gauche jusqu'à ce que la phase  $Cr_3Si$  devienne la plus probable à se former quand toute la couche de  $Cr_5Si_3$  sera transformée en  $Cr_3Si$ , aucune réaction ne se produira par la suite.

Pour la système  $Cr/Si$ , certains auteurs [26 et 28] ont trouvé que la phase  $CrSi_2$  a la plus grande valeur négative de chaleur de formation  $\Delta H$  ce qui correspond à la concentration du point eutectique le plus bas de système binaire, donc et selon Pretorius la phase  $CrSi_2$ , sera la première à se former.

Le tableau I.2, indique quelques propriétés physiques, mécaniques et thermodynamiques de ces phases :

Phase de siliciure	CrSi <sub>2</sub>	Cr <sub>3</sub> Si	CrSi	Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Ref.
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	4,98	6,46	5,44	5,9	[38]
Nombre de densité (10 <sup>23</sup> at/cm <sup>3</sup> )	0,2777	0,21	0,409	0,103	[39]
Structure du cristal	Hexagonale	cubique	cubique	tétragonal	[40]
Paramètre de la maille (Å)	a = 4,4281 c = 6,3691	a = 4,558	a = 4,62	a = 9,190 c = 4,636	
Module d'élasticité E (Gpa)	240,41	-	269,78	-	[41]
Dureté Hv(Gpa) à 293k	8,8-11	9-9,8	9,5-10,5	-	[42]
HRA (Gpa)	-	0,85	0,82	-	[43]
Microdureté H <sub>μ</sub> (Gpa)	11,3	10,05	1005	-	
Point de fusion (°C)	1475	1720	1475	-	
Coéf.thermique linéaire α (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	8,177+0,0099.T en une direction 25,3+0,02.T en volume	10,05	10,05	6 à 14,2	[41]
Chaleur spécifique Cp(Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )à 500°C	73,76	106,68	51,36	213,01	

Tableau- I-2 : Propriétés physiques, mécaniques et thermodynamiques des siliciures de chrome

### I -3-2- Comportement du dopant sur la formation des siliciures de chrome :

Il a été mentionné plus haut que les dopants ont une influence sur la cinétique de croissance et les propriétés électriques des siliciures. De nombreuses études ont mentionné le rôle déterminant des conditions d'implantation de l'espèce et du type de dopant (surtout de As et de P) sur la formation des siliciures.

Ainsi, la formation de siliciure sur une couche dopée  $n^+$  nécessite des températures et des temps de recuit plus importants que sur des couches peu dopées  $P^+$ . Aussi la résistivité obtenue sur une couche  $n^+$  reste supérieure même après recuit à haute température. Les atomes de As ou P se placent en substitution du silicium dans le réseau et bloquent également la diffusion du silicium.

L'arsenic est plus efficace pour empêcher la diffusion de silicium que le phosphore en raison de sa plus grande taille par rapport au silicium.

L'objectif principal de l'étude de la distribution des dopants dans le silicium est de savoir si les dopants s'accumulent à l'interface siliciure/ silicium ou ils sont incorporés dans le silicium ou finalement s'entassent à la surface siliciure /métal [44].

Des études [44], menés sur le système CrSi implanté à l'arsenic (Cr/Si(As)), ont montré que l'arsenic, initialement présent dans le silicium est rejeté par le siliciure  $CrSi_2$  pour finir s'accumuler à l'interface  $CrSi_2/Si$ , les atomes P et B sont transportés du substrat vers la surface de la couche  $CrSi_2$  [45].

D'après des mesures de RBS sur trois systèmes Ni/Si, Cr/Si et Ta/Si, une étude comparative de la redistribution de l'arsenic lors de la formation des siliciures a été réalisée, en distinguant deux cas : dans le premier cas, l'arsenic est initialement implanté dans le silicium et dans l'autre cas, l'arsenic est initialement implanté dans le métal [46], Cette étude a mis en évidence deux facteurs influençant la redistribution de l'arsenic : la position initiale de l'arsenic par rapport à l'espèce mobile et la diffusion de l'arsenic dans le siliciure formé à la température de la réaction métal-silicium.

L'étude du comportement du dopant sous l'effet thermique a été étudié par plusieurs chercheurs et particulièrement dans la référence [6], où des profils SIMS de la structure

Cr/Si concernant la répartition des ions arsenic (As) sont présentés sur la figure 1.7. Les profils sont en  $I(t)$  (intensité d'ions secondaires en fonction du temps d'érosion). D'après la même référence, le temps d'érosion, est choisi de façon à avoir des informations suffisantes aussi bien dans le volume de la couche de dépôt qu'à l'interface Cr-Si et dans les premières couches atomiques du silicium. Sur cette même figure l'échelle linéaire a été adoptée pour montrer les faibles variations de la distribution de l'arsenic. Ici le trait en pointillés représente la position de l'interface entre le chrome ou le siliciure de chrome et le silicium du substrat. L'observation montre :

- a. Recuit à 400°C : le profil d'arsenic à cette température est identique à celui obtenu avant recuit. L'arsenic a gardé sa répartition dans le substrat de silicium et au niveau du contact silicium-chrome.
- b. Recuit à 450, 500 et 600°C : Les analyses par diffraction des rayons X, ont mis en évidence la formation de la phase  $\text{CrSi}_2$  à 450°C pendant 30 minutes [6]. A partir de cette température, la concentration d'arsenic à l'interface  $\text{CrSi}_2$ -Si est maximum. Elle commence ensuite à diminuer quand on augmente la température de recuit.

Un comportement opposé est observé à la surface du siliciure de chrome : effectivement, à la température de formation de  $\text{CrSi}_2$  (450°C), il n'y a pas d'arsenic à la surface de cette phase. Cependant, à partir de 500°C, il commence à s'accumuler à la surface du siliciure progressivement avec l'augmentation de la température de recuit.

Le volume de la partie de la structure situé entre la surface et le trait en pointillé qui matérialise la position de l'interface Cr/Si augmente ; cette augmentation cesse à 550°C et l'épaisseur reste constante jusqu'à 650°C. Ceci peut être expliqué par la transformation non complète de la couche de chrome et par conséquent une diffusion de silicium vers le chrome doit avoir lieu jusqu'à 550°C.

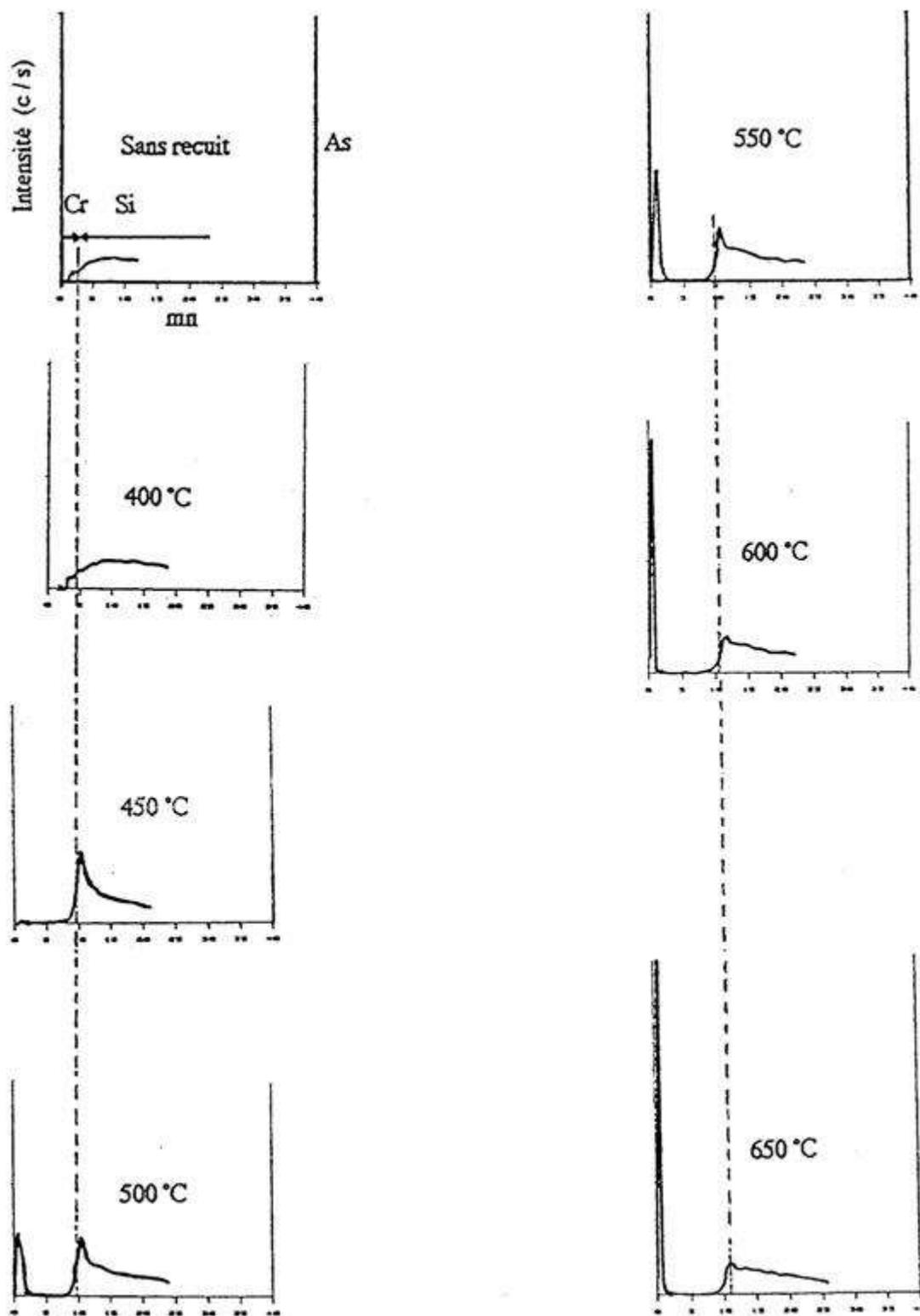


Figure 1.7. La distribution d'arsenic dans la structure Cr/Si à différentes températures de recuit. [6]

**I -3-3- Changement de volume pendant la formation de siliciure :**

La formation de siliciure des métaux de transition par réaction à l'état solide, est accompagnée toujours d'un changement de volume [45]. Le tableau suivant indique les valeurs de l'épaisseur du silicium consommé ( $t_{Si}$ ), l'épaisseur du métal ( $t_M$ ) et l'épaisseur du siliciure résultant rapporté à l'unité de métal ( $t_M$ ).

Phase de siliciure	Nombre de densité [ $10^{22} \text{at.cm}^3$ ]	Epaisseur du silicium consommé ( $t_{Si}$ ) par unité de $t_M$	Epaisseur du siliciure ( $t_{SiI}$ ) par unité de $t_M$	$t_{Si} / t_M$	$t_{SiI} / t_{Si}$	$t_{SiI} / (t_M + t_{Si})$
$\text{Cr}_3\text{Si}$	2,1	0,55	1,32	1,32	2,4	0,85
$\text{Cr}_5\text{Si}_3$	1,03	0	1,62	1,62	2,53	0,99
$\text{CrSi}$	4,09	1,67	2,04	2,04	1,22	0,76
$\text{CrSi}_2$	2,777	3,33	3	3	0,9	0,69

**Tableau I-3 : Valeurs de l'épaisseur du silicium consommé ( $t_{Si}$ ) et l'épaisseur du siliciure résultant ( $t_{SiI}$ ) en unité de l'épaisseur du métal**

La représentation des différents volumes de siliciures de chrome pour un dépôt de 1000 Å de chrome dans le silicium est donnée sur la figure I.

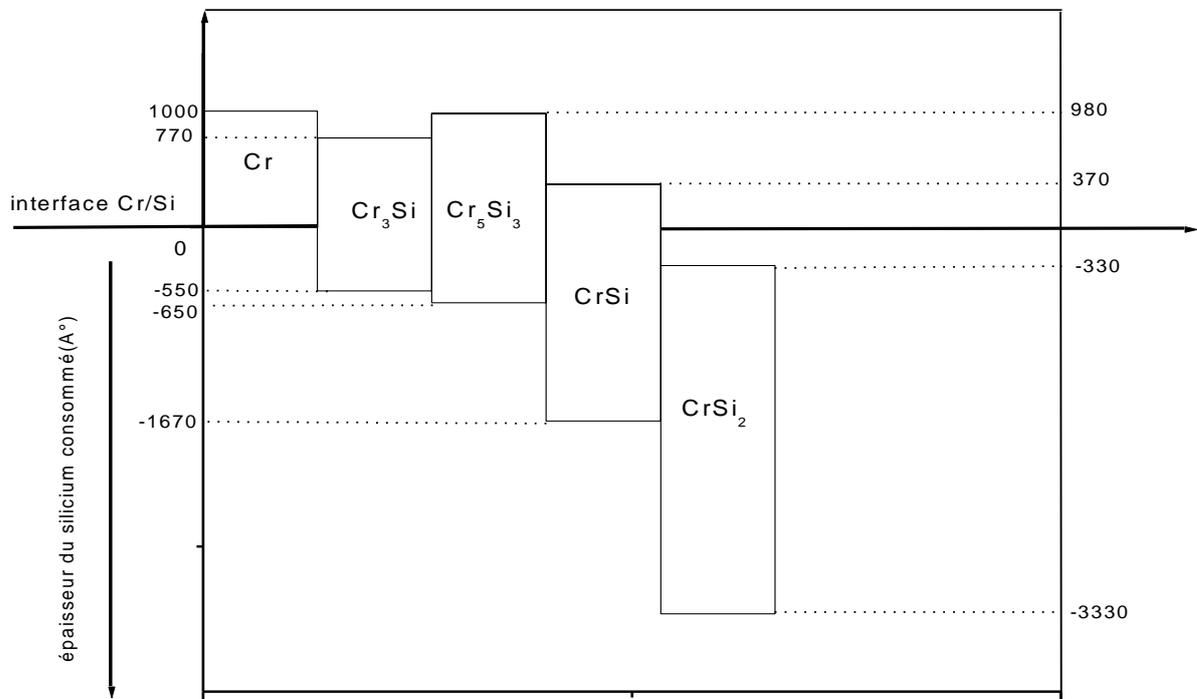


Figure I-8 : Changement de volume pendant la formation du siliciure de chrome d'épaisseur 1000Å°

# Chapitre 2

---

Techniques expérimentales utilisées

## Chapitre II : Techniques expérimentales utilisées

### II.1. Introduction :

Ce chapitre est consacré aux techniques expérimentales utilisées, pour l'élaboration et la caractérisation de nos échantillons. Un bref descriptif du principe de ces différentes méthodes, est donné. Cette partie n'a pas pour objectif de détailler les aspects théoriques de chaque méthode, mais seulement d'en rappeler le principe, la mise en œuvre et les principaux renseignements que l'on peut obtenir et d'autre part pour faciliter la lecture du chapitre suivant portant sur les résultats expérimentaux. Dans un premier temps nous présentons d'abord les techniques de préparation en général du système métal-silicium, puis les méthodes de caractérisation utilisées physico-chimique (RBS, DRX) et électriques (résistance carré).

Il est donc nécessaire et intéressant de présenter succinctement les principes de base de ces techniques :

- Implantation ionique.
- les techniques de dépôt des couches minces.
- la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford en Anglais RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry).
- la diffraction des rayons X (RDX).
- Mesure de la résistivité par la méthode à quatre pointes.

### II.2. L'implantation ionique :

Les progrès réalisés par l'implantation ionique ont fait d'elle la meilleure méthode pour introduire les impuretés dans le silicium. Elle permet un contrôle précis de l'énergie du faisceau, et par conséquent de la distribution en profondeur des impuretés implantées en connaissant parfaitement la dose introduite [47].

L'introduction des dopants dans un semi-conducteur permet de modifier ses propriétés électroniques.

Dans ce travail, L'implantation d'ions Arsenic constitue la première étape pour la formation d'une couche très active de type n à la surface d'un substrat de silicium monocristallin de type p.

### II.2.1 Procédé général :

L'implantation ionique consiste à bombarder un matériau avec des ions de l'impureté désirée avec des énergies comprises entre quelques Kilo électronvolts (KeV) et quelques mégaélectronvolts [48, 49].

Les principaux avantages de l'implantation ionique peuvent se résumer comme suit :

1. La distribution en profondeur des impuretés implantées dans un échantillon est facilement contrôlée par le choix de l'énergie du faisceau d'ion.
2. La quantité totale introduite peut être aisément mesurée par le courant lié à l'arrivée des particules chargées sur la surface de l'échantillon. De plus, lors de la diffusion, les phénomènes de surface peuvent modifier la quantité de dopant diffusé, et par conséquent, la précision de l'implantation ionique est meilleure.
3. L'implantation ionique est réalisée à plus basse température que la diffusion. Le profil d'implantation est bien contrôlé et l'interface des impuretés en surface est réduite.
4. Le contrôle de l'énergie des ions implantés permet d'avoir une meilleure résolution en surface et une précision en profondeur de quelques nanomètres.
5. Un implantateur peut être utilisé pour plusieurs dopants différents.

### II.2.2. Interaction d'une particule chargée avec un solide :

Chaque particule chargée pénétrant dans un solide (cible) va interagir avec :

- les électrons provoquant une excitation des atomes du solide ; ce phénomène ralentit la particule de façon quasi continue tant que l'énergie de la particule est élevée.
- les noyaux, sous forme de chocs élastique, cette interaction prédomine quand l'énergie de la particule est faible.

Lors de l'implantation ionique, plusieurs phénomènes physiques perturbateurs peuvent se produire.

En effet, si l'énergie fournie au noyau cible est trop élevée, cet atome peut déplacer d'autres atomes en endommageant la cible, ou même être éjecté du solide, c'est la pulvérisation. De plus, si la masse de la particule incidente est trop faible, celle-ci peut rebondir sur le noyau du solide, c'est le phénomène de rétrodiffusion. Des chocs inélastiques peuvent engendrer une réaction nucléaire avec éjection des produits de la réaction hors du solide. La figure II.1, illustre ces diverses interactions selon les caractéristiques de la particule incidente (masse, charge, énergie) [48].

### II.2.3. Distribution des ions après implantation ionique dans une cible :

#### a) la distribution des ions dans les substrats :

Dans le domaine énergétique de l'implantation ionique, la perte d'énergie due au choc élastique entre ion et atome-cible est essentiellement nucléaire. La distance R totale parcourue par un ion dans un matériau est définie à partir des pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique par la relation suivante :

$$R = \int_0^{R_p} dr = \int_0^{R_p} \frac{dE}{\left(\frac{dE}{dx}\right)_{el} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{nuc}} \quad (\text{II.1})$$

Chaque ion suit une trajectoire bien particulière dans le matériau, selon les diverses collisions qu'il va subir avec les atomes de la cible.  $R_p$  définit, comme parcours moyen projeté, représentant la projection de R sur la direction perpendiculaire à la surface du matériau implanté (figure II.2). C'est à cette profondeur  $R_p$  que la concentration d'atome implanté est maximale. Les atomes se répartissent statiquement autour de cette profondeur et la largeur de cette répartition est notée  $\Delta R_p$ .

Vu les grandes déviations dues à leurs chocs avec la cible, les ions incidents ne diffusent pas avec la même profondeur, la distribution en profondeur approximée à une fonction gaussienne de la position [48]

$$N'(x) = \frac{D}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x - R_p}{\Delta R_p}\right)^2\right] \quad (\text{II.2})$$

Avec

D : dose d'ions implantés [at/cm<sup>2</sup>]

$R_p$  : moyenne de la distribution [cm].

$\Delta R_p$  : l'écart type de distribution [cm]

N(x) : la concentration d'atome a la profondeur x dans la cible [at/cm<sup>3</sup>]

La concentration maximum est obtenue pour  $x=R_p$

$$N_{\text{MAX}} = \frac{D}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \quad (\text{II.3})$$

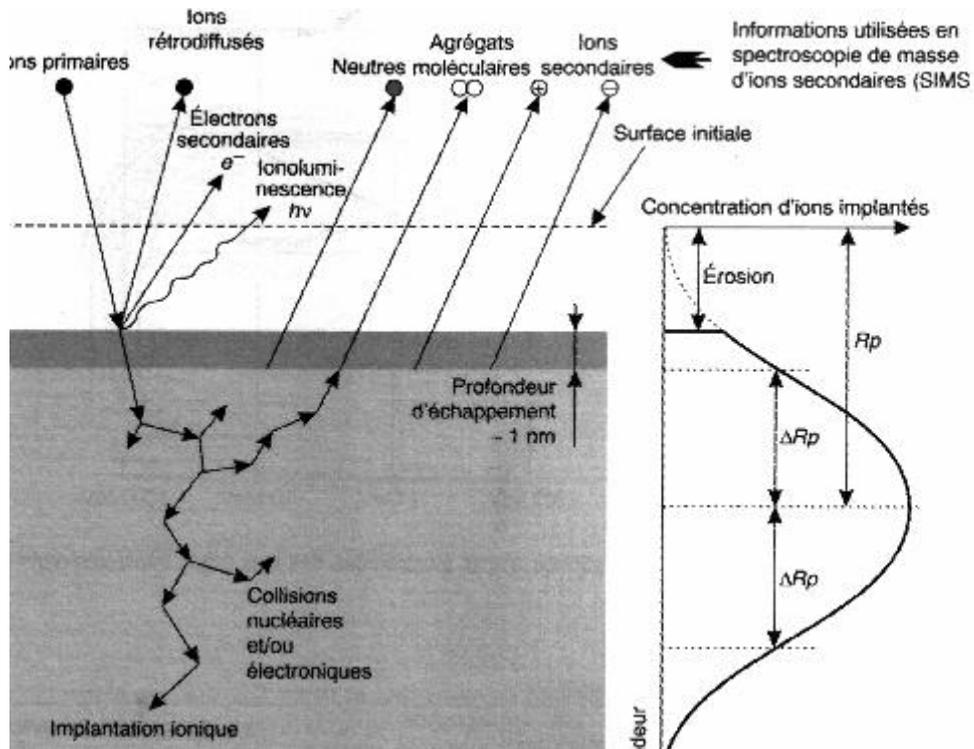


Figure II.1. Des différents phénomènes se produisant aux cours d'une implantation ionique [48]

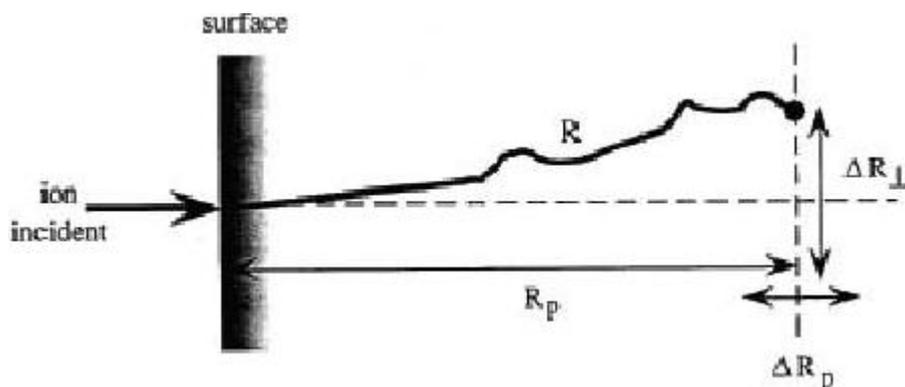


Figure II.2 Parcours R et parcours projeté  $R_p$  des ions dans la matière

**b) Défauts créés par l'implantation ionique :**

Plusieurs auteurs [47, 48] ont montré que l'implantation ionique peut provoquer différents types de défauts, suivant la dose et les espèces étudiées. En particulier, lorsque la dose de l'implantation ionique est suffisamment élevée les domaines de désordre créés à chaque ion incident se recouvrent et peuvent former ainsi une couche amorphe superficielle.

Un traitement thermique est toujours nécessaire pour éliminer les défauts induits par l'implantation ionique afin d'obtenir :

- la restauration de l'état cristallin de la couche amorphisée.
- le passage de l'ion d'impureté en site substitutionnel où il sera électriquement actif.

**c) L'implanteur ionique :**

Un implanteur d'ions est donc composé de trois parties distinctes :

- Le terminal : est constitué d'une source d'ions, d'un système d'extraction d'ion et d'un analyseur magnétique pour la séparation isotopique.
- Le guide de faisceau : comprend une colonne d'accélération, une lentille de focalisation et un système de balayage X-Y.
- Une chambre d'implantation : dans cette chambre, on pose les échantillons, et on les bombarde par un faisceau d'ions, de concentration et d'énergie bien déterminée.
- un compartiment source dans lequel les électrons émis par un filament chauffant ionisent un gaz.
- Un champ électrostatique primaire, directement appliqué à la sortie de la chambre d'ionisation, permet l'extraction des ions du compartiment source.
- Un champ magnétique utilisé pour effectuer une analyse physique du faisceau d'ions émis. Chaque ion est dévié en fonction de sa masse, sa vitesse et la valeur du champ magnétique.
- Une fente placée à la sortie permet de sélectionner une seule espèce d'ion avec une énergie déterminée.
- le faisceau d'ion est alors accéléré avec des énergies comprises le plus souvent entre 10 KeV et quelques MeV puis focalisé sur l'échantillon.
- En fin, un système de déflexion électrostatique permet de balayer l'échantillon avant que les ions ne frappent la cible.

Le schéma d'un implanteur ionique est donné sur la Figure II .3

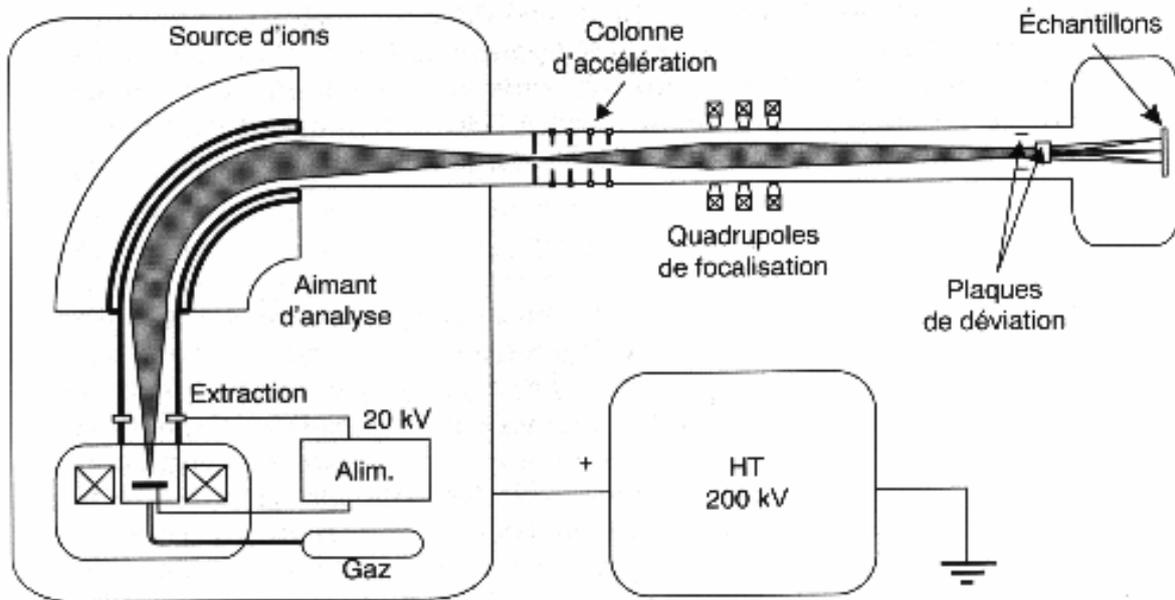


Figure II. 3 Schéma type d'un implanteur ionique.

### II.3. Les techniques de dépôt de couche minces et recuit thermique :

Le dépôt sous vide est une technique de fabrication de couches de dimension micro ou nanométrique d'un matériau recouvrant un autre support (métal, céramique, verre,...), appelé substrat. Ces couches minces ont pour but de modifier les propriétés mécaniques, électriques et optiques), tout en conservant ses propriétés massives.

Aujourd'hui, le dépôt sous vide est une technologie utilisée dans des domaines aussi variés que l'optique ophtalmologique, l'optique de précision, la microélectronique, les semi-conducteurs, l'aéronautique, l'automobile, le spatial, le biomédical, la décoration et l'agro-alimentaire. Cette technique fait appel à différents procédés dont le dépôt physique en phase vapeur et le dépôt chimique en phase vapeur.

#### II.3.1. Les méthodes physiques PVD :

##### II.3.1.1. Dépôt par évaporation :

Cette technique consiste à chauffer sous vide le matériau que l'on veut déposer, jusqu'à ce que la pression de vapeur atteigne une valeur de  $10^{-2}$  torr ou plus. Le matériau s'évapore et il est recueilli par condensation sur le substrat à recouvrir [50].

Industriellement, la technique d'évaporation est très utilisée en optique (filtres, paraboles de phares, ..), en décoration, pour le revêtement de substrats en feuilles (emballages, condensateurs,..).

Les principales techniques d'utilisation varient selon le mode de chauffage du matériau, choisi en général en fonction du critère de qualité du résultat attendu. On note fréquemment :

- chauffage résistif : évaporation par effet Joule (Resistance Heated Evaporation).
- chauffage par faisceau d'électron : bombardement électronique (E-beam Evaporation).
- Chauffage par faisceau laser : ce qu'on appelle évaporation par ablation laser.

**a) Évaporation par effet Joule :**

L'effet Joule est un effet de production de chaleur qui se produit lors du passage du courant électrique dans un conducteur présentant une résistance.

Il se manifeste par une augmentation de l'énergie thermique du conducteur et de sa Température. L'effet porte le nom du physicien anglais James Prescott Joule qui l'a étudié vers 1860. Ce type d'évaporation consiste à déposer le matériau désiré par évaporation par un filament, nacelle ou creuset, généralement fabriqué à base de métaux réfractaire (tungstène, tantale, molybdène ou en alumine) dans une chambre sous vide de l'ordre  $10^{-6}$  à  $10^{-7}$  torr [3 ,50]. La nacelle est ensuite portée à haute température par effet Joule. Les grains fondent puis le métal s'évapore. 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 avantages de cette technique, on cite :

- Vitesse de dépôt élevée (de 1 nm/min à 10  $\mu$ m/min).
- Méthode simple d'utilisation.
- Haute pureté des matériaux.
- Adapté aux applications électriques et optiques.
- Bon pouvoir de recouvrement.

**Les inconvénients liés à cette technique sont :**

- La contamination potentielle par la nacelle elle-même.

- L'impossibilité d'évaporer des métaux à haute température de fusion.
- La limite sur l'épaisseur de la couche déposée étant donnée la faible quantité de

métal pouvant être déposée dans la nacelle.

**b) Évaporation par bombardement électronique :**

Le principe de cette technique consiste à chauffer à haute température (2500 à 2800°C) un filament généralement en tungstène ou tantale qui de ce fait émet des électrons qui sont accélérés par un champ électrique et focalisés par un champ magnétique. Ainsi l'énergie cinétique des électrons est convertie en énergie thermique pour évaporer le matériau [3, 50]. Cette méthode est très utilisée pour les dépôts des métaux de transition et spécialement les métaux réfractaires parce qu'elle utilise une grande puissance de chauffage avec une très haute efficacité de contrôle et un bon contrôle de vitesse [21, 50].

L'avantage de cette technique est la pureté des couches déposées.

Les inconvénients principaux liés à cette technique sont :

- l'émission de rayons X pouvant endommager les surfaces des substrats.
- l'éjection de gouttelettes hors du creuset pouvant se déposer sur les substrats dans le cas où une trop forte puissance est utilisée.
- L'impossibilité de travailler à haute pression.
- La difficulté d'évaporer des matériaux composés tels que les oxydes et les nitrures.

**c) Evaporation par induction :**

Dans ce cas, le matériau à évaporer est placé dans un creuset en matériau diélectrique.

L'échauffement est provoqué par un courant électrique induit par une bobine entourant le creuset et alimentée en courant alternatif à haute fréquence.

**II.3.2. Pulvérisation cathodique (sputtering) :**

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 [50]. Ce processus s'effectue dans une chambre sous vide; après pompage

dans l'enceinte jusqu'à  $10^{-4}$  -  $10^{-7}$  torr [51], on introduit un gaz généralement de l'argon, à la pression  $10^{-3}$  à  $10^{-1}$  Torr [21]. Le plasma est créé par l'application d'une tension électrique sur la cible, variant entre 500 et 5000 volts [50]. Ce plasma apparaît sous forme d'un nuage lumineux localisé entre les deux électrodes (cible et substrat). Au même instant, un courant électrique s'établit entre l'anode et la cathode. Les électrons sont attirés par l'anode (substrat), et les ions positifs sont attirés par la cathode (cible) [50], d'où le nom de pulvérisation cathodique.

Les atomes superficiels de la cible sont expulsés de celle-ci sous l'effet de l'impact des ions positifs contenus dans le gaz lumineux, et sont ensuite déposés sur le substrat. Ce dernier se recouvre progressivement d'une couche du même matériau que celui de la cible.

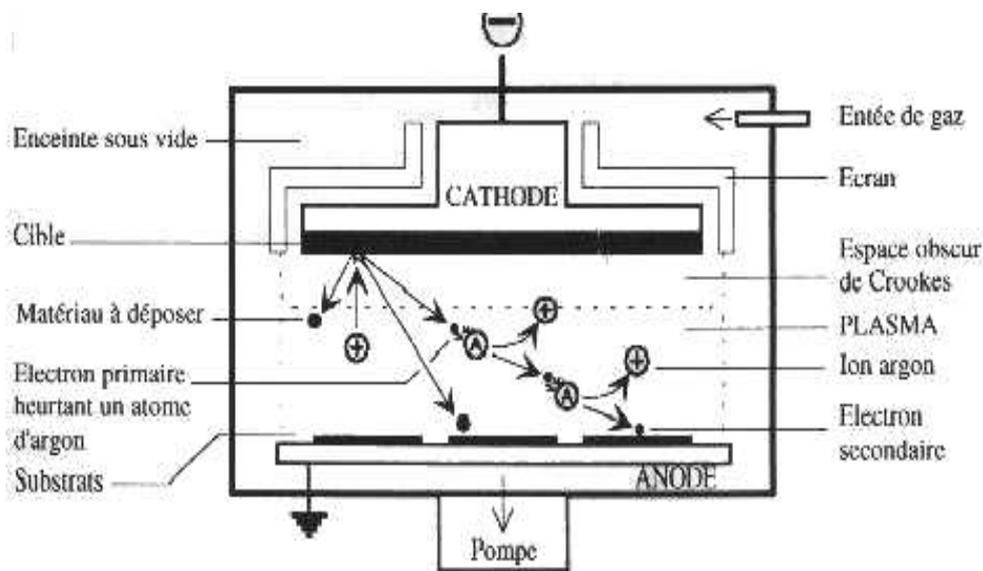


Figure II.4 Principe de pulvérisation cathodique

Il existe divers procédés de pulvérisation qui se distinguent surtout par le mode de création des ions tels que : le procédé diode DC ou RF, procédé de triode.....). De part son principe, la pulvérisation présente le net avantage de déposer n'importe quel matériau avec une sophistication moindre par rapport à l'évaporation [52].

### II.3.3. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Le procédé connu sous le nom de C.V.D. (chemical vapor deposition) consiste à placer le matériau à recouvrir dans une enceinte dans laquelle on fait circuler un composé gazeux du matériau à déposer (précurseurs).

Le substrat à recouvrir est chauffé à une température telle que lorsque la molécule du composé gazeux le touche, Il se produit une ou plusieurs réactions chimiques provoquant sa décomposition, en un matériau solide qui se dépose en couche mince et un composé gazeux qui sera évacué grâce à un groupe de pompage hors du réacteur [52].

On peut déposer à l'aide de cette technique des métaux, alliages, siliciures, etc. L'épaisseur, des films obtenus par CVD, peut aller de la fraction de micron à plus d'un centimètre. Les dépôts obtenus adhèrent bien sur les substrats avec une bonne homogénéité en épaisseur [50, 51].

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 [53].

La nécessité d'obtention des couches de 1 mm d'épaisseur pour la métallisation dans le domaine électronique conduit à l'utilisation de procédés plus sophistiqués tel que la CVD assistée par plasma (PECVD : plasma enhanced chemical vapor deposition) où un plasma généré entre deux électrodes planes dans l'enceinte de dépôt fournit l'énergie nécessaire au dépôt.

Une autre technique de dépôt, CVD assistée par Laser (LCV), qui consiste à utiliser un laser (IR, UV, visible) pour créer par une irradiation ponctuelle une réaction photochimique localisée (dépôt en ce point). Elle permet ainsi de déposer des lignes d'interconnexion par « écriture directe » [6].

Ces deux techniques, font intervenir des systèmes complexes, ce qui rend leur utilisation délicate dans un contexte de production et cela malgré leurs avantages.

## **II.4. Le recuit thermique rapide :**

### **II.4.1. Introduction :**

Avec la réduction constante des dimensions des composants élémentaires constituant les circuits intégrés, le besoin de recuits à très faible bilan thermique s'est manifesté de manière très critique dès le début des années 80. Ainsi, l'abaissement du bilan thermique est un moyen d'obtenir des jonctions très peu profondes, des niveaux de dopages plus élevés, des diélectriques plus fins et des densités de défauts moins importantes, de façon à permettre l'augmentation de la densité des circuits. Malgré les améliorations constantes des fours classiques (technologie d'abord horizontale, puis ensuite verticale), ils ne permettent

pas d'abaisser le bilan thermique de façon radicale pour remplir les exigences technologiques des générations de circuits intégrés de dimension typique  $0.25 \mu\text{m}$  et moins.

Parmi les différents traitements connus, le recuit rapide isotherme RTP (ou RTA pour rapid thermal annealing) a donc été conçu pour répondre à ces exigences. De manière générale, un four RTP se caractérise par une source de chaleur à faible inertie thermique permettant des rampes de température rapides et par un volume de traitement limité contenant une seule plaquette. La masse thermique de l'ensemble est donc très faible et permet la réduction significative du bilan thermique.

Les applications des recuits rapides pour la technologie Silicium sont très nombreuses. La première a été le recuit post-implantation. Le but du recuit à faible bilan thermique est ici, d'activer électriquement les atomes implantés et de recristalliser les zones endommagées par l'implantation, tout en évitant la diffusion des dopants. Cette technique a d'abord été utilisée pour le contrôle de l'étape d'implantation puis très récemment pour la réalisation industrielle de zones de drain/source ultra-courtes pour les technologies MOS à haute densité

Effectivement, après l'implantation, les matériaux sont fortement dégradés, les impuretés implantées malgré une distribution précise en profondeur, sont situés en site interstitiel et sont électriquement inactifs d'autre part, les défauts de structure induit par le déplacement des atomes sont à l'origine d'une modification des propriétés électriques de la région implantée.

Pour restaurer simultanément l'ordre cristallin (en quelques millisecondes de recuit), et activer électriquement les dopants des températures très élevées sont souvent nécessaires (supérieurs à  $1000^\circ\text{C}$ ). Pour limiter la diffusion des impuretés implantées et conserver des jonctions peu profondes, les durées de recuits doivent être faibles (inférieures à 100s) [7, 45,54, 55..].

Autrement dit le but de recuit est l'accélération de l'interdiffusion et la réalisation d'un état d'équilibre physico-chimique, structurale et mécanique de la couche mince.

#### **II.4.2. Le cycle du recuit thermique rapide :**

Les fours RTP disposent d'une source radiative, la plus utilisée est une batterie de lampes halogènes à filament de tungstène, la figure II.5, présente le schéma d'un four de recuit thermique rapide.

Lors d'un recuit rapide isotherme d'après certains auteurs [14,23, 48, 57,58]

On doit maîtriser quatre paramètres fondamentaux :

- La vitesse du chauffage (la montée).
- La température du plateau.
- La durée du plateau.
- La vitesse de refroidissement (la descente).

Un recuit présente trois phases:

- ✓ la phase de purge pendant laquelle on remplace l'air de la chambre par une atmosphère neutre (ex:Argon). Cette phase limite les risques d'oxydation pendant le recuit.
- ✓ La phase de recuit, elle comprend la montée en température et le plateau, cette phase caractérisée par la vitesse de chauffage, la température du plateau et la durée de recuit.
- ✓ La phase de refroidissement, caractérisée par la vitesse de refroidissement le retour jusqu'à l'ambiante s'effectuée toujours sous argon. La figure II.6 montre l'allure d'un cycle RTP.

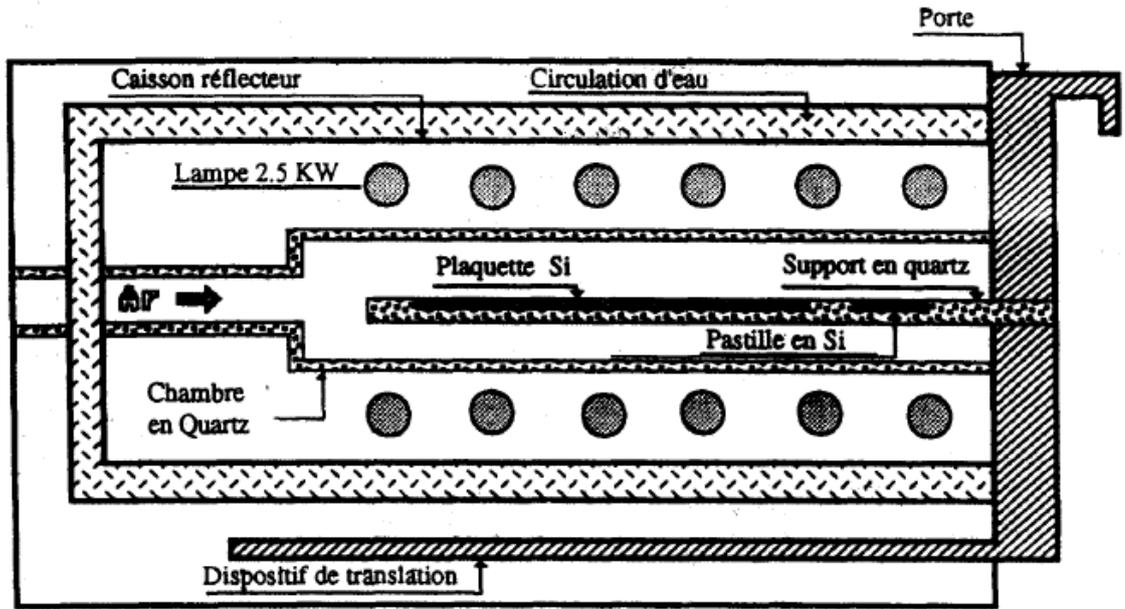


Figure II.5 Schéma d'un four de recuit thermique rapide

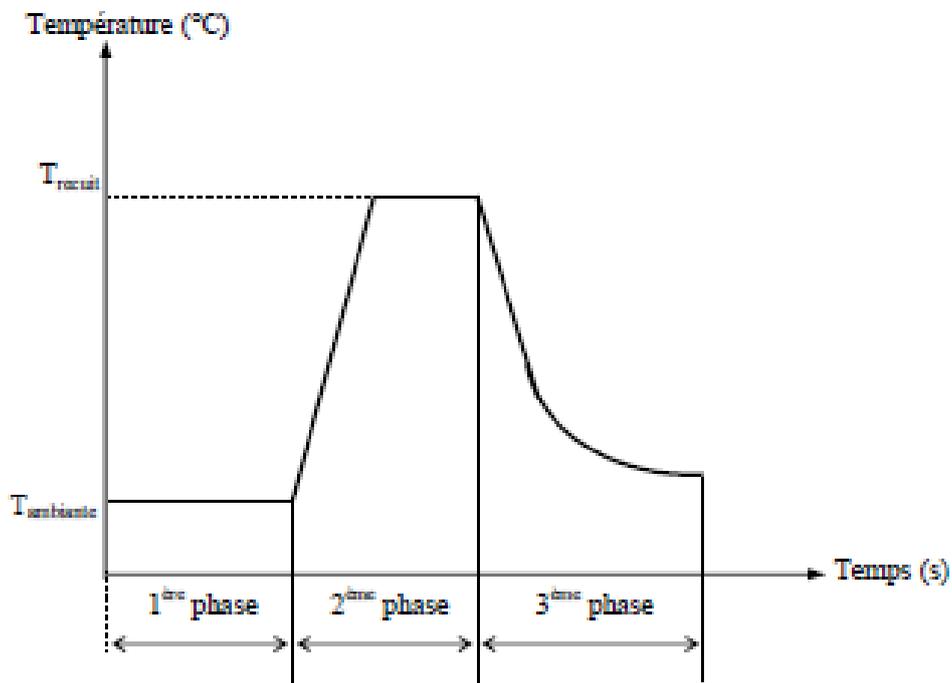


Figure II. 6 L'allure d'un cycle de RTP [54]

## **II.5. Les méthodes de caractérisation :**

### **II.5.1. La spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) :**

#### **II.5.1.1. Introduction :**

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

Elle repose sur le bombardement de l'échantillon par des ions légers (généralement  $\text{He}^+$ , H) d'énergie relativement élevée (de l'ordre du MeV) et permet d'acquérir un spectre en quelques minutes. Elle ne nécessite, pour la préparation à l'analyse qu'une métallisation des échantillons isolants.

La technique RBS consiste à mesurer l'énergie des particules chargées (habituellement alpha) qui sont rétrodiffusées hors d'un échantillon (Figure II.7). La quantité de la perte d'énergie lors de la collision avec les noyaux atomiques dépend de numéro atomique  $Z$  de chaque élément présent dans la cible. L'analyse en énergie des particules rétrodiffusées élastiquement par les atomes constituant la cible va permettre d'identifier la masse  $M_2$  des atomes de la cible, leur position en profondeur ainsi que leur concentration [7,13].

#### **II.5.1.2. Principe de la technique :**

Lorsqu'un matériau est bombardé par un faisceau de haute énergie, la majorité des Particules incidentes se retrouvent implantées en profondeur dans le matériau. Cependant, une certaine fraction entre en collision directement avec les atomes de la cible au voisinage de la surface. La RBS permet donc de mesurer le nombre et l'énergie de ces ions qui sont rétrodiffusés après interaction avec les atomes de la cible. Ces informations permettent d'accéder aux masses atomiques et aux concentrations élémentaires des constituants de la cible en fonction de la profondeur. Cette collision peut être traitée comme un choc élastique en utilisant la mécanique classique

#### **II.5.1.3. Concepts de bases :**

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

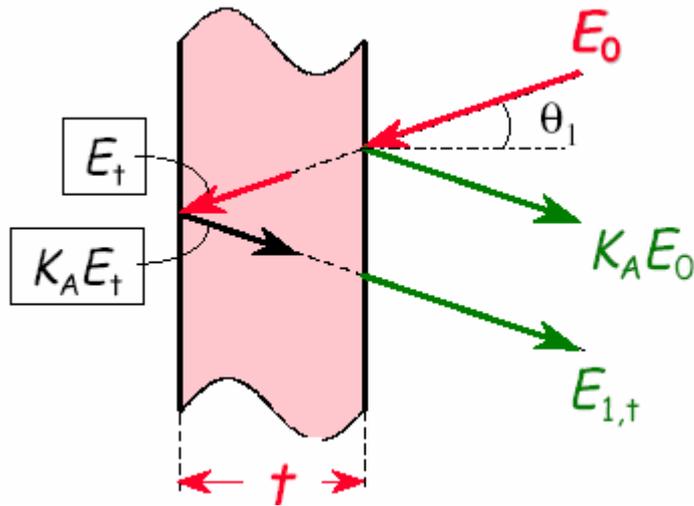


Figure II.7. Principe de l'analyse RBS avec trajectoire et énergie des particules

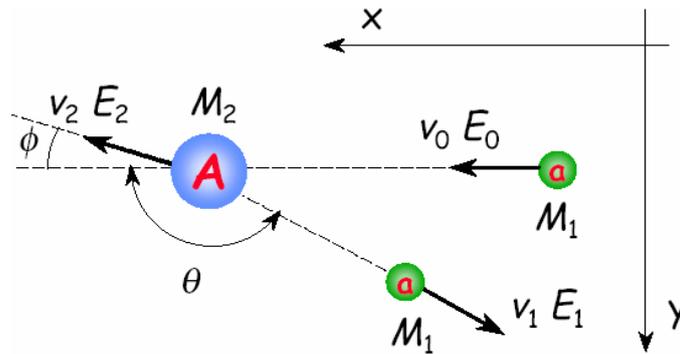


Figure II.8. Diffusion élastique de particules chargées incidentes (a) suite à une interaction coulombienne avec un noyau cible (A).

$E_0, V_0$  : énergie et vitesse des particules incidentes.

$E_1, V_1$  : énergie et vitesse des particules rétrodiffusées.

$E_2, V_2$  : énergie e vitesse des atomes ciblent après interaction.

$M_1, M_2$  : masses du projectile et de l'atome cible.

$\theta$ : angle de rétrodiffusion.(souvent proche de  $170^\circ$ ).

- Concept de collision de deux particules qui entraîne le facteur cinématique.
- Concept de probabilité de collision d'où la section efficace de rétrodiffusion.
- Perte d'énergie du projectile dans la cible qui est déterminée par le pouvoir d'arrêt.
- Dispersion statistique dans la perte d'énergie ou straggling.

#### II.5.1.4. Facteur cinématique :

La technique RBS est basée sur le modèle de collision élastique entre une particule incidente (**a**) et un noyau cible (**A**). On considère que le noyau A est au repos et que la particule incidente s'approche du noyau avec une vitesse constante et une énergie  $E_0$ . Le schéma de la collision est illustré à la figure II.8. Deux conditions sont nécessaires pour que l'interaction entre les deux atomes soit décrite par une collision élastique simple de deux particules isolées :

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

Comme il s'agit d'une collision élastique supposée non influencée par les forces extérieures, il y a la conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement. Le facteur cinématique  $K$  est défini comme le rapport entre l'énergie  $E$  de la particule incidente après la collision et son énergie initiale  $E_0$ . Il est donné par la relation (II.6), issue des équations de la conservation de l'énergie et la quantité de mouvement du projectile et de la masse diffusante à un angle  $\theta$

$$\frac{1}{2} M_1 V_0^2 = \frac{1}{2} M_1 V_1^2 + \frac{1}{2} M_2 V_2^2 \quad (\text{II.4})$$

$$M_1 V_0 = M_1 V_1 \cos\theta + M_2 \cos\varphi \quad \text{et} \quad 0 = M_1 V_1 \sin\theta - M_2 \sin\varphi \quad (\text{II.5})$$

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left[ \frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos\theta}{M_2 + M_1} \right]^2 \quad (\text{II.6})$$

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

Donc, pour déterminer la masse ( $M_2$ ) « cible », c'est-à-dire la nature de la cible, il suffit de connaître ( $E_1$ ) et ( $\theta$ ) [48].

### II.5.1.5. Dispositif expérimental :

L'ensemble des équipements de ce dispositif peut être regroupé en trois grandes parties:

- l'accélérateur qui produit le faisceau d'ions énergétiques (de 400 KeV à quelques MeV),
- la chambre de détection dans laquelle les échantillons sont placés sur un porte-cible mobile, et le détecteur qui est apte à être positionné pour différents angles de détection,
- l'ensemble électronique de mise en forme et de traitement de signal comprend une chaîne d'amplification à bas bruit de fond, et un analyseur multicanaux couplé à un micro-ordinateur.

L'ensemble est schématisé sur la Figure .II.9 .

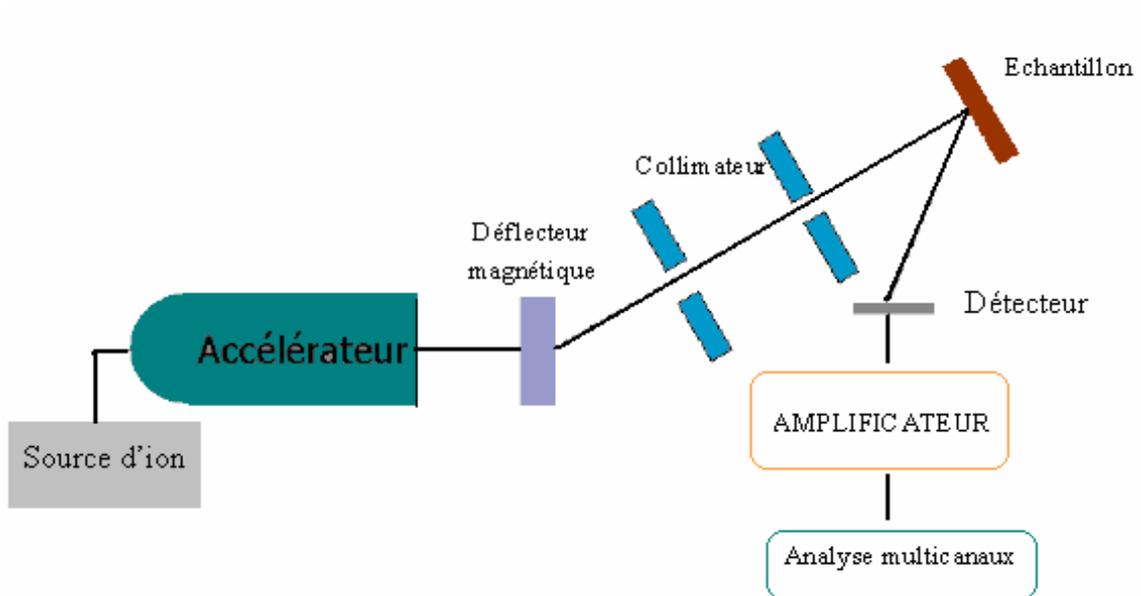


Figure II.9. Schéma d'un montage général de la technique RBS

### II.5.1.6. Mesure de l'épaisseur des couches minces :

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

A partir du spectre RBS, on déduit l'épaisseur de la couche, en évaluant la largeur à mi-hauteur FWHM du pic de l'élément dont on veut mesurer l'épaisseur. FWHM est donnée par [7,13].  $FWHM = \Delta E = KE_0 - E_1' = \varepsilon.Nt$  (II.7)

FWHM : *Full Width at Half Maximum* est la largeur à mi-hauteur du pic ; elle est donnée en fonction de l'énergie des projectiles rétrodiffusés (figure II.10)

$\varepsilon$  : le pouvoir d'arrêt du matériau considéré.

N : La concentration atomique du matériau considéré.

$KE_0$  : l'énergie rétrodiffusée à la surface du film.

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

La largeur à mi-hauteur varie avec l'épaisseur de la couche. La figure (II.10.a et b) montre une relation de proportionnalité entre l'épaisseur de la couche et la largeur à mi-hauteur. On note que pour une énergie de 2 MeV des ions d'He, la résolution en profondeur de la RBS est de 10 à 30 nm pour un détecteur de Si avec une énergie 15 à 18 KeV [7]. En général, la résolution RBS en profondeur est de l'ordre de 20 à 30 nm, mais elle peut être aussi inférieure à 2-3 nm près de la surface d'un échantillon. Les profondeurs typiques d'analyse sont moins de 2000 nm, mais l'utilisation des protons, plutôt que l'hélium, comme particules incidentes peut augmenter l'ordre de grandeur de la profondeur.

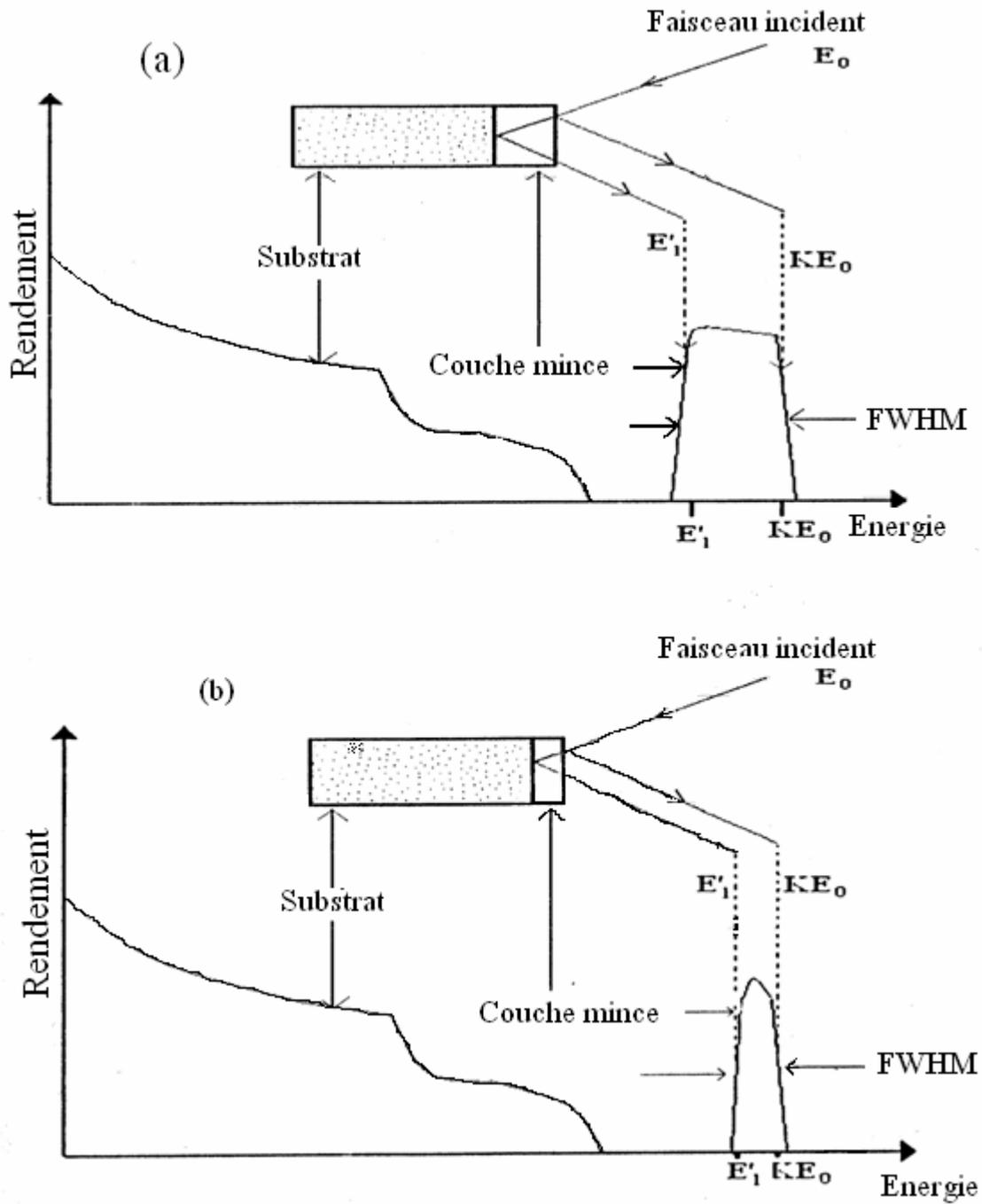


Figure II.10 Schéma représentatif d'un spectre RBS avec la variation de FWHM en fonction de l'épaisseur de la couche

La couche déposée est  $e_1$  dans la figure (a) et  $e_2$  dans (b) avec  $e_1 > e_2$

## II.5. 2. Caractérisation par les diffractions de rayons X :

### II.5.2.1. Introduction :

La diffraction de rayons X est une technique non-destructive très utile pour la caractérisation des hétéro structures semi-conductrices. De nombreux articles de revue présentent en détails l'utilisation de la diffraction de rayons X pour l'évaluation des structures semi-conductrices.

La diffraction des rayons X (X-Ray diffraction ou XRD) est principalement utilisée pour identifier les phases cristallines présentes dans un matériau et leurs orientations cristallines. La diffraction est le résultat de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Cette notion d'interférence prend toute son ampleur lorsque l'objet a une structure périodique. La méthode générale consiste à irradier l'échantillon avec des rayons X monochromatiques, et à mesurer l'intensité des rayons X diffusés élastiquement dans une direction donnée. Ces derniers, diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente des maxima dans certaines directions : on parle alors de phénomène de «diffraction».

Le calcul des directions dans lesquelles un signal est émis permet d'obtenir une loi très simple. Des plans imaginaires parallèles d'indices (hkl) passant par les atomes et distants d'une valeur  $d_{hkl}$  (ou distance inter-réticulaire) peuvent être tracés. Les interférences sont constructives si la loi de Bragg est satisfaite :

$$2d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{II.8})$$

où  $\theta$  est la moitié de la déviation, et  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X,  $n$  l'ordre de diffraction. ( $2\theta$  l'angle entre la direction des rayons incidents et celle des rayons diffractés)

La figure II.11 schématise le principe de la diffraction des rayons. La longueur d'onde du faisceau sondé doit être de l'ordre de grandeur des distances inter réticulaires.

La figure II.12, donne un schéma typique du dispositif de la diffraction des rayons X (Bragg Brentano)

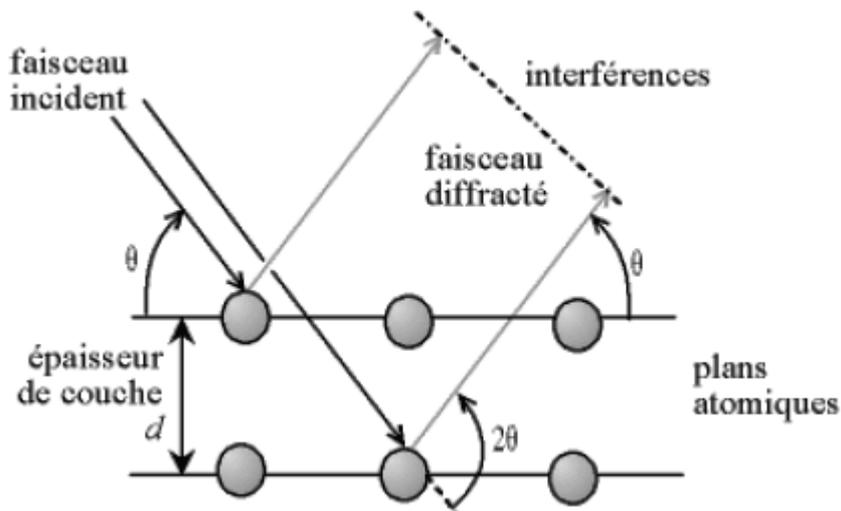


Figure II.11 Représentation schématique de la loi de Bragg donnant les directions où les Interférences sont constructrices pour un matériau cristallin.

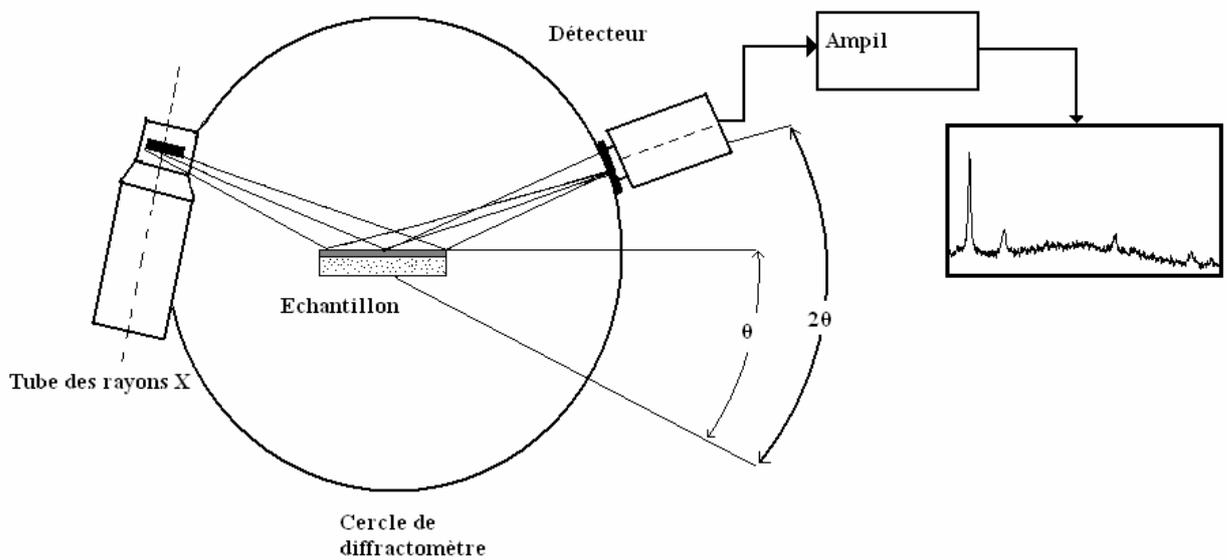


Figure II.12 Schéma typique du dispositif de la diffraction des rayons X (Bragg Brentano).

### II.5.2.2. Méthodes de dépouillement des spectres DRX :

#### (Indexation des pics de diffraction)

Les spectres enregistrés sont dépouillés à l'aide des fiches ASTM (American society for Testing Materials). A partir des spectres  $I(2\theta)$  expérimentaux obtenus sur le matériau étudié :

- Réparer les angles  $2\theta_{\text{exp}}$  des pics diffractés.
- Comparaison des  $2\theta_{\text{exp}}$  avec les  $2\theta_{\text{ASTM}}$ .
- En supposant que l'élément identifié cristallise dans la structure de prédilection, on Identifie les orientations dominantes (hkl) des plans atomiques en comparant la Position des raies expérimentales avec celles des fiches (ASTM)

### II.5.3. Mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes :

La mesure de résistivité par la méthode des quatre pointes est une mesure de la résistance de surface [58 - 61]. On utilise couramment dans l'industrie microélectronique lors des caractérisations électrique des dispositifs. Il existe plusieurs configurations spatiales des pointes sur la surface. La figure II.12 représente un schéma simplifié de la technique des quatre pointes.

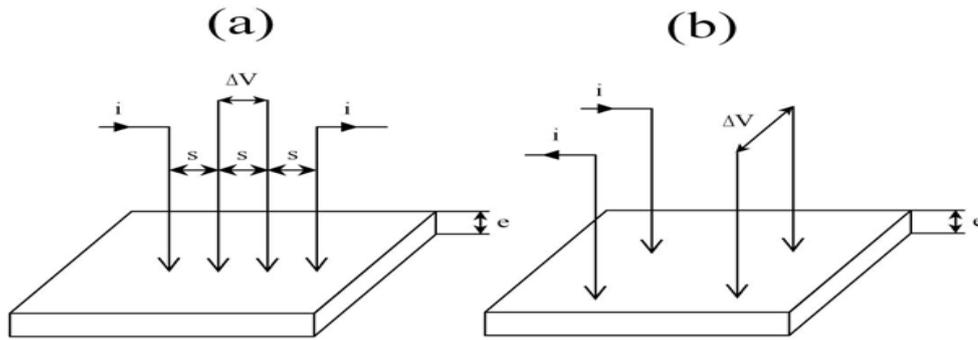
. Le principe de la mesure est simple car il suffit d'injecter un courant  $I$  par l'intermédiaire de deux pointes et de récupérer la tension  $V$  par les deux autres pointes. Ainsi, de la loi d'Ohm:  $V=RI$ , nous pouvons déterminer directement la résistance. Dans notre cas, nous mesurons plus exactement la résistance surfacique. Cette dernière varie comme l'inverse de l'épaisseur de la couche comme le montre la relation suivante [18] :

$$R_s = K \frac{V}{I} = \frac{\rho}{e} \quad (\text{II.9})$$

Où  $R_s$  ( $\Omega$ .) est la résistance de surface,  $V$ (V) la tension,  $I$ (A) l'intensité,  $K$  un facteur de correction,  $\rho$  ( $\Omega.m$ ) la résistivité. La valeur de  $K$ , se calcule ainsi :

$$K = \frac{\log(2)}{\pi} \quad (\text{II.10})$$

(Valeur pratique:  $1/K=4,532$ )



**Figure II.13 : Principe de mesure de résistivité quatre pointes : (a) Montage pointes en ligne, (b) Montage VanDer Pauw.**

La variable  $K$  est un facteur de forme. Il traduit la dispersion des lignes de courant entre les pointes du dispositif. Il dépend de la géométrie de l'échantillon, de la résistance de contact entre la pointe et l'échantillon ainsi que l'espacement des pointes.

Si l'épaisseur de la couche est négligeable devant la moitié de la distance  $s$  entre les Pointes,  $e \ll \frac{s}{2}$ ,  $k = 4.53$  [45,63]. Ce qui est notre cas. Dans le métal massif la résistivité ( $\rho$ ) trouve son origine dans l'interaction des électrons de conduction avec les oscillations du réseau (phonons), les imperfections, (lacunes, dislocation, ...) et les impuretés.

# Chapitre 3

---

Étude des mécanismes de diffusion et des réactions  
à l'interface du système chrome-silicium

## Chapitre III : Étude des mécanismes de diffusion et des réactions à l'interface du système chrome-silicium

### III.1 .Introduction :

La microélectronique silicium est devenue un terrain de jeu extraordinaire pour la Science des matériaux grâce à l'utilisation des siliciures. Effectivement, la majorité des siliciures sont métalliques et ont une faible résistivité et une bonne stabilité thermique. Ils ont été implantés en technologie pour abaisser la résistance de contact avec le silicium dopé ; ils ont été préférés aux métaux purs à cause de la stabilité de leur contact et leur auto-passivation naturelle dans un environnement riche en oxygène [52].

Les siliciures sont formés par réaction en phase solide entre un film mince de métal préalablement déposé et le silicium poly- ou monocristallin ; les diagrammes de phase métal-silicium après traitement thermique décèlent la présence de trois types de siliciures :

- des siliciures riches en métal ( $M_2Si$ ),
- des mono siliciures ( $MSi$ )
- Ou des disiliciures ( $MSi_2$ ).

La système chrome - silicium, après traitement thermique, fait apparaître plusieurs siliciures tels que ( $CrSi_2, CrSi, Cr_5Si_3, Cr_3Si$ ) selon la température utilisée. Parmi ces siliciures la phase  $CrSi_2$  possède des caractéristiques semi-conductrices, avec des bandes interdites inférieures à celle du silicium ceci prédispose les structures formées à base de ce disiliciure semi-conducteur, pour la fabrication d'hétérojonctions électriques (diodes laser) [12], ainsi que des dispositifs optoélectroniques (détecteurs infrarouge de longueur d'onde moyenne).

Ce chapitre consiste à étudier le processus de diffusion et de réaction à l'interface Cr/Si, le chrome étant déposé par évaporation sur un substrat de silicium d'orientation (100) et caractériser les siliciures de chrome, obtenus après recuit thermique rapide dans l'intervalle de température allant de 450 à 650°C. Nous insistons sur l'effet de la température de recuit sur la réaction entre le chrome et le silicium, et cela pour de différentes durées.

Plusieurs techniques expérimentales sont utilisées pour les caractérisations physico-chimiques des échantillons du système Cr-Si, telles que la diffraction des rayons X et la rétrodiffusion de Rutherford (RBS) ; des caractérisations électriques sont effectuées par la suite pour le calcul de la résistance carrée.

### III.2. Elaboration des échantillons :

Les substrats utilisés dans notre travail sont des plaquettes de silicium monocristallin, de

type p, d'orientation Si (100) ayant une résistivité comprise entre 12 et 20  $\Omega \cdot \text{cm}$  et d'épaisseur 400 $\mu\text{m}$ . Après le processus de nettoyage usuel, sur un nombre de ces plaquettes nous avons implanté de l'arsenic d'énergie 100 Kev à une dose de  $10^{15} \text{As}^+/\text{cm}^2$ . Pour éliminer les dommages d'implantation nous avons utilisé un recuit d'activation sous une température de 1100°C pendant 20s.

Nous disposons donc de deux types de substrat, à savoir, du silicium et du silicium dopé. Après dégraissage dans des bains successifs sous ultrasons à l'acétone, au trichloréthylène et au méthanol pendant 3 minutes suivis d'un rinçage à l'eau distillée, et après décapage de la couche d'oxyde native dans une solution aux proportions suivantes : ( $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$  respectivement ; 1 : 1 : 6, à 60°C pendant 5 minutes et  $\text{HCL} : \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 6$  à 60°C pendant 5 minutes), nous avons évaporé une couche de chrome d'épaisseur (1000Å) sur l'ensemble de ces différents échantillons qui sont ensuite chauffés sous haute température pendant des périodes très courtes variant de : (10 à 60s), afin de permettre la diffusion du chrome dans le silicium.

Nos substrats de silicium Si(100) dopés à l'arsenic subissent avant le dépôt du chrome un recuit d'activation à une température de 1100 °C pendant 60 secondes.

Nous disposons donc de deux types d'échantillons : Cr/Si et du Cr/Si(As),

Le tableau suivant indique les substrats avec leurs traitements thermiques et temps de chauffages respectifs.

T(°C)	T(s)	Cr/Si(As)	Cr/Si	T(°C)	45(s)		60(s)	
					Cr/Si(As)	Cr/Si	Cr/Si(As)	Cr/Si
500	15	+	+	450	+	+	+	+
	20	+	+	475	+	-	+	+
	30	+	+	500	+	+	+	+
	45	+	+	550	+	+	+	+
	60	+	+	600	+	+	-	+

**Tableau III.1. Les différents échantillons**

### III.3. Caractérisation physico-chimique du système Cr/Si :

L'étude de l'influence de la température et du temps de recuit sur la cinétique de formation de siliciures de chrome ont été menées en utilisant les deux techniques suivantes :

- la diffraction des rayons X
- la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford des particules chargées (RBS)

#### III.3.1. Étude de la Formation de siliciure de chrome sur le substrat Si (100) par DRX:

##### 1/ Effet de la température de recuit sur la formation des siliciures de chrome :

Le dépouillement du spectre de diffraction RX d'un échantillon de référence (non recuit), constitué d'une fine couche de chrome déposée sur le substrat de silicium d'orientation (100) est présenté sur la figure (III.1) les pics mis en évidence sont attribués au silicium Si(100) et au chrome Cr(110).

Sur cette figure aucun pic caractéristique des différentes phases prévues par le diagramme d'équilibre du système (Cr - Si) n'est observé, ce qui exprime qu'aucune réaction ou formation de phases ne s'est produit pendant l'élaboration des échantillons.

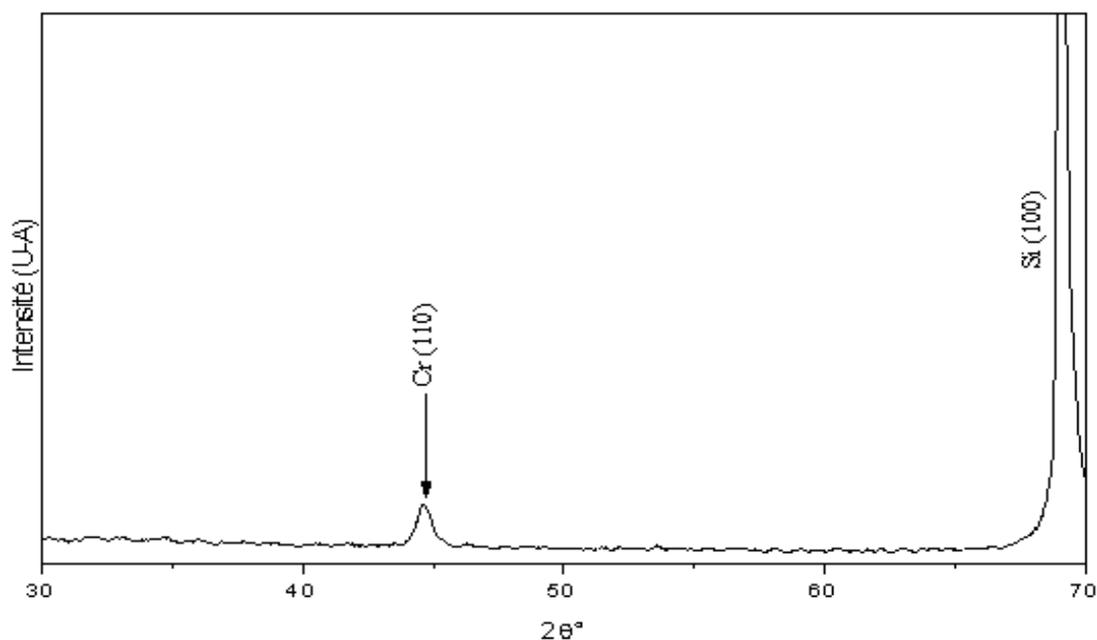
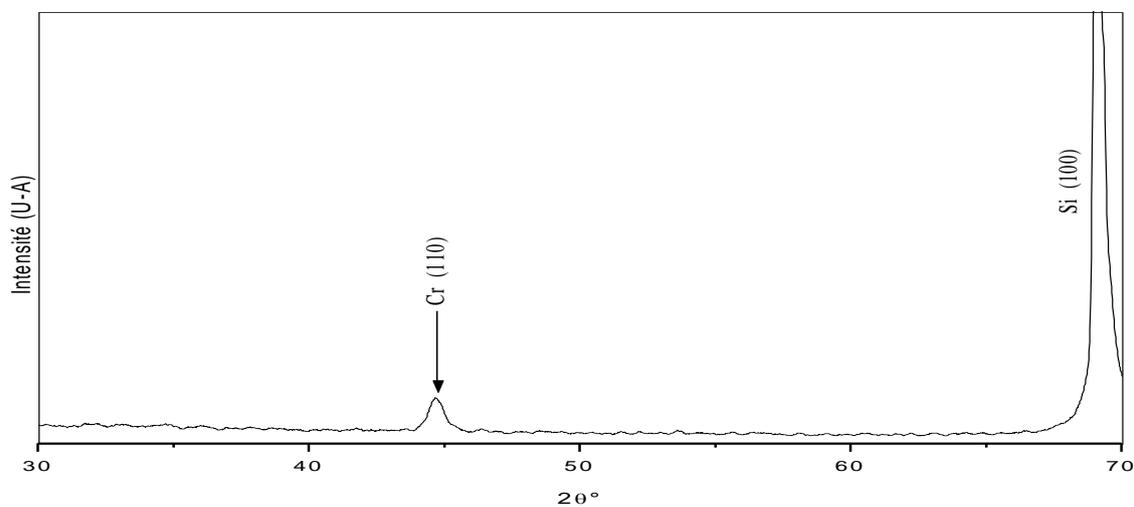
Ce fut la même chose après recuit thermique à la température de 450°C pendant 45 secondes de ce même échantillon, aucune phase  $Cr_xSi_y$  n'apparaît sur le spectre de diffraction RX comme le montre la figure III.2. Une légère augmentation de la température 475°C pendant 45s déclenche l'apparition de deux nouveaux pics caractéristiques de la phase  $CrSi_2$ , situés à  $2\theta = 41,028^\circ$  et  $2\theta = 43,32^\circ$  correspondant aux raies  $CrSi_2$  (110) et  $CrSi_2$  (111), respectivement figure III.3. a.

Le chauffage à 550°C, pour la même durée (45s), est illustré sur la figure III.3.b, où une nouvelle raie (112) à  $2\theta = 50,33^\circ$ , représentant un nouveau pic de la phase  $CrSi_2$  est mise en évidence.

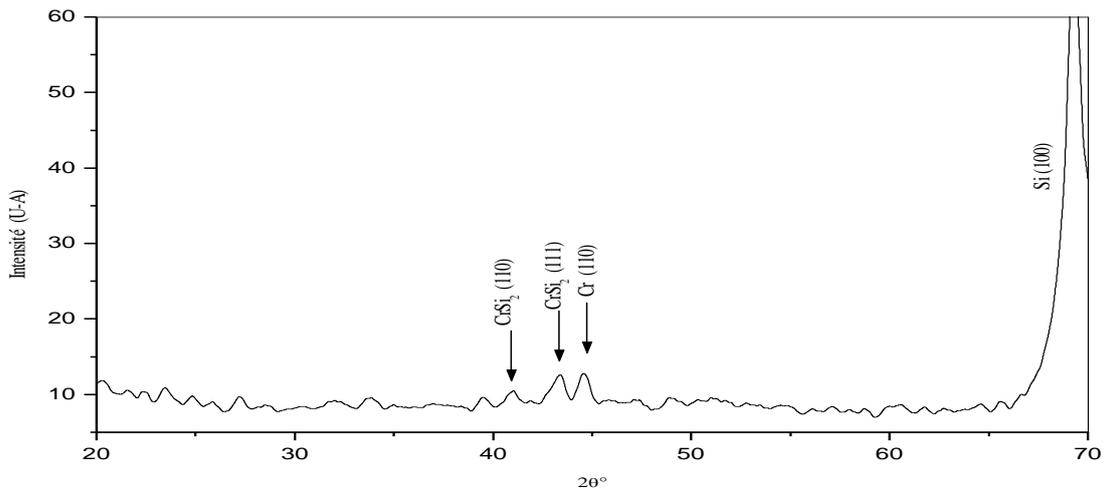
Nous avons constaté que la phase  $CrSi_2$  est la seule présente dans l'intervalle de température indiqué, les autres siliciures tels que :  $Cr_3Si$ ,  $Cr_5Si_3$  et  $CrSi$  sont absents sur les figures représentant les spectres RX. Cette absence est due à la faible épaisseur de la couche de chrome déposée par rapport à celle du substrat du silicium ce qui nous rapproche des résultats bibliographiques particulièrement ceux d'E.G. Colgan et Pretorius dans [15 et 34], des résultats presque identiques sont obtenus par les auteurs de la référence [8].

**2/ Effet de la durée de recuit sur la formation de siliciure**

L'influence du temps de chauffage est observée en faisant varier la durée de recuit tout en gardant la température constante. En effet cette dépendance est lisible sur les spectres de diffraction RX donnés sur les figures (III.3 à III. 5) représentant les spectres des échantillons de couche mince de Cr/Si recuit à 550°C pour des durées de recuit différentes de 20s, 30s et 45s.

**Figure III.1 Spectre DRX du système Cr/Si (AS) non recuit****Figure III-2 : Spectre de DRX du système Cr/Si(As), recuit pendant 45s à 450°C**

a)



b)

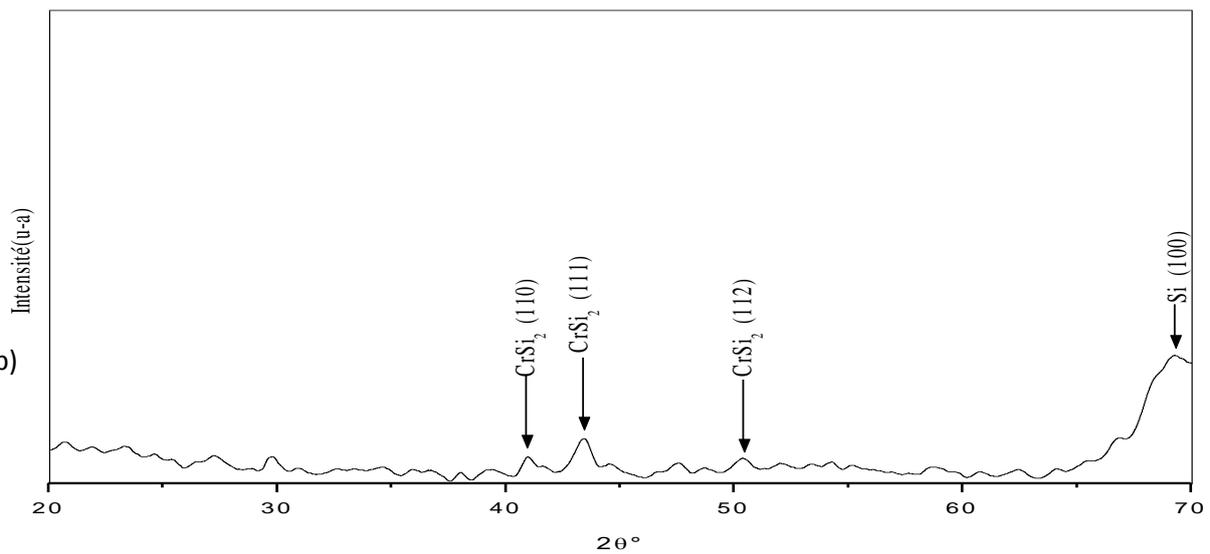


Figure III.3 : Spectre de DRX du système Cr/Si(As), recuit pendant 45s  
a) à 475°C ; (b) à 550°C

Les figures (III.4- III.6) montrent que la phase  $\text{CrSi}_2$ , est remarquable par rapport au signal du chrome pour des temps de recuit 20s et 30s, tandis que pour le temps de recuit de 45s le signal de chrome est lisiblement absent, ce qui confirme la consommation totale de la couche de chrome.

Pour le temps de chauffage de 20s la présence du pic  $\text{Cr}(110)$  à  $2\theta = 44,85^\circ$ , atteste ainsi une consommation partielle de la couche de chrome déposée. C'est le résultat de l'inter diffusion des éléments Cr et Si à l'interface (figure III.4).

Avec l'élévation de la durée de recuit, la couche de chrome pur (pic Cr(110)) n'est plus présente, elle est complètement mélangée au silicium formant ainsi la phase  $\text{CrSi}_2$ . D'après la diffraction des rayons X la formation des siliciures de chrome dépend de la température de recuit, l'inter diffusion du chrome avec le silicium commence à partir de  $475^\circ\text{C}$  et un composé riche en silicium en accord avec les auteurs [7,12 et 28] pour les quels la diffusion ne commence qu'après  $450^\circ\text{C}$ . Une augmentation significative du signal caractéristique de la phase  $\text{CrSi}_2$  est observé pour des températures de recuit rapide, supérieure à  $550^\circ\text{C}$ .

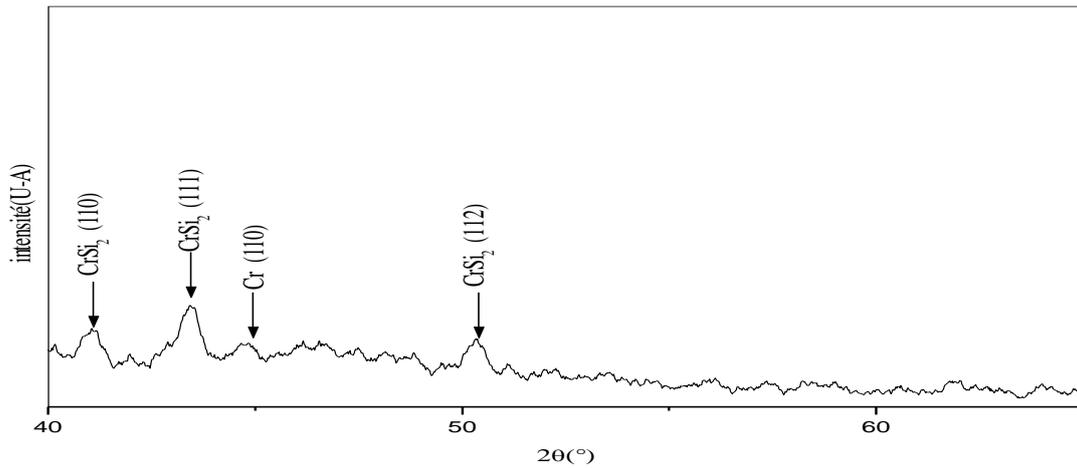


Figure III.4 : Spectre DRX du système Cr/Si recuit à  $550^\circ\text{C}$  pendant 20s

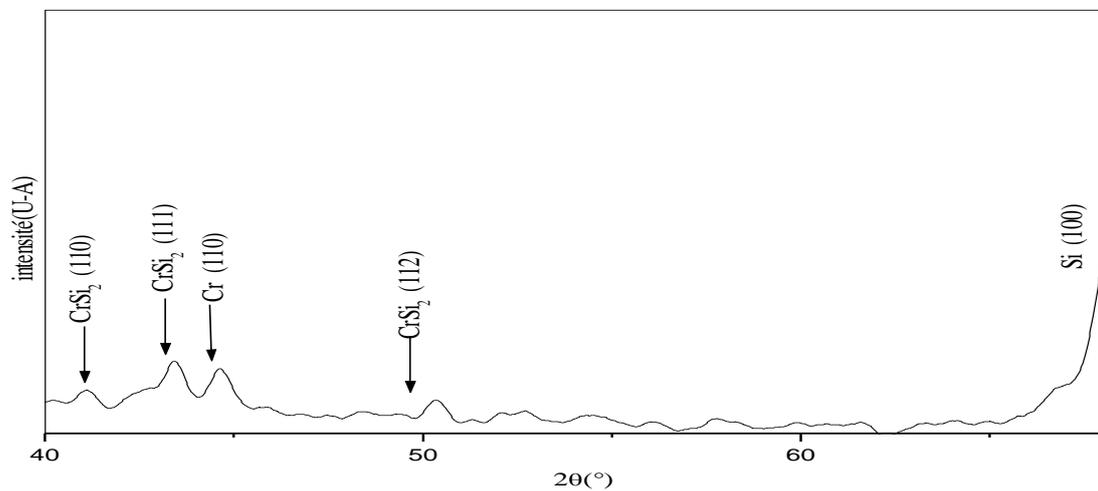
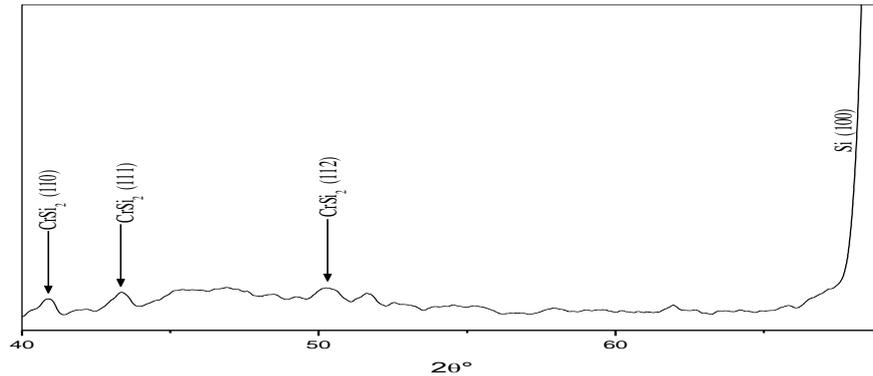


Figure III. 5 : Spectre DRX du système Cr/Si(As) recuit à  $550^\circ\text{C}$  pendant 30s



**Figure III.6 : Spectre DRX du système Cr/Si recuit à 550°C pendant 45s**

La couche de chrome est grignotée complètement par le silicium ce qui prouve bien que l'espèce diffusante est le silicium. Cependant la diffusion complète n'a lieu que pour des durés de recuit dépassant 30s cela est signalé par les pics de  $\text{CrSi}_2$  (110),  $\text{CrSi}_2$  (111) et  $\text{CrSi}_2$ (112).

D'ailleurs, le recuit des échantillons à 550 °C pendant 45 s conduit à la consommation totale de la couche de chrome. Les spectres de la figure III.6 montre pour un recuit à 550°C pendant 45s, l'absence des pics de chrome, les mêmes constatations ont été faites par Shivani *et al.* [8] qui a donné les spectres de diffraction pour des températures variant entre 300°C jusqu'à 600°C.

### III.3.2. Etude de la Formation de siliciure de chrome sur le substrat Si (100) par la rétrodiffusion de Rutherford (RBS):

#### 1/ Etude de l'influence de la température de recuit par RBS :

Le spectre énergétique RBS relatif à l'échantillon non traité thermiquement, présente deux parties distinctes correspondantes au film de chrome pour les énergies élevées (~1500 KeV) et au silicium pour les faibles énergies (~ 800 KeV) sur la figure III.7 le signal du chrome du coté des faibles énergies montre que l'interface Cr/Si(100) est abrupte ce qui indique qu'aucune réaction ou formation de phase ne s'est produite durant la préparation des échantillons.

L'effet de la température de recuit sur la formation de siliciure de chrome est très lisible sur la figure mentionnée, le recuit du film mince de chrome, déposé sur le silicium monocristallin à une température de 450°C pendant 45s n'entraîne aucune modification appréciable dans le spectre RBS par rapport à l'échantillon non recuit.

Effectivement, l'analyse de l'échantillon a montré la présence d'une couche de chrome pur d'une épaisseur de  $600.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> suivie d'un mélange de Cr et de Si d'une épaisseur de  $100.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>. Il est composé d'environ 60% de Si et 40% de Cr suivi de la matrice épaisse de Si ; c'est le premier signe de siliciuration dû au recuit rapide.

Le recuit du même échantillon à une température de 475°C pendant 45s illustré sur la Figure III.7, montre un inter diffusion importante des deux parties du spectre RBS exprimée par la naissance de deux plateaux à l'interface assignant la formation d'un nouveau composé interfacial. L'augmentation de la température de chauffage a accentué fortement la diffusion du chrome dans la matrice de silicium, la couche mixte (Cr<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>) formée s'étend sur une épaisseur de  $1500.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> et la couche de Cr est réduite à presque  $100.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>. Le profil de concentration illustré sur la figure III.9.a, montre bien cet effet. La réaction entre Cr et Si a aussi pour effet la décroissance en amplitude et l'augmentation en largeur énergétique du signal de chrome.

D'après certains auteurs [53, 64 dans 7] aux basses températures, en utilisant la méthode des marqueurs les atomes de silicium diffusent plus rapidement que les atomes de chrome. Cependant pour les hautes températures d'échauffement les atomes de chrome sont les plus rapides diffusants, préférentiellement dans les sites interstitiels et la première phase de siliciure de chrome qui apparaît est le CrSi<sub>2</sub> [26].

Une élévation de la température pendant la même durée 45s montre l'augmentation significative du signal de la phase CrSi<sub>2</sub> et la couche de chrome pur est complètement grignotée. D'ailleurs, le recuit des éprouvettes, à 500°C pendant 45s conduit à la consommation totale du film de chrome et la couche mixte est épaisse de  $1800.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> (figure III.9).

Une autre élévation de la température de recuit (550°C et 600°C) n'affecte plus fondamentalement la matrice et la couche du mélange atteint presque  $2200.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> pour les deux cas d'échauffement. Ce qui explique que le disiliciure de chrome CrSi<sub>2</sub> seule phase prédominante, croît simultanément avec l'augmentation de la température jusqu'à l'épuisement total du film de chrome. Cette influence de la température sur la formation du siliciure CrSi<sub>2</sub> a été aussi observée dans les références [15, 65].

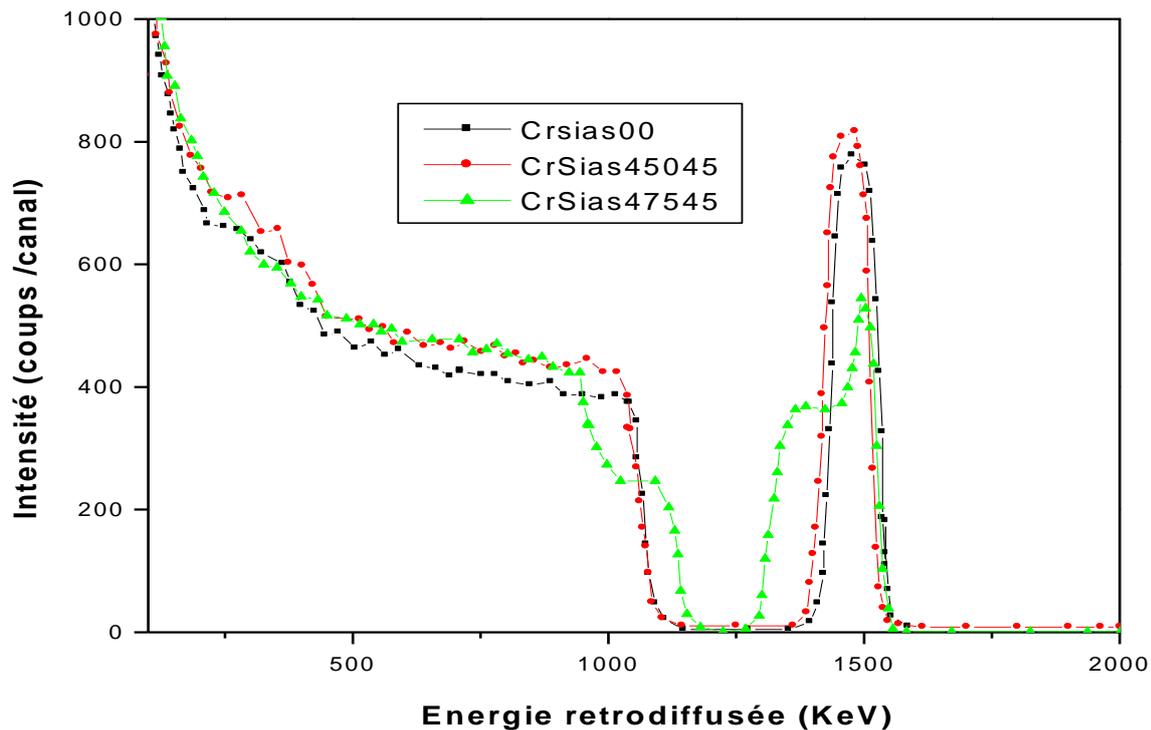


Figure III.7 Spectres RBS du système Cr/Si(As) implanté à l'arsenic Non recuit et recuit RTA pendant

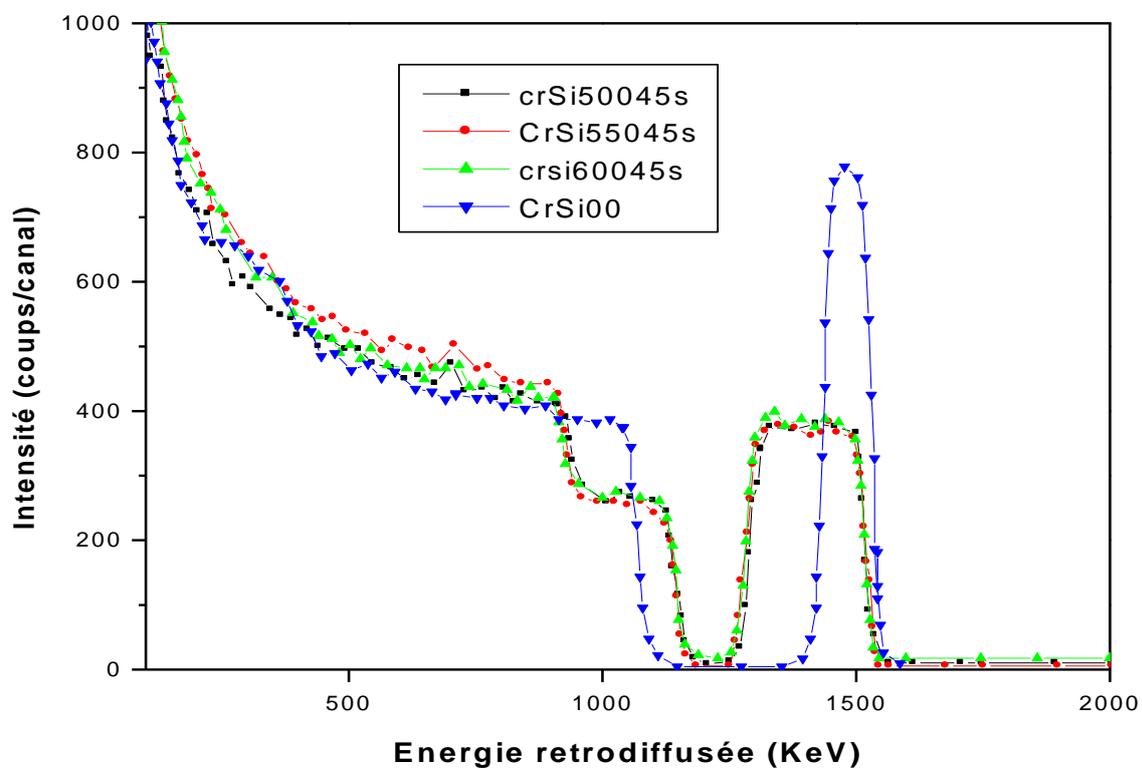
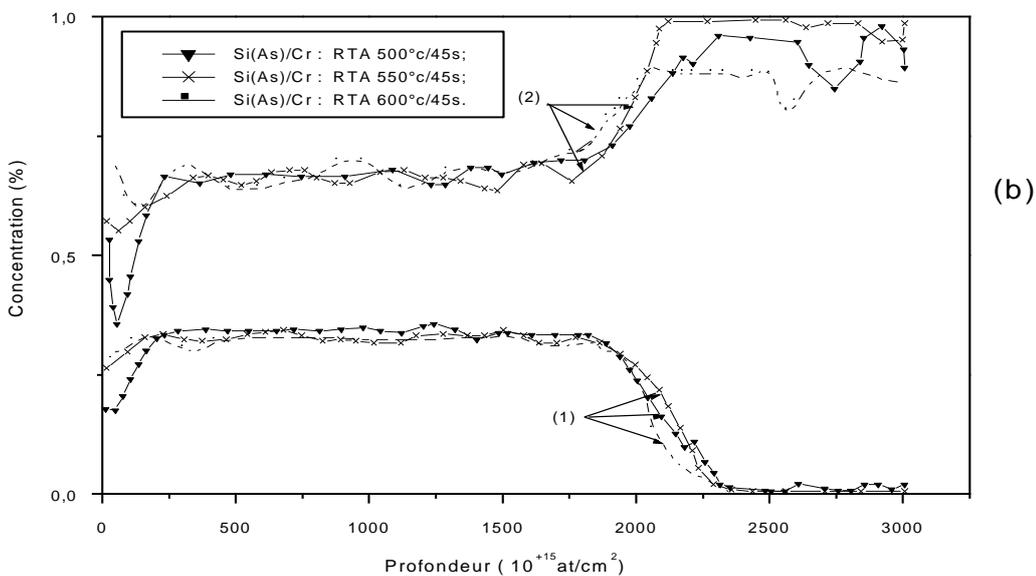
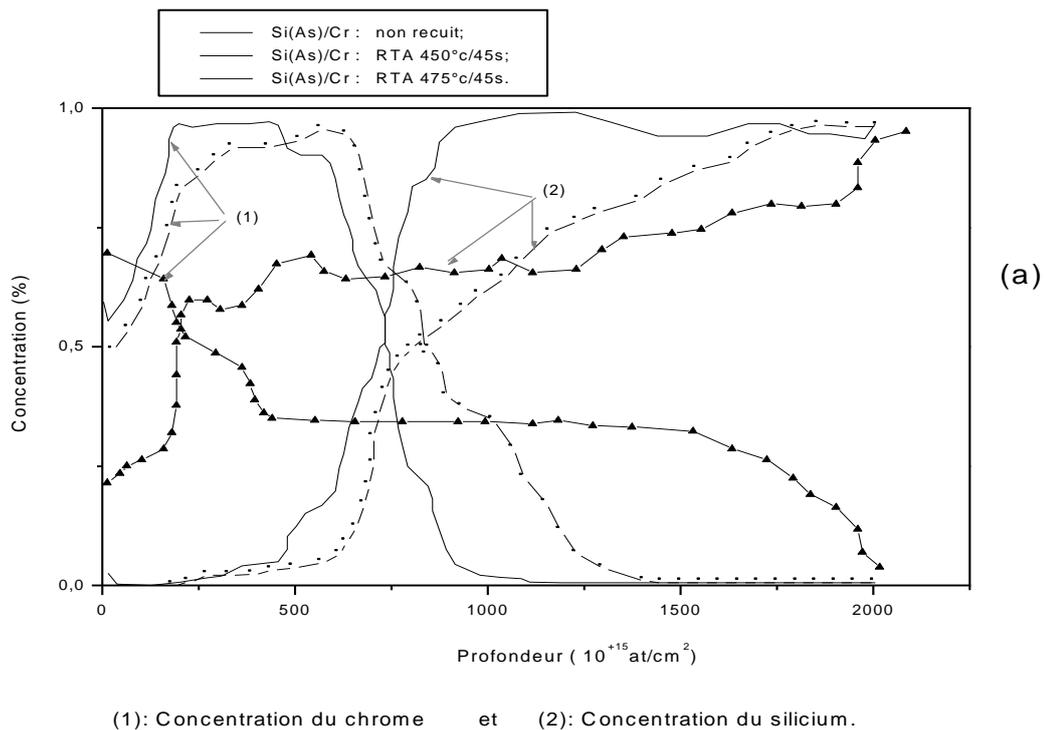


Figure III.8. Spectre RBS du système Cr/Si(As) implanté à l'arsenic non recuit et recuit (RTA) pendant 45s pour (500, 550, et 600°C)



**Figure III.9 : Profils des concentrations atomiques du système Cr/Si(As) non recuit et recuit pendant 45s ; a)450°C et 475°C ; b) 500°C, 550°C et 600°C.**

Le tableau III.2, donne les compositions du siliciure de chrome obtenues pour les températures utilisées pour la structure Cr/Si(As) :

Température (°C)	Épaisseur du Cr ( $\times 10^{15}$ .at/cm <sup>2</sup> )	Épaisseur du Cr <sub>x</sub> Si <sub>y</sub> ( $\times 10^{15}$ .at/cm <sup>2</sup> )
Non recuit	640	/
450°C/45s	600	Leger mélange $\approx 100$
475°C/45s	100	1500
500°C/45s	Consommation totale	1800
550°C/45s	//	2200
600°C/45s	/	2200

**Tableau III.2. Température de formation du siliciure CrSi<sub>2</sub> et son épaisseur**  
**Pour différentes températures de recuit du système Cr/Si(As)**

### 2/ Etude de l'influence du temps de recuit par RBS :

L'influence de la durée de recuit thermique rapide sur la formation de siliciure de chrome à aussi son importance, les spectres RBS montrent bien cette influence.

Dans le tableau suivant nous donnons les épaisseurs de la couche de siliciure ainsi formée (CrSi<sub>2</sub>) en fonction des périodes de traitement utilisées lors du recuit rapide à la température de 500°C.

Temps de recuit (s)	Non recuit	15	20	30	45	60
Épaisseur du Cr ( $\times 10^{15}$ .at/cm <sup>2</sup> )	640	600	320	/	/	/
Épaisseur du Cr <sub>x</sub> Si <sub>t</sub> ( $\times 10^{15}$ . (at/cm <sup>2</sup> ))	/	100	750	1700	1800	2000

**Tableau III.3 : Temps de formation de la phase de siliciure (CrSi<sub>2</sub>)**  
**Pour un recuit rapide à 500°C.**

Sur la figure III.10, sont illustrés, les spectres énergétiques pour un recuit thermique à 500°C, pendant 20s et 45s. Le spectre RBS de l'échantillon non recuit montre qu'aucune réaction ne s'est produite initialement, le signal du chrome est abrupt. Après un échauffement à une température de 500°C pendant une durée de 20s la hauteur du signal de chrome est légèrement modifiée par la présence d'un plateau à l'interface du côté intérieur du signal de Cr le même épaulement est présent du côté extérieur du signal de Si, c'est un effet lisible de l'échauffement. La couche de Cr pur a une épaisseur faible de l'ordre de  $320.10^{15}$ at/cm<sup>2</sup>, alors que la couche mixte, composée de 60% de Cr et 40% de Si présente une épaisseur de  $750.10^{15}$ at/cm<sup>2</sup>.

En poursuivant ce recuit pendant plus longtemps, 45s, la couche de chrome pure à disparue, elle est mélangée au silicium formant ainsi la phase siliciure CrSi<sub>2</sub> d'une épaisseur de  $1800.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>. La figure III.11, présente les profils de concentration pour ces traitements indiquant la variation des concentrations du silicium et du chrome au cours de ces périodes variables de l'échauffement.

Des analyses faites sur des échantillons du système Cr/Si, (Si non dopé à l'arsenic) pour un même traitement, à savoir mêmes conditions de température et de temps de chauffage, la comparaison des spectres RBS des échantillons Cr/Si dopé et non dopé n'a montré aucune différence fondamentale. L'évolution de la diffusion en fonction des deux paramètres du recuit rapide (température et temps de chauffage) reste la même et on retrouve aussi les mêmes épaisseurs de couches mixte (CrSi<sub>2</sub>), comme il est montré sur les figures III.12 et III.13.

Le dopage l'arsenic, en très faible quantité (dose  $10^{15}$ at/cm<sup>2</sup>) n'a donné aucun changement significatif.

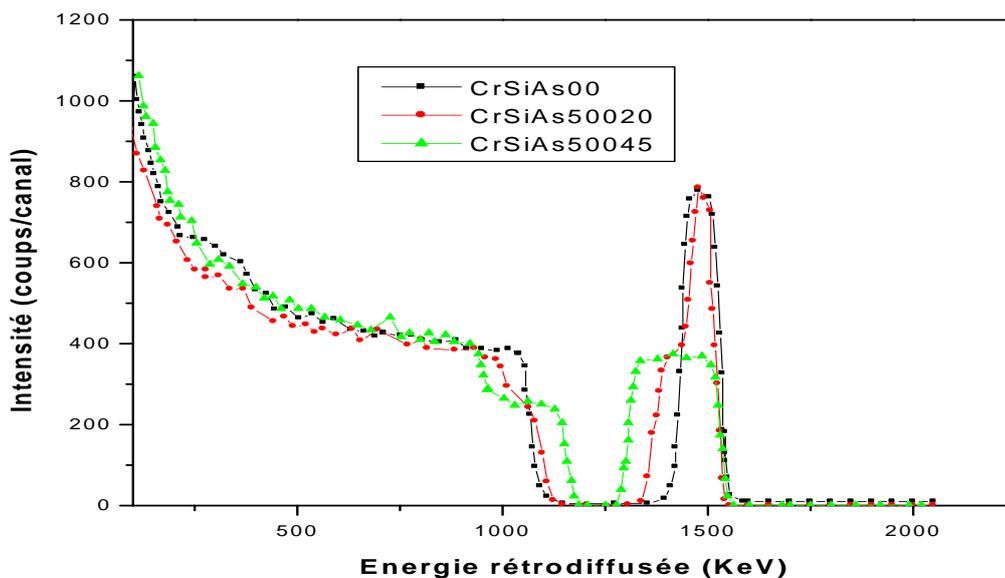


Figure III.10 : Spectres RBS du système Cr/Si(As) implanté à l'arsenic ( $10^{15}$ at/cm<sup>2</sup>) Non recuit et recuit RTA 500°C en (20s et 45s)

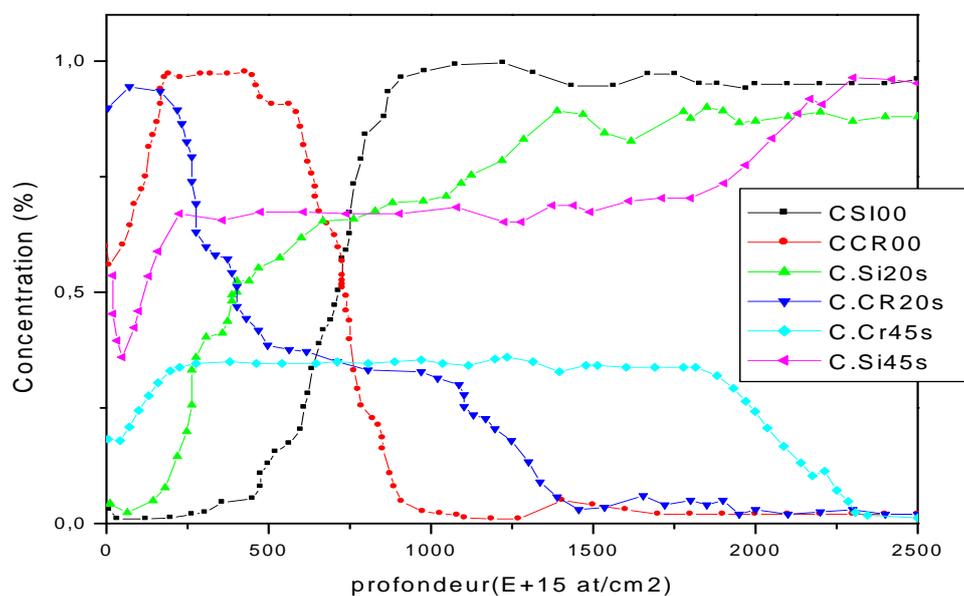


Figure III.11. Profils des concentrations atomiques du système Cr/Si(As) non recuit et recuit à 500°C pendant 20s et 45s.

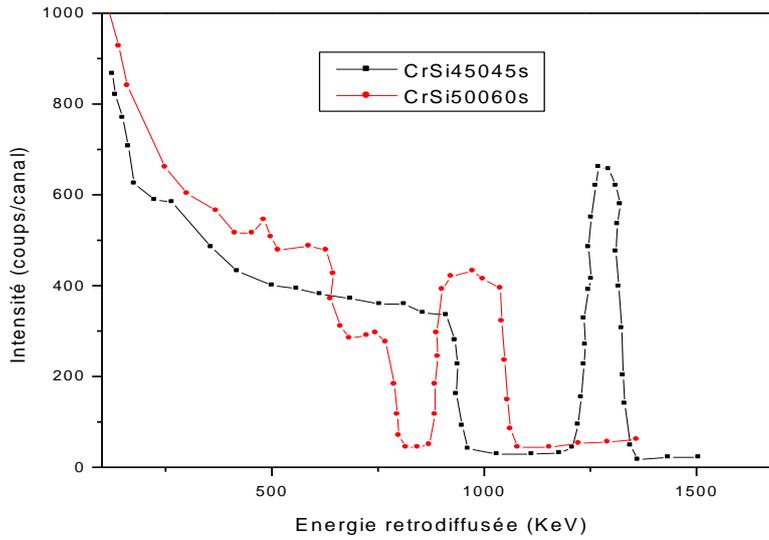


Figure III.12 spectres RBS du système Cr/Si non implanté à l'arsenic et recuit RTP ,450 et 500°C en (45s et 60s)

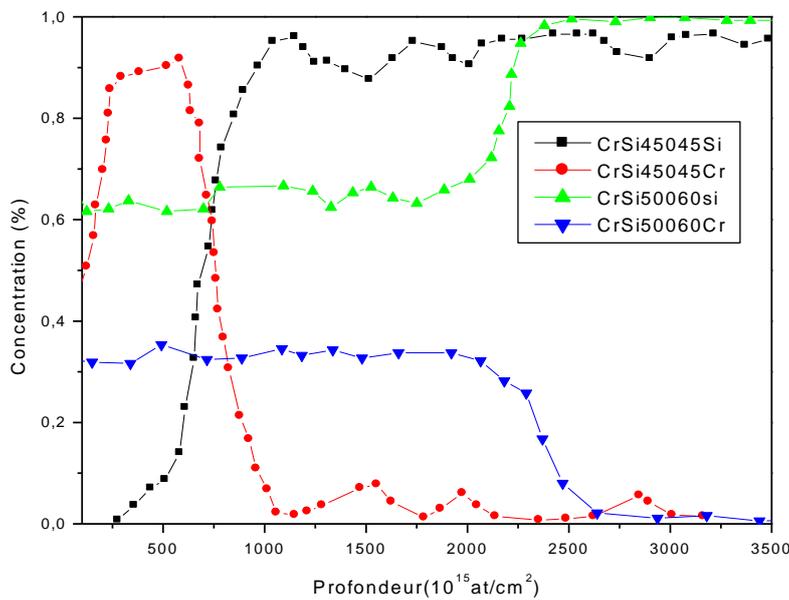


Figure III.13 Profils de concentration atomique du Système cr/Si non implanté.

### 3/ Cinétique de formation du siliciure CrSi<sub>2</sub> :

D'après, la littérature et particulièrement Pretorius [26], lorsque la couche de chrome déposée sur le substrat de silicium est inférieure à ce dernier ( $Cr < Si$ ), la phase CrSi<sub>2</sub> est la seule phase siliciure de chrome produite à l'interface par le recuit pour des températures dépassant 450°C et aucune autre phase n'apparait, le chrome étant totalement consommé,

confirmé par les références [24 et 66]. L'épaisseur de cette phase dépend de la température et du temps de recuit. Les figures suivantes (figure III.14 et 15), montrent l'évolution de cette épaisseur en fonction de la durée de recuit rapide.

La figure III.14, indique bien l'influence du temps de recuit sur la croissance de la phase de siliciure. Elle évolue presque linéairement pour des temps inférieurs à 30s, en effet la courbe à l'allure d'une droite qui ne passe pas par l'origine de la forme,

$e = f(t)$  dont l'équation approximative est :  $e = 227,85.t - 455,26$ , d'après, Borisenko et al. [67], ceci, assigne que le processus de croissance est contrôlé par le mécanisme de réaction dans cette zone. Pour des temps supérieurs à 30s, l'épaisseur augmente en prenant une allure parabolique, ce qui montre que la croissance du disiliciure de chrome est gouverné par le mécanisme de diffusion. Des études faites par [15 et 65] et bien d'autres ont montré que la cinétique de croissance des siliciures est contrôlée soit par la réaction toute seule ou par la diffusion (allure parabolique) ou par les deux en même temps. En effet dans ce travail nous avons trouvé que la formation de  $\text{CrSi}_2$  est gouverné par les deux mécanismes simultanément, pour  $t < 30\text{s}$ , c'est le mécanisme de réaction, pour  $t > 30\text{s}$  c'est le mécanisme de diffusion, ce qui nous rapproche des travaux de Borisenko et al. [67].

Par ailleurs nous avons recherché l'épaisseur de  $\text{CrSi}_2$  en mesurant la variation de la perte d'énergie ( $\Delta E$ ) à mi-hauteur du signal de la phase de siliciure pour des temps de recuit variant entre 15s.....60s

Sur la figure III.15 sont illustrées les mesures de ( $\Delta E$ ) en fonction du temps suivant une courbe d'allure presque linéaire pour des temps  $t < 30\text{s}$  et parabolique pour  $t > 30\text{s}$  ce qui confirme que les deux mécanisme de réaction et de diffusion contrôlent la croissance du disiliciure de chrome.

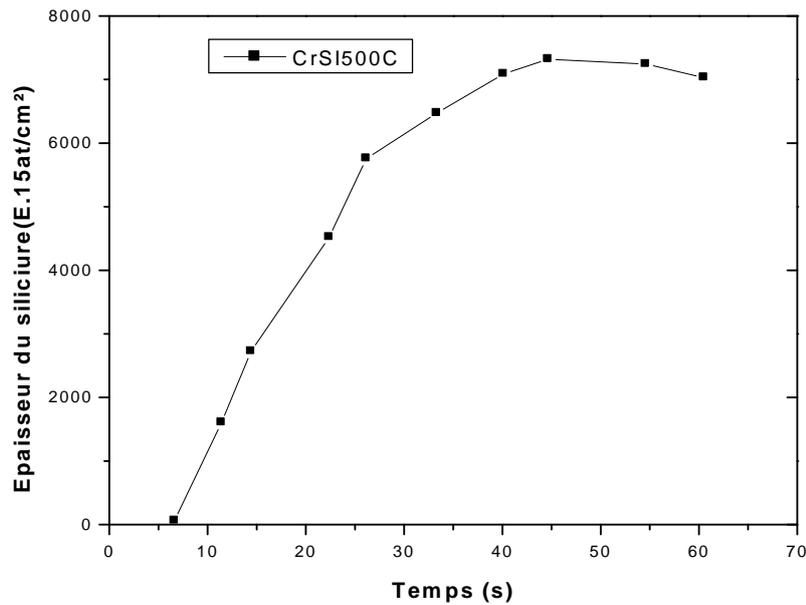


Figure III.14 Évolution de l'épaisseur de  $\text{CrSi}_2$  du système Cr-Si.

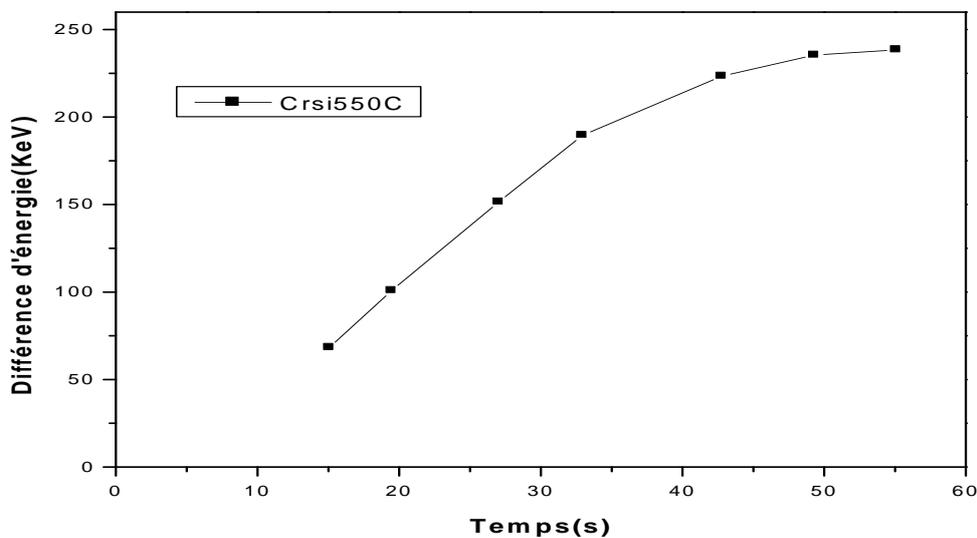


Figure III.15 Variation de la perte d'énergie en fonction du temps de

recuit pour Cr/Si( as) RTA à 500°C

#### III.4. Caractérisation électrique de la couche Cr/si :

##### III.4.1. Mesure de la résistance carrée $R_{\square}$ en fonction de la température :

Généralement un matériau massif est caractérisé par sa résistivité  $\rho$  [ $\Omega \cdot \text{m}$ ], tandis que, une couche mince par sa résistance carrée  $R_{\square}$  elle est mesurée à l'aide d'une méthode dite méthode des 4 pointes .

Ces mesures sont réalisées à l'aide d'un dispositif simple, (voir, figure III.16).

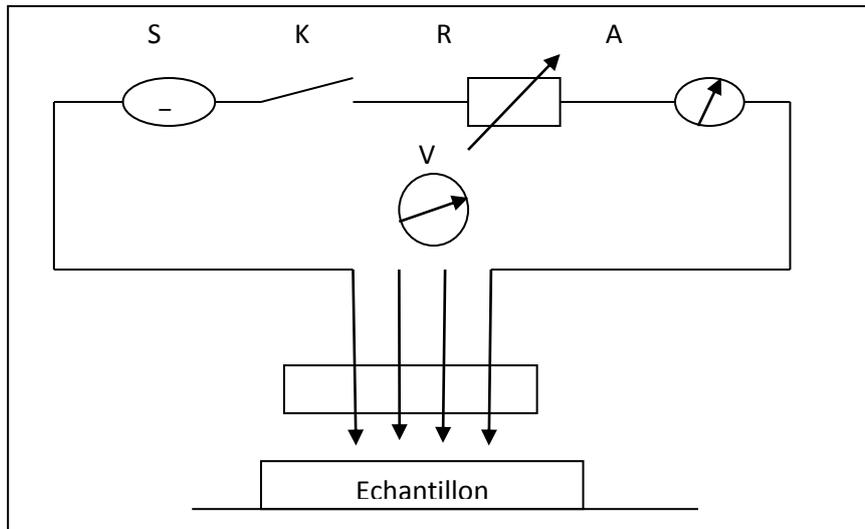


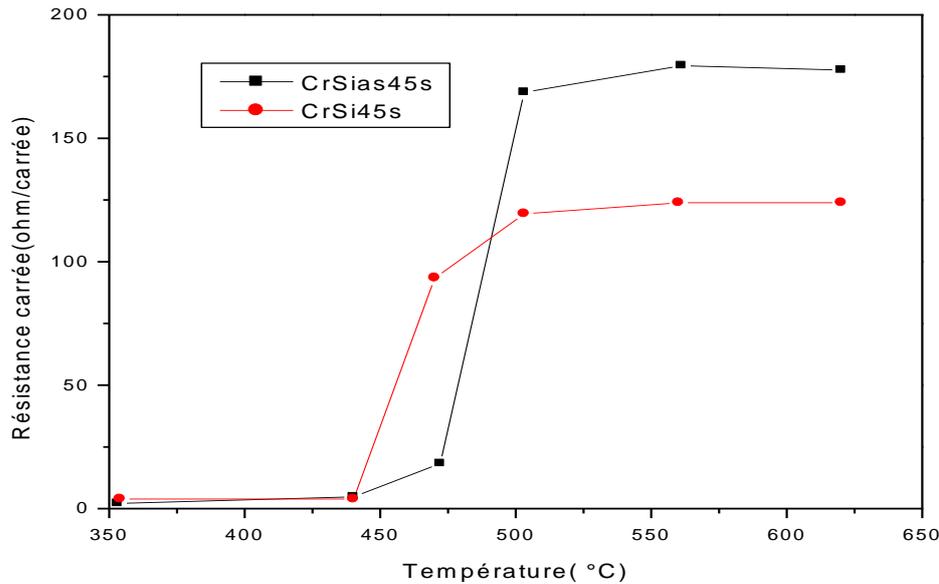
Figure.III.16. Montage électrique à quatre points

**R:**résistance variable. **K:**interrupteur. **A:** ampèremètre.

**V:**voltmètre. **S:** source de courant continue.

Nous avons étudié la variation de la résistance carrée ( $R$ ) des substrats Cr/Si(As) et Cr/Si (non dopé) en fonction de la température et de la durée du recuit thermique rapide les résultats sont présentés sur les figures III.17 et III.18.

Initialement, avant recuit la résistance carrée vaut  $3.6$  ( $\Omega/\text{carrée}$ ), après recuit à  $475^\circ\text{C}$  pendant  $45\text{s}$  elle commence à augmenter et vaut  $19$  ( $\Omega/\text{carrée}$ ) puis s'élève pour des températures allant vers  $500^\circ\text{C}$  avec une valeur de  $169,1$  ( $\Omega/\text{carrée}$ ), puis elle se stabilise entre  $500^\circ$  et  $600^\circ\text{C}$  vers  $180$  ( $\Omega/\text{carrée}$ ). Pour de les échantillons non dopés, les grandeurs de la résistance sont les même que celles du Cr/Si dopé à l'arsenic mais elles commencent à augmenter dès  $450^\circ\text{C}$  pour atteindre presque  $118$  ( $\Omega/\text{carrée}$ ), jusqu'à  $125$  ( $\Omega/\text{carrée}$ ). Cette effet est du au traitement thermique dont le rôle est de stabiliser les valeurs ohmiques. On observe, aussi que les valeurs de résistance des échantillons Cr/Si (As) sont plus importantes par rapport à ceux des substrats non dopés, et les deux courbes respectives aux deux types de substrats ont presque la même allure d'évolution comme on peut le voir sur la figure III.17.

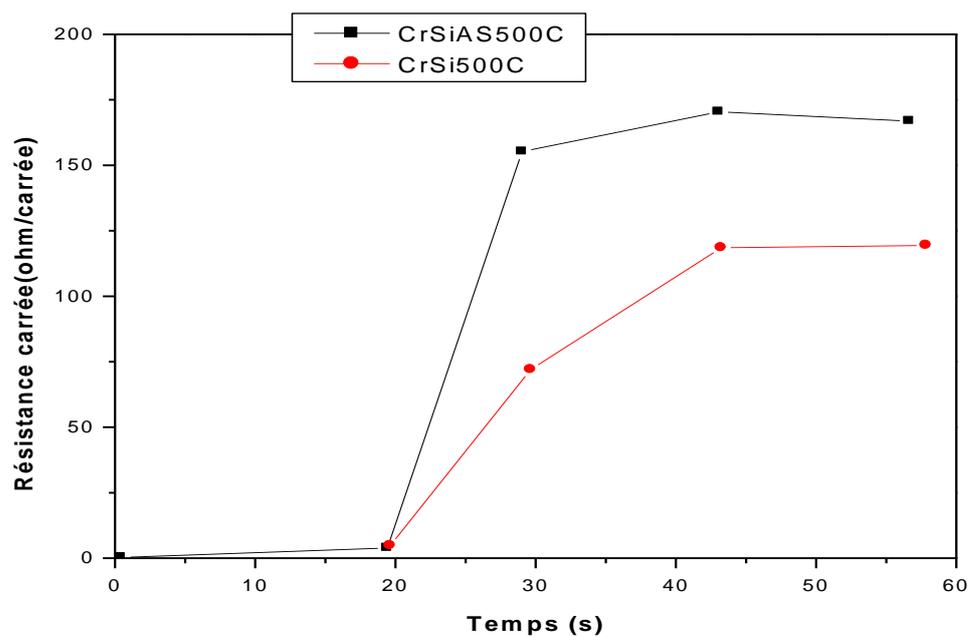


**Figure III.17 .variation de la résistance carrée en fonction de la température de recuit pendant 45s**

#### III.4.2. Mesure de la résistance carrée R en fonction du temps de recuit :

La durée de recuit a aussi une influence sur les valeurs de la résistance carrée du système chrome-silicium. La figure III.18 indique cet effet, les valeurs de la résistance carrée augmentent de manière brusque entre 20s et 30s puis elles se stabilisent pour des temps de traitement entre 45s et 60s pour la même température de 500°C.

Les mêmes conditions de traitement ont été utilisées pour les deux types de substrats. Nous avons constaté d'après cette figure que les valeurs de résistance carrée des substrats dopés à l'arsenic sont supérieures à celles du substrat Cr/Si, cela peut être expliqué par l'effet du dopant arsenic qui par activation a contribué à l'élimination des défauts. Effectivement l'influence de l'arsenic n'a pas été décelée par RBS et DRX car la dose de  $10^{+15}$  atomes/cm<sup>2</sup> est assez faible, seule la caractérisation électrique peut monter la différence entre ces deux types de substrats. Aussi la couche de siliciure ainsi formé contribue à l'augmentation de la résistance puisqu'elle se forme à des températures supérieures à 450°C. Ceci peut être expliqué aussi par le refoulement de l'arsenic vers la surface du silicium.



**Figure III.18. Variation de la résistance carrée en fonction  
du temps de recuit par une température de 500°C**

# Conclusion générale

### Conclusion Générale

Ce travail est une contribution à l'étude du phénomène d'inter diffusion des couches minces métalliques sur le substrat de silicium. Nous avons déposé une couche mince de chrome (1000Å) sur un substrat de silicium Si(100) monocristallin de type P, dopé à l'arsenic sous une énergie de 100 KeV à une dose de  $10^{+15} \text{As}^+ / \text{cm}^2$ . Dans le but de déterminer la couche de siliciure qui se forme à l'interface Cr/Si, dans la perspective de son utilisation dans les nouveaux circuits ULSI. En effet le siliciure  $\text{CrSi}_2$  présentes les caractéristiques d'un semi-conducteur avec une bande interdite inférieure à celle du Silicium ce qui le prédispose pour la fabrication d'hétérojonctions électriques (diode laser...) [12].

Il est connu que le recuit thermique rapide (RTP) est favorisé par rapport au recuit conventionnel, vu les avantages qu'il présente et la rapidité du processus [48]. Aussi Nous avons utilisé ce mode de traitement thermique sous différentes températures pendant des durés variées afin de voir le phénomène d'inter diffusion du système Cr/Si et définir les phases de siliciure de chrome, ainsi formés.

Trois techniques expérimentales ont été effectuées pour l'analyse des échantillons à savoir : RBS, DRX et la méthode des quatre pointes pour une caractérisation électrique.

Les analyses RBS et DRX ont permis d'établir que pour un recuit rapide à 475°C de 45s la phase de siliciure qui commence émerger est le  $\text{CrSi}_2$  seule et unique phase qui peut être diffusée pour cette proportion de chrome (< Si) en accord avec les auteurs de la référence [26]. Selon Pretorius, la phase de  $\text{CrSi}_2$  sera la première à être formée. Cela peut être expliqué par son énergie libre de formation qui selon la référence [26] vaut : -28 kcal/g, tandis que les autres phases présentent des énergies libres de formation nettement supérieures. Après l'augmentation de la température jusqu'à 500°C, le chrome est totalement consommé.

Nous avons remarqué que la cinétique de croissance de ce siliciure est contrôlée par le mécanisme de réaction, au début puis par le mécanisme de diffusion pour des temps supérieur à 20s.

La caractérisation électrique permet de conclure que la résistance carrée de la couche augmente à des températures supérieures à 475°C et se stabilise à 500°C. Elle est croissante avec le temps de recuit puis devient presque stable pour des durées de recuit supérieures à 30s.

Ainsi le recuit rapide pour l'intervalle de température utilisé (475 à 600°C) permet la formation d'une seule phase, le disiliciure de chrome  $\text{CrSi}_2$ , prédominant les autres phases du

## **Conclusion générale**

---

diagramme chrome - silicium, D'après, plusieurs auteurs  $\text{CrSi}_2$  présente les caractéristiques d'un semi-conducteur à bande interdite égale à 0,3eV [7-10], Ce qui le prédispose à la fabrication d'hétérojonctions électriques (diode laser) et des dispositifs optoélectroniques (détecteurs à infrarouge).

## *RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUE*

- [1] C.M.Osburn « silicides »MCNC, Center for Microelectronic system technologies. research, Triangle park North Carolina
- [2] O. Thomas « Les siliciures de métaux de transition en microélectronique : propriétés mécaniques et contraintes induites au cours de la formation en phase solide » *PlastOx 2007* (2009) 277–286 EDP Sciences,
- [3] Murarka S.P. « Silicides thin films and their application in microelectronics » *Intermetallics* 3(1995) 173-186.
- [4] F. M. d’Heurle and P. Gas, Kinetics of formation of silicides: a review, *Journal of Materials Research*, 1 (1986) pp 205-221.
- [5] F.M.d’Heurle « Interfaces in Silicides » *Journal de Physique IV* Volume 6, mars 1996
- [6] A.ES-SAADANI « Etude par spectrométrie de masse d’ion secondaires des contacts Tungstène//Silicium et tungstène /chrome/silicium. Thèse de doctorat (1988)
- [7] N.Benouattas « Elaboration des siliciures aux interfaces Cu/Si et Cr/Si, influence des impuretés » Thèse de Doctorat d’état en physique (2000) université de Sétif
- [8] Shivani Agarwal , Ankur Jain, Chhagan Lal, V. Ganesan b, I.P. Jain a “Surface morphology and the phase formation at Cr/Si system”. *Applied Surface Science* 253 (2007) 4721–4726
- [9] Karen Maex “Materials aspects of silicides for advanced technologies” *Applied Surface Science* 53 (1991) 328-337, North-Holland
- [10] W.wurker, K.Roy and J.Hess “Diffusion and solid solubility of chromium in silicon” *Mat.Res.Bull.*9, pp.971-978, 1974,
- [11] S. S. Law, J. S. Y. FENG, J. O. Olowafe and M. A. Nicolet, *Thin Solid Films*, 415 (1975).
- [12] Pretorius-Mater .*Symb.* Vol 25 (1984)
- [13] BENZAOUZ Chawki « Etude des réactions à l’état solide aux interfaces des couches minces Cu/Au/Si et Pd/Au/Si thèse de doctorat en sciences physique Université Mentouri – Constantine (2007).
- [14] B. L. Weiss, in “Properties of métal silicides”, ed. By Karen Maex and Marc Van Rassel (INSPEC, The institution of electrical ingeneers), London, U.K(1995).
- [15] R.Pretorius « “Phase sequence of silicide formation at metal-silicon interface” *Vacuum*/volume41 number4-6/ pages1038t -1042 (1990).

- [16] K. N. Tu and J. W. Mayer, “Thin films-Interdiffusion and reactions”, Princeton, New Jersey, chap. 10 (1978).
- [17] U. Gosele and K. N. Tu, “Growth Kinetic of planar binary diffusion couples” Appl. Phys., 53 (4), 3252 (1982)
- [18] D.Aimé « Modulation du travail de sortie de grille métalliques totalement siliciurées pour de dispositifs CMOS deca-nanométriques » Thèse de doctorat INSA de Lyon 2007
- [19] Khalid Hoummada « Étude de la redistribution des dopants et des éléments d’alliages lors de la formation des siliciures ». Thèse de doctorat de l’université Paul - CÉZANNE 2007.
- [20] J.Philibert, A.Vignes, P.Combrade « métallurgie ,du minerai au matériau » edt.Masson
- [21] A.Bensaada « Technologie des semiconducteurs » Office des Publications Universitaires, Alger, (1994).
- [22] Manijeh Razeghi « Fundamentals of solid state Engineering » 2<sup>nd</sup> edition Springer
- [23] Benjamin MORILLON « Étude de la thermo migration de L'aluminium dans le silicium pour la réalisation industrielle de murs d'isolation dans les composants de Puissance bidirectionnels »thèse de doctorat l'Institut National Des Sciences Appliquées De Toulouse (2002)
- [24] R. Labbani\*, R. Halimi, A. Bouabellou, A. Bouguerra « Elaboration of thin chromium silicide layer on P+ implanted silicon » Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 480 (2002) 223–228
- [25] M.Ostling, C.Zaring « Mechanical properties of TM silicide” ed. by K.Maex and M.V.Russum, Belgique (1995)
- [26] R. Pretorius “Prediction of formation and stability using heats of formation”. Thin solid films” 290-291(1996)477-484.
- [27] A. BOILEAU « Élaboration de films minces d’oxydes de nickel et de manganèse et terres rares et caractérisation des propriétés thermo-émisives. Application à la furtivité infrarouge et à la régulation thermique ». THÈSE de doctorat Sciences des Matériaux L’université De Lorraine (juin 2013)
- [28] K.Affolter,X.A.Zhao and M.A.Nicolet “transition –metal silicides formed by ion mixing and by thermal annealing which species moves? “

- [29] Murarka S.P. « Silicides for VLSI Application ». New York Academic press, 1983
- [30] R. D. Thompson and K. N. Tu, “Growth and characterization of erbium Silicides”. *Thin Solid Films*, 93, p 265-274 (1982).
- [31] K. N. Tu, « Interdiffusion in thin films ». *Ann. Rev. Mater. Sci.* 15 (1985) pp 147-176.
- [32] M. Ronay, *Appl. Lett.* 42 (1989) pp 677-679.
- [33] P. Knauth, A. Charai, C. Bergman, and P. Gas, “Point defect creation, induced by solid state reaction”. *J. Appl. Phys.*, 76 (9), 5195 (1994).
- [34] E. G. Colgan, B. Y. Tsaur and J. W. Mayer “Phase formation in Cr-Si thin-film interactions” *Appl. Phys. Lett.* 37(10), 15 November 1980
- [35] S.P. Murarka “Heats of formation of Transition –Metal silicides”. *Materials Letters* June 1982.
- [36] A. W. Searcy and I. N. Finnie. *Journal of the American Society*, 45 (1989) pp 639- 695.
- [37] P. G. Granther, F. J. Granther, D. M. Scont. M. A. Nicolet and J.W. Mayer, *J. Vac. Sci. Technol.*, 19 (1981) p 641.
- [38] A.B.Gokhale, G.J.Abbashian, *Bull.AiLoy.phase diagram (USA)*, Vol8 (1987) p474
- [39] M.A.Nickolet, S.S.Lau, “In VLSI electronics: microstructure sci.” Vol 6, AN.GEinsprush, Academic press, chap 6 (1983) p 329-464.
- [40] N.B.S.Monograph 25(USA) N°21(1984) P 64 ET bull alloy phase diagram (USA) vol 8, (1987) P 474.
- [41] T.Y.Kosolapova “Hand book of high temperature compounds: properties-production-application” (1990)
- [42] G.V.Samsonov, I.M.Vinitski”Hand book of refractory compounds” data company (1980)
- [43] S.Okada, K.KUdou; M.Miyanoto, Y.Hikichi “Nippon kagaku kaishi” Vol.12, Japon p.1612-1617 (1991)
- [44] A. Rockett, J.E. greene, H. Jiang, M. Östling, C.S. Petersson, “Dopant redistribution during solid phase growth of CrS<sub>2</sub> on Si (100)”. *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 4187.
- [45] A.Merabet « The effect of rapid thermal annealing on the interdiffusion and the réaction at the interface of the binary system Cr/Si” *materials Sciences and engineering B114-115(2004)214-217*

- [46] Z. Wei, Y. Genquing, Y. Ning, Z. Zuyao and Z. Shhchang “RBS studies of As redistribution during silicide formation by RTA” *Vacuum* volume 39 numbers 2-4/p 153 – 157(1989)
- [47] C. Chabrol « L’implantation ionique », technique de l’ingénieur, M1219, (1989)
- [48] P. N. Favennec « L’implantation ionique » le vide, les couches minces N°2314 (1986).
- [49] M. Milosavljevic, G. Shao, N. Bibic, C. N. McKinty, C. Jeynes, K. P. Homewood, *Nucl. Instr. Qnd: eth. In Phys. Res B188* (2002) 166-169.
- [50] J. J. Bessot « les dépôts de couches minces par évaporation et pulvérisation cathodique » CIT-ALCATEL-Paris.
- [51] K. N. Tu, J. W. Mayer, *Thin film interdiffusion and reaction*, Ed Wiley-Interscience, New York, chap10, p359, (1978).
- [52] M. Berrabah « Etude de la formation de siliciure de titane par réaction directe influence et redistribution des dopants. » Thèse de doctorat INSA de Lyon 1994
- [53] J. W. Mayer K. N. Tut. “Analysis of thin-film structures with nuclear backscattering and x-ray diffraction” *J. Vac. Sci. Techno.* Vol.11, N°1, Jan. /Feb. 1974
- [54] A. Merabet « Etude de bicouche polysilicium sur silicium monocristallin destiné à la fabrication de transistor bipolaire submicronique » thèse de doctorat INSA de Lyon 1995.
- [55] N. F. STOGDAL AND K. J. BARLOW “REFRACTORY METAL SILICIDES WITH APPLICATIONS TO SUB-MICRON CMOS PROCESSES”
- [56] F. Okba, « Contribution à l’étude de la croissance des cavités d’hydrogène dans les semi-conducteurs » thèse de doctorat en OMP de l’université de Sétif (2011).
- [57] R. B. Fair, “ Junction Formation in Silicon by Rapid Thermal Processing” MCNC, Center for Microelectronic system technologies. Research, Triangle par North Carolina.
- [58] Rachid ZIRMI « Etude et élaboration du siliciure de manganèse semi-conducteur pour applications thermoélectriques » Thèse de Doctorat Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (2013).
- [59] P. S Lee, « Enhanced stability of Nickel silicide for advanced CMOS silicon technologies », PhD thesis, National university of Singapore, 2001.
- [60] Fabrice Nemouchi, « Réactivité de films nanométriques de nickel sur substrats siliciumgermanium », PhD thèses, Université d’Aix-Marseille III, 2005.
- [61] D. R. Zrudsky, H. D. Bush, J. R. Fasset, the review of scientific instruments, 37 (7) (1966) 885-89.

- [62]** D. K. Schroder, « Semiconductor Material and Device Characterization », Wiley-Interscience, 1998.
- [63]** H. Benkherbache, A. Merabet “Interdiffusion and growth of silicide at the interface of Cr/Si (As) System during rapid thermal annealing”. Thin solid Films fevrier (2010)
- [64]** T. Inada, S. Wakabayashi and H. Iwasaki “Rapid thermal annealing for 1-MeV arsenic-ion-implanted layers in silicon” J. Appl. phys. 69 (9), May 1991
- [65]** N. Benouattas, B. Tamaarat, A. bouabellou, R. Halimi, A. Mosser « Electrical properties of Cr/Si (p) structures » Solid-State Electronics 43 (1999) 439-446.
- [66]** S. Tobbeche, C. Benazzouz, N. Boussaa and M. Zilabdi “, Formation of CrSi, studied by Rutherford backscattering spectrometry” *Vacuum/volume* 45/number 4 pages 421 to 422/I 994
- [67]** V.E. Borisenko, L.I. Ivanenko “Combined reaction and controlled kinetics of silicidation” Thin Solid films, 250 (1994) 53-55.

# Résumé:

Dans ce travail, la réaction à l'état solide entre un film mince de chrome et de silicium a été étudiée en utilisant la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford, la diffraction des rayons X et des mesures de résistance carrée. Une épaisseur de 1000 nm de chrome a été déposée par bombardement électronique sur des substrats de Si (100), une partie des échantillons avaient été implantés avec des ions d'arsenic d'une dose de

$10^{+15}$  at / cm<sup>2</sup> sous une l'énergie de 100 keV. Les échantillons ont été traités thermiquement par recuit thermique rapide sous diverses températures de (450 à 600°C) pendant des intervalles de temps de 15 à 60s. Le recuit thermique rapide conduit à une réaction à l'interface Cr / Si induisant la formation et la croissance du CrSi<sub>2</sub> de l'unique siliciure, et aucune autre phase n'est détectée. Pour les échantillons implantés avec de l'arsenic la valeur de saturation de la résistance de carrée est plus élevée que pour le cas implantés des échantillons non implantée.

**Mots clés :** couches minces, chrome, silicium, siliciures de chrome, réactions à l'état solide. Recuit thermique rapide.

# Abstract:

In This work the solid –state reaction between a thin film of chromium and silicon has been studied using Rutherford backscattering spectroscopy, X-ray diffraction and the sheet resistance measurements. The thickness of 1000 chromium layer has been deposited by electronic bombardment on Si (100) substrates; part of them had previously been implanted with arsenic ions of  $10^{+15}$  at/cm<sup>2</sup> doses and energy of 100 KeV. The samples were heat treated under rapid thermal annealing for various temperatures (450 to 600°C) for times intervals ranging from 15 to 60 s. The rapid thermal annealing leads to a reaction at the interface Cr/Si inducing the formation and the growth of the unique silicide CrSi<sub>2</sub> but no other phase can be detected. For samples implanted with arsenic the saturation value of the sheet resistance is higher than for the non-implanted case.

**Key words:** thin films, chromium, Silicon, chrome silicide, reactions in the solid- state. Rapid thermal annealing.