

Université de Montréal

**Effets des recuits ultra-rapides (10^5 K/s) sur la formation des siliciures
métalliques en phase solide**

par Matthieu Guihard

Département de Physique
Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Philosophiæ Doctor (Ph.D.) en Physique

Avril 2015

© Matthieu Guihard, 2015

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée :

**Effets des recuits ultra-rapides (10^5 K/s) sur la formation des siliciures
métalliques en phase solide**

présentée par :

Matthieu Guihard

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes :

Viktor Zacek,	président-rapporteur
François Schiettekatte,	directeur de recherche
Sjoerd Roorda,	codirecteur de recherche
Andrea Bianchi,	membre du jury
André Vantomme,	examineur externe
Mickael Dolle,	représentant du doyen de la FES

Thèse acceptée le : 20 août 2015

Résumé

La synthèse de siliciures métalliques sous la forme de films ultra-minces demeure un enjeu majeur en technologie CMOS. Le contrôle du budget thermique, afin de limiter la diffusion des dopants, est essentiel. Des techniques de recuit ultra-rapide sont alors couramment utilisées.

Dans ce contexte, la technique de nanocalorimétrie est employée afin d'étudier, *in situ*, la formation en phase solide des siliciures de Ni à des taux de chauffage aussi élevés que 10^5 K/s. Des films de Ni, compris entre 9.3 et 0.3 nm sont déposés sur des calorimètres avec un substrat de *a*-Si ou de Si(100). Des mesures de diffraction de rayons X, balayées en température à 3 K/s, permettent de comparer les séquences de phase obtenues à bas taux de chauffage sur des échantillons de contrôle et à ultra-haut taux de chauffage sur les calorimètres.

En premier lieu, il est apparu que l'emploi de calorimètres de type *c*-NC, munis d'une couche de 340 nm de Si(100), présente un défi majeur : un signal endothermique anormal vient fausser la mesure à haute température. Des micro-défauts au sein de la membrane de SiN_x créent des courts-circuits entre la bande chauffante de Pt du calorimètre et l'échantillon métallique. Ce phénomène diminue avec l'épaisseur de l'échantillon et n'a pas d'effet en dessous de 400 °C tant que les porteurs de charge intrinsèques au Si ne sont pas activés. Il est possible de corriger la mesure de taux de chaleur en fonction de la température avec une incertitude de ± 12 °C.

En ce qui a trait à la formation des siliciures de Ni à ultra-haut taux de chauffage, l'étude montre que la séquence de phase est modifiée. Les phases riches en métal, Ni_2Si et θ , ne sont pas détectées sur Si(100) et la cinétique de formation favorise une amorphisation en phase solide en début de réaction. Les enthalpies de formation pour les couches de Ni inférieures à 10 nm sont globalement plus élevées que dans le cas volumique, jusqu'à 66 %. De plus, les mesures calorimétriques montrent clairement un signal endothermique à haute température, témoignant de la compétition que se livrent la réaction de phase et l'agglomération de la couche. Pour les échantillons recuits à 3 K/s sur Si(100), une

épaisseur critique telle que décrite par Zhang et Luo, et proche de 4 nm de Ni, est supposée. Un modèle est proposé, basé sur la difficulté de diffusion des composants entre des grains de plus en plus petits, afin d'expliquer la stabilité accrue des couches de plus en plus fines. Cette stabilité est également observée par nanocalorimétrie à travers le signal endothermique. Ce dernier se décale vers les hautes températures quand l'épaisseur du film diminue. En outre, une 2^e épaisseur critique, d'environ 1 nm de Ni, est remarquée. En dessous, une seule phase semble se former au-dessus de 400 °C, supposément du NiSi₂.

Mots clés : siliciures métalliques, nanocalorimétrie, recuit ultra-rapide, films minces, nickel.

Abstract

The synthesis of metal silicides in the form of ultra-thin films remains a major issue in CMOS technology. Controlling the thermal budget to limit dopant diffusion is essential and ultra-rapid annealing techniques are commonly used.

In this context, the nanocalorimetry technique is used *in situ* to study Ni silicides phase formation at heating rate as high as 10^5 K/s. Ni films from 9.3 nm to 0.3 nm are carried out on calorimeters with either *a*-Si or Si(100) substrate. *Ex situ* temperature-resolved x-ray diffraction, scanned at low heating rate (3 K/s), is used in order to compare the phase sequence with the ones obtained at ultra-high heating rates.

First, the use of *c*-NC calorimeters equipped with a Si(100) substrate, 340 nm thick, results in a major challenge. An abnormal endothermic signal is measured at high temperature. Results show that microdefects in the SiN_x membrane create short circuits between the Pt heating strip of the calorimeter and the metal sample. This phenomenon decreases with the thickness of the metal sample and has no effect below 400 °C. Below this temperature the Si charge carriers are not activated. Then, the heat flow signal was corrected as a function of the temperature with an uncertainty of ± 12 °C.

In regard to the formation of Ni silicides at ultra-high heating rates, the study shows that the phase sequence is changed. On Si(100) substrate, the metal rich phases such as Ni_2Si and θ -phase are no longer detected. Also, a solid state amorphization is favored at the beginning of the reaction. The enthalpies of formation for layers thinner than 10 nm are generally higher, up to 66 %, than those listed in literature for thick layers. Moreover, the calorimetric measurements clearly show an endothermic signal at high temperature, revealing a competition between the reaction of phase formation and the layer agglomeration. For sample annealed at 3 K/s on Si(100), the critical thickness as described by Zhang and Luo, is observed around 4 nm of Ni. A model is proposed in order to explain the increased stability when the layer thicknesses decrease. It is based on the fact that the diffusion of atoms is harder when grain size decrease. It also explains why the endothermic signals in nanocalorimetry shift toward higher temperatures when the layer thickness decreases. In

addition, a second critical thickness of about 1 nm is noted. Below, it seems that only one phase forms, presumably the NiSi₂.

Keywords : metal silicides, nanocalorimetry, ultra-rapid annealing, thin films, nickel.

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier chaleureusement François Schiettekatte, mon directeur de thèse, pour m'avoir donné la chance de réaliser ce projet, pour son enseignement et pour son soutien fort apprécié tout au long de ces années.

Également, je remercie chaleureusement Sjoerd Roorda, mon co-directeur, pour ses précieux conseils.

Je remercie aussi tous mes collègues au sein du laboratoire René J.A. Lévesques de l'université de Montréal, pour leur aide à la réalisation de ce projet. Merci à Yonathan Anahory pour l'ensemble de nos discussions et collaborations. Merci à Martin Chicoine, Dries Smeets, Pierre Turcotte-Tremblay, Louis Vincent. Merci à Louis Godbout, pour le support technique mais aussi pour la machine à café. Merci à Xavier Perraton, Jean Soucy et Tomy Arial.

Je tiens à remercier toute l'équipe de Patrick Desjardins à l'école Polytechnique de Montréal, pour leurs conseils et support expérimental : Simon Gaudet, Josianne Lefèvre, Jelle Demeulemester.

Je remercie Christian Lavoie, du centre de recherche d'IBM Watson à Yorktown, et Jean Jordan-Sweet pour son aide au NSLS à Brookhaven.

Un grand merci à la merveilleuse équipe du LMF : Marie-Hélène Bernier, Christophe Clément, Richard Vernhes, Alireza Mesgar, Philippe Vasseur.

Je remercie également Teodor Veres et François Normandin de l'Institut des Matériaux Industriels pour leur contribution à certaines mesures.

Merci à Jean-Philippe Masse du Centre de Caractérisation Microscopique des Matériaux (CM)², pour son aide sur les mesures en microscopie électronique et leur analyse.

Merci à Frédéric Cayrel, de l'université François Rabelais à Tours, pour sa contribution à la préparation d'échantillons.

Je remercie aussi l'ensemble des structures qui ont pu rendre possible ce projet : l'université de Montréal, le département de physique et ses professeurs, mais aussi les institutions qui ont permis de financer ce projet : les Fonds québécois de la recherche sur la

nature et les technologies (FQRNT), le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG), NanoQuébec et le Département de l'Énergie des États-Unis (DoE).

Enfin, je ne peux conclure ces remerciements sans nommer ma conjointe et mes deux fils, Geneviève, Antoine et Loïc, qui ont su faire preuve d'une grande patience et, au-delà, n'ont cessé de m'encourager pendant toutes ces années.

Contributions à la réalisation de l'étude

Cette partie a pour but de préciser ma contribution à la réalisation de l'étude ainsi que citer les personnes impliquées dans les prises de mesures ou dans l'analyse.

J'ai produit l'ensemble des échantillons déposés, soit par évaporation e-beam, au laboratoire de microfabrication (LMF) à l'École Polytechnique de Montréal ou à l'institut des matériaux industriels (IMI) à Boucherville, soit par pulvérisation magnétron au laboratoire René-J.-A.-Lévesque de l'université de Montréal.

Concernant la nanocalorimétrie, j'ai participé au développement des calorimètres *c*-NC dont Yonathan Anahory était le principal maître d'œuvre [1]. Les calorimètres, pour cette étude, ont été fabriqués par Yonathan Anahory, Dries Smeets et moi-même. J'ai réalisé le montage d'équipements d'étalonnage et d'acquisition ainsi que l'ensemble des mesures et analyses.

En ce qui a trait à la caractérisation RBS, faite au laboratoire René-J.-A.-Lévesque, j'ai réalisé la majorité des mesures et analyses. Martin Chicoine a participé à la mesure de certains échantillons. Pour la caractérisation ERD-TOF, Martin Chicoine a réalisé l'ensemble des mesures ainsi qu'une partie de l'analyse. J'ai participé à l'analyse.

Concernant la caractérisation TEM (TEM, EDS, PEELS), Jean-Philippe Masse a réalisé les mesures sous ma direction. Les préparations FIB des échantillons ont été réalisées en partie par Frédéric Cayrel au GREMAN de l'université de Tours, et en partie par Jean-Philippe Masse et Nicole MacDonald au (CM)² à l'École Polytechnique de Montréal. J'ai réalisé l'ensemble de l'analyse.

Quant aux mesures XRD, faites au laboratoire national de Brookhaven (BNL) aux États-Unis, j'ai réalisé l'acquisition et l'analyse pour les mesures en mode balayage. Jelle Demeulemeester a réalisé l'acquisition pour les mesures en mode figures de pôle. J'ai réalisé l'analyse.

En ce qui concerne la caractérisation SEM, faite au LMF, j'ai réalisé l'ensemble des mesures et analyses.

Sommaire

Resumés	i
Abstract	iii
Remerciements	v
Contributions à la réalisation de l'étude	vii
Sommaire	ix
Liste des tableaux	xiv
Table des figures	xv
Acronymes	xx
1 Introduction générale	1
2 Formation des siliciures métalliques en phase solide	4
2.1 Introduction	4
2.2 Formation en phase solide	5
2.2.1 Séquence de formation	8
2.3 Système Ni-Si	14

2.4	Stabilisation des siliciures ultra-fins	15
2.5	Texture de phase	17
2.6	Formation à ultra-haut taux de chauffage	18
3	Procédure expérimentale	20
3.1	Introduction	20
3.2	Nanocalorimétrie : principe général	21
3.3	Fabrication des calorimètres	22
3.4	Étalonnage	23
3.5	Préparation des échantillons	24
3.5.1	Calorimètre « standard »	26
3.5.2	Calorimètre « <i>c</i> -NC »	26
3.5.3	Échantillon de contrôle	27
3.6	Dépôts métalliques	27
3.6.1	Évaporation par faisceau d'électrons	27
3.6.2	Pulvérisation magnétron triode	28
3.6.3	Masques de dépôt	29
3.7	Traitements thermiques	30
3.7.1	Nanocalorimétrie <i>in situ</i>	30
3.7.2	Diffraction des rayons X	31
3.8	Caractérisation post-réaction	32
3.8.1	Analyses par faisceau d'ions	33
3.8.2	Microscopie électronique en transmission	34

4	Nanocalorimétrie à haute température	35
4.1	Introduction	35
4.2	Analyse thermique différentielle	36
4.3	Problématiques dans l'interprétation du signal	39
4.3.1	Instabilité de la métallisation	41
4.3.2	Morphologie du calorimètre en fonction de la température	44
4.3.3	Courts-circuits à travers la membrane	48
4.3.4	Modélisation	51
4.4	Incertitude sur la température	56
4.5	Correction à haute température	59
4.6	Transitions de phase associées au Ni	61
4.7	Pertes thermiques	63
4.8	Conclusions	65
5	Formation de siliciures de nickel à ultra-haut taux de chauffage	67
5.1	Introduction	67
5.2	Dépôt	68
5.2.1	ERD sur échantillon de contrôle	68
5.2.2	RBS sur échantillon de contrôle	70
5.2.3	TEM sur <i>c</i> -NC	74
5.2.4	Uniformité du dépôt	75
5.2.5	Résumé	76
5.3	Recuit par nanocalorimétrie	77
5.3.1	Flux de chaleur	77
5.3.2	Enthalpies de formation	81

5.3.3	Allure de la trempe	86
5.3.4	Résumé	88
5.4	Caractérisation de phase	89
5.4.1	TEM sur nanocalorimètre	89
5.4.2	RBS sur <i>c</i> -NC	98
5.4.3	XRD balayée en température sur échantillons de contrôle	100
5.4.4	Mesures de résistance sur échantillons de contrôle	102
5.4.5	XRD en mode figure de pôles sur <i>c</i> -NC	104
5.4.6	SEM sur <i>c</i> -NC	107
5.4.7	Contraintes d'interface	110
5.4.8	Résumé	112
5.5	Discussion	114
5.5.1	Interprétation du signal de nanocalorimétrie	114
5.5.2	Effet des impuretés	116
5.5.3	Effet du profil de composition sur ΔH	118
5.5.4	Mécanismes de formation	120
5.5.5	Agglomération	133
5.5.6	Impact du taux de chauffage	136
5.6	Résumé	140
6	Conclusion	141
6.1	Courts-circuits dans les <i>c</i> -NC	141
6.2	Siliciuration à ultra-haut taux de chauffage	143

Annexe A	146
A.1 Chaleurs spécifiques	146
A.2 Diagramme de phase su système Ni-Si	147
A.3 Diffractions XRD des composés Ni-Si	147
Références	149

Liste des tableaux

3.1	Paramètres expérimentaux relatifs au dépôt du Ni sur substrat de Si et au traitement thermique associé	25
4.1	Paramètres de simulation des spectres RBS de la métallisation Pt/Cr présentés à la Figure 4.3	43
5.1	Enthalpies de formation ΔH_f et enthalpie de fusion ΔH_m des composés du système Ni-Si	83
5.2	Nanocalorimétrie : enthalpies mesurées	83
A.1	Coefficients associés à la chaleur spécifique des matériaux du <i>c</i> -NC.	146
A.2	Sélections des diffractions les plus intenses du système Ni-Si	148

Table des figures

2.1	Évolution générale de la formation d'un siliciure métallique M-Si, dans le cas de couches minces, en fonction des paramètres de recuit : la température et le temps	5
2.2	Diagramme de phase du système Co-Si	9
2.3	Application de la théorie de la chaleur effective de formation $\Delta H'$ pour le système Co-Si	11
2.4	Séquence de formation pour 10 nm de Ni déposés sur un substrat de silicium sur oxyde (SOI)	14
2.5	Résistance de surface en fonction de la température et de l'épaisseur de la couche de Ni	15
3.1	Endroit et envers d'un calorimètre <i>c</i> -NC	21
3.2	Configuration de la pulvérisation magnétron triode telle que utilisée dans cette étude	29
3.3	(a) Images optiques montrant les deux extrémités de la bande d'un calorimètre <i>c</i> -NC sur lequel 9.3 nm de Ni a été déposé par e-beam. (b) Schéma transversal d'un masque microfabriqué en Si et ajusté à la cavité d'un calorimètre <i>c</i> -NC	31
4.1	Graphiques provenant de l'analyse (2 ^e méthode) de la réaction de 9.3 nm de Ni déposé sur calorimètre <i>c</i> -Si et recuit jusqu'à 630 °C (échantillon C7)	37

4.2	Capacité calorifique du calorimètre <i>Ech</i> pour la ligne de base LB avant le dépôt et pour la 2 ^e impulsion après le dépôt	40
4.3	Spectres RBS de la métallisation Pt/Cr après plusieurs traitements thermiques	42
4.4	Images par microscopie électronique en transmission, en section transversale (X-TEM), d'un calorimètre <i>c</i> -NC après la réaction de 9.2 nm de Ni avec le <i>c</i> -Si	45
4.5	Observations optiques de la bande de Pt d'un calorimètre <i>c</i> -NC à différentes températures	46
4.6	Signal dR/dt de la bande de Pt d'un <i>c</i> -NC, tracé en fonction du temps	47
4.7	Résistance du calorimètre <i>Ech</i> C7 (9.3 nm Ni) mesurée en fonction du temps pendant la ligne de base (pleine rouge) et des deux premières impulsions après le dépôt (tirets bleus et tirets pointillés verts)	49
4.8	Image SEM, en vue de dessus, de la bande chauffante de Pt(Cr) et de la membrane SiN_x d'un calorimètre <i>c</i> -NC	50
4.9	En (a), agrandissement d'un défaut (fissure) de la membrane	51
4.10	(a) Schéma longitudinal de la bande d'un calorimètre <i>c</i> -NC. En cas de défauts et de microperforations dans la membrane de SiN_x , le courant est court-circuité en partie par la bande de <i>c</i> -Si et le dépôt de Ni	52
4.11	Simulation de la résistance d'un calorimètre <i>c</i> -NC en fonction de la température et de la présence ou non de courts-circuits	53
4.12	Comparaison des résistances mesurées en fonction du temps lors de la 2 ^e impulsion (tirets bleus) et de la ligne de base (ligne rouge) avec la résistance modélisée en fonction de la température (ligne verte) pour un film de 20.5 nm de NiSi	56
4.13	Variation de $R(T)$ en fonction de la méthode d'extrapolation	57
4.14	Point de fusion de 60 nm d'Al en fonction de l'extrapolation considérée pour l'étalonnage	58

4.15	En (a), simulation de R en fonction de T et de la composition de la couche métallique sur la surface du <i>c</i> -Si. En (b), comparaison en fonction du temps de R simulée (ligne noire) et de R pour la 2 ^e impulsion (tirets verts)	61
4.16	Flux de chaleur en fonction de T avec et sans correction, pour la réaction de 9.3 nm de Ni sur <i>c</i> -Si	62
4.17	Capacité calorifique en fonction de la température d'un calorimètre <i>c</i> -NC (exp. C7) avant le dépôt (L.B.) et simulations de la capacité, sans perte thermique (tirets noirs) ou avec pertes thermiques (tirets pointillés gris)	64
5.1	Concentration atomique en fonction de la profondeur, pour des dépôts d'environ 50 nm de Ni sur des échantillons de contrôles Si(100), par pulvérisation magnétron à gauche et par évaporation e-beam à droite	69
5.2	Profils de composition des échantillons de contrôle obtenus par rétrodiffusion Rutherford	71
5.3	Rétrodiffusion Rutherford de 8 nm de Ni tels que déposés par pulvérisation sur un échantillon de contrôle et sur un <i>c</i> -NC	72
5.4	Images X-TEM en champ clair, haute résolution, des dépôts de 10 nm de Ni sur calorimètres <i>c</i> -NC	74
5.5	Flux de chaleur mesurés en fonction de la température et normalisés par l'aire du dépôt	78
5.6	(a) Évolution de la température en fonction du temps d'un calorimètre <i>c</i> -Si avec 9.2 nm de Ni	86
5.7	Images TEM, en section transversale, de la surface d'un nanocalorimètre à différentes étapes du recuit	90
5.8	À gauche, spectres EDS à partir de l'échantillon présenté en Figure 5.7 (d), 9.2 nm de Ni sur <i>c</i> -Si recuits à 670 °C	93
5.9	Image TEM de la surface d'un calorimètres <i>c</i> -NC, après la réaction de 6.8 nm de Ni	94

5.10	Image TEM de la surface d'un calorimètre <i>c</i> -NC (éch. M4), après réaction de 5.5 nm de Ni	95
5.11	Image TEM de la surface d'un calorimètre <i>c</i> -NC, après réaction de 3.5 nm de Ni	96
5.12	Image TEM de la surface d'un calorimètres après réaction de 3.5 nm de Ni sur <i>a</i> -Si	97
5.13	Spectres de rétrodiffusion Rutherford d'environ 5.3 nm de Ni sur <i>c</i> -NC après recuit à 500 °C (éch. équivalent au point T1 sur la Figure 5.5 (a)) et 620 °C (équivalent au point T2)	99
5.14	Diffractions des rayons X de la réaction de Ni sur Si(100), à différentes épaisseurs, et tracées en fonction de l'angle de diffraction 2θ et de la température	101
5.15	(a) Résistance de surface en fonction de la température de recuit pour des échantillons de contrôle avec différentes épaisseurs de Ni	103
5.16	(a) Schéma de principe du montage de diffraction des rayons X en mode figure de pôles. Le détecteur est placé à θ - 2θ du faisceau incident	105
5.17	Diffraction des rayons X en fonction de l'angle d'inclinaison Ψ et de la distance interplanare d (voir la Figure 5.16) sur un échantillon de 8 nm de Ni sur Si(100) après une trempe à 420 °C	106
5.18	Figures de pôles mesurées pour $d = 2.51$ et 2.79 \AA après la réaction de 8 nm de Ni sur Si(100) lors d'une trempe à 420 °C	107
5.19	Microscopie électronique à balayage (SEM) de la surface de différents nanocalorimètres, pour des épaisseurs de 3.3 à 16 nm de Ni déposé par pulvérisation	108
5.20	Images X-TEM de calorimètres <i>c</i> -NC pour différentes étapes du recuit, similaire à la Figure 5.7 mais en vue élargie	111

5.21	Différence des capacités Ech et Ref en fonction de T pour la 1 ^{re} et la 2 ^e impulsion (ligne bleue pleine et tirets verts) et différence dH/dT des 2 impulsions (tiret-pointillés cyan) pour 9.3 nm de Ni sur c -Si	115
5.22	À gauche, profil de concentration $c(z)$ du Ni à l'interface Ni/ a -Si. La variable d est l'épaisseur du dépôt de Ni et w est la largeur de la région mélangée. À droite, simulation de l'enthalpie de formation en fonction de l'épaisseur d du dépôt et de la phase considérée	118
5.23	Flux de chaleur en fonction de la température. L'épaisseur est comprise entre 4.2 et 4.5 nm	120
5.24	Simulations de la réaction de 4.2 nm de Ni sur a -Si suivant un modèle linéaire (rouge), parabolique (vert) et linéaire-parabolique (tirets noirs)	122
5.25	Graphique de $\ln(\Delta H \cdot d\Delta H/dt)$ en fonction de l'inverse de la température pour les signaux de flux de chaleur des échantillons sur a -Si	124
5.26	Énergie d'activation en fonction de l'épaisseur de Ni, déposé sur un substrat de a -Si par évaporation e-beam	125
5.27	Simulation de 4.2 nm de Ni sur a -Si en considérant un processus de diffusion, avec $E_d = 0.94$ eV et $D_0 = 3 \times 10^{-4}$ cm ² /s	127
5.28	Schéma de principe de la formation du Ni ₂ Si sur a -Si	128
5.29	Simulation de la formation de la phase NiSi à partir de 4.5 nm de Ni pulvérisés sur c -Si	129
5.30	Image TEM haute résolution de 3 nm de Ni sur Si(100), recuit à 2 °C/s jusqu'à 200 °C	130
5.31	Simulation de la réaction de 9.3 nm de Ni sur c -Si formant la phase NiSi lors d'une croissance contrôlée par la germination	131
5.32	Schéma de principe de l'agglomération et de la formation du NiSi ₂ en fonction de l'épaisseur critique z_c de la couche précurseur de NiSi	135
A.1	Diagramme de phase du système Ni-Si	147

Acronymes

CMOS	Semi-conducteur à base de métal et oxyde complémentaires
CTE	Coefficient d'expansion thermique
DTA	Analyse thermique différentielle
EBPVD	Déposition en phase vapeur générée par faisceau d'électrons (e-beam)
EBSD	Diffraction des électrons rétrodiffusés
e-beam	Faisceau d'électrons
EDS	Spectroscopie des rayons X en dispersion d'énergie
ERD-TOF	Détection des reculs élastiques par procédé temps de vol
FIB	Faisceau d'ions focalisé
HF	Acide fluorhydrique
MOSFET	Transistor à effet de champ de type métal/oxyde/semi-conducteur
NC	Nanocalorimètre sans bande de Si
c-NC	Nanocalorimètre avec bande de Si monocristallin
OME	Croissance épitaxiale médiée par l'oxygène
RBS	Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford
RTA	Recuit thermique rapide
RTD	Détecteur résistif de température
SEM	Microscopie électronique à balayage
SSAR	Réaction d'amorphisation en phase solide
TA	Température ambiante
TCR	Coefficient thermique de la résistance
TEM	Microscopie électronique en transmission
ULSI	Circuit intégré à très grande échelle
XRD	Diffraction des rayons X

Chapitre 1

Introduction générale

En microélectronique, la synthèse des siliciures métalliques, et notamment des siliciures de nickel, est un enjeu majeur. Ces siliciures font partie d'une multitude d'équipements : processeurs, cellules solaires, mémoires RAM ou encore écrans LCD. Dans le cadre de la technologie CMOS et des transistors de type MOSFET, ces siliciures sont utilisés comme jonction entre les connecteurs métalliques (Al, Au, Cu, W) et le semi-conducteur. Ils ont été introduits dans les circuits imprimés vers les années 1970 pour résoudre un problème sévère de courts-circuits lié à la réduction d'échelle. Ils jouent alors le rôle de barrière de diffusion entre le métal et le Si.

Par la suite, la réduction d'échelle s'est poursuivie au rythme du doublement de la densité des transistors tous les deux ans (conjecture de Moore). Dans ce contexte, contraint par la compatibilité structurale entre matériaux, le choix du type de siliciure s'est porté successivement sur le TiSi_2 , le CoSi_2 dans les années 1990 puis le NiSi depuis les années 2000. Si on considère la technologie ULSI (circuit intégré à très grande échelle), on constate que la largeur de grille d'un transistor est rendue de l'ordre de 20 nm et l'épaisseur des siliciures aux connections ne dépassent pas 10 nm. La fabrication est devenue complexe, impliquant plus d'une centaine d'étapes. Parmi celles-ci, les recuits posent plusieurs problèmes, par exemple, vis-à-vis de la stabilité du NiSi à haute température, ou de la diffusion des dopants dans le Si ou encore lié au stress généré dans les couches. Pour améliorer la stabilité du NiSi à haute température, les alliages $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ ont été introduits

ou, alternativement, des additifs comme le C ont été ajoutés. Les effets du stress dans les couches font l'objet de nombreuses études actuellement. En ce qui a trait à la diffusion des dopants, l'industrie utilise des techniques combinant RTA, recuit par laser et recuit par lampe « flash ». Ces techniques génèrent des taux de chauffage très élevés, atteignant 10^9 K/s pour le laser. À travers elles, on cherche à limiter la diffusion des dopants précédemment implantés dans le semi-conducteur. Plusieurs études se sont intéressées à caractériser la formation de phase des siliciures obtenus à l'aide de ces techniques. Cependant, comme il est difficile de suivre en temps réel l'évolution de la réaction, étant donné la rapidité du recuit – moins d'une microseconde (μ s), la plupart du temps, les analyses sont faites après que la réaction soit stabilisée. Il y a donc peu de données sur la réaction en temps réel.

Ainsi, dans le cadre de ce projet de thèse, nous utiliserons la nanocalorimétrie afin d'étudier, *in situ*, la formation de phase de films ultra-minces de siliciure métallique de Ni (< 10 nm), recuits à des taux de chauffage ultra-élevés, de l'ordre de 10^5 K/s. Nous profiterons également du développement, par notre équipe, d'un calorimètre *c*-NC, muni d'un substrat de Si(100) monocristallin, afin de présenter des mesures inédites de flux de chaleur sur la formation de phase du système Ni/*c*-Si. Des mesures complémentaires de TEM, SEM, RBS, ERD-TOF et de XRD seront accomplies afin de caractériser pleinement les composés produits. Des mesures de diffraction de rayons X, balayées en température à 3 K/s, permettront de comparer la séquence de phase en fonction du taux de chauffage. Nous chercherons à voir comment le taux de chauffage influe sur la séquence de formation. De surcroît, grâce à la sensibilité de la nanocalorimétrie (1 nJ/K), nous tenterons de mesurer plus précisément les enthalpies de formation de couches ultra-minces, et voir si des effets de surface sont détectés.

Dans le chapitre suivant, nous débuterons par un rappel des concepts de la formation en phase solide et nous passerons en revue la littérature sur les études récentes, axées sur la stabilisation des siliciures et sur les films ultra-minces. Au troisième chapitre, nous exposerons la procédure expérimentale, puis nous analyserons, au quatrième chapitre, le comportement des calorimètres *c*-NC à haute température. Nous verrons que leur em-

ploi avec des échantillons métalliques a présenté tout un défi, en raison d'un problème de courts-circuits à travers le dispositif. Enfin, au cinquième chapitre, nous présenterons nos résultats sur la formation de phase des siliciures de Ni. Nous montrerons qu'à ultrahaut taux de chauffage, la séquence de formation est modifiée. Quelle que soit l'épaisseur en dessous de 10 nm, les phases riches en métal ne sont plus détectées. En outre, une amorphisation en phase solide (SSAR) débute la réaction.

Chapitre 2

Formation des siliciures métalliques en phase solide

2.1 Introduction

Notre objectif dans ce chapitre est de décrire succinctement la théorie des formations en phase solide et de faire un état de la littérature spécifique à la genèse des siliciures métalliques ultra-minces, dans le contexte de la technologie CMOS. Une très large part sera attribuée au système Ni-Si puisqu'il s'agit du système actuellement en application dans la conception de transistors MOSFET [2].

Outre l'introduction, ce chapitre est scindé en six sections : un rappel sur la théorie des formations de phases, incluant certains modèles utilisés pour cette étude, une section sur la séquence d'apparition des phases en fonction de plusieurs paramètres (épaisseur, impureté, alliage, substrat), une section sur la stabilisation à haute température du monosiliciure de nickel NiSi et, enfin, une section concernant l'impact du taux de chauffage sur la formation de phase.

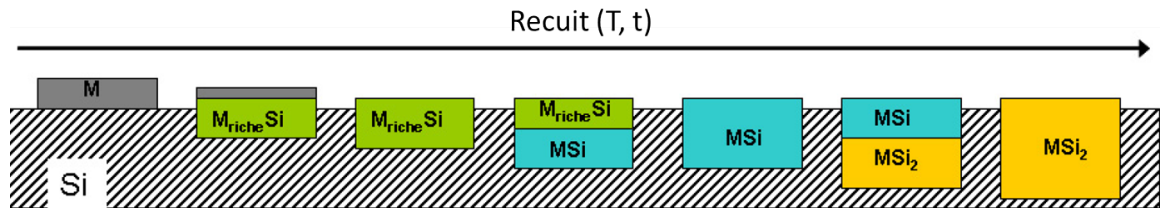


FIGURE 2.1 – Évolution générale de la formation d’un siliciure métallique M-Si, dans le cas de couches minces, en fonction des paramètres de recuit : la température et le temps.

2.2 Formation en phase solide

La Figure 2.1 schématise la formation en phase solide d’un siliciure métallique telle qu’on la conçoit dans notre étude, et dont la théorie est largement décrite dans les ouvrages suivants : [3–9]. Il s’agit d’une réaction hétérogène, irréversible, impliquant un métal M, habituellement de transition (Ti, Co, Ni), déposé en couche ultra-mince (≤ 10 nm), sur un substrat de Si. La flèche du recuit indique l’évolution du système en fonction de la température et du temps. Telle que représentée, la formation débute par les phases riches en métal et finit par les phases riches en Si, le Si étant l’élément abondant. La formation est séquentielle, les phases se forment les unes après les autres. Cependant, une multitude de paramètres, comme la mobilité des éléments, la structure cristalline des composés, la morphologie des couches ou les impuretés, peut changer, en partie ou en totalité, son évolution. C’est ce que nous allons détailler dans les sections qui suivent.

Force motrice et barrière d’activation

La transformation d’une phase initiale en une phase finale (un nouveau composé) se produit sous l’impulsion d’une force motrice F résultante du gradient d’énergie libre ΔG entre ces phases. La force F et le gradient ΔG sont liés par le potentiel chimique μ de la façon suivante : $\mu = \delta\Delta G/\delta C$ et $F = -\delta\mu/\delta x$ où C est la concentration chimique. À cette force motrice s’oppose une barrière d’activation E_a qui représente l’énergie à fournir

pour modifier l'agencement atomique (brisure des liens, transport). Ainsi, ΔG et E_a sont deux variables, l'une thermodynamique et l'autre cinétique, qu'on cherche à déterminer quand on caractérise une transformation de phases. Ces variables ont été mesurées pour de nombreux composés métalliques (V, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Os, Rh, Ir, Co, Ni, Pd, Pt, Ti) avec du Si(100) ou du *a*-Si [10], pour des couches de l'ordre de 100 nm et plus. En règle générale, pour les phases riches en métal $M_{riche}Si$, E_a vaut entre 0.9 et 1.4 eV et le métal est l'espèce qui diffuse. Pour les monosiliciures MSi , E_a est compris entre 1.2 et 1.7 eV quand le métal diffuse et entre 1.7 et 1.9 eV quand le Si diffuse. Enfin, pour les phases riches en Si, se formant à plus hautes températures, le Si est souvent l'espèce qui diffuse et E_a vaut entre 1.8 eV ($MoSi_2$) à 3.4 eV (WSi_2). Une exception, pour le $NiSi_2$, c'est le Ni qui diffuse et E_a est de l'ordre de 1.6–1.7 eV.

Diffusion et réaction aux interfaces

La croissance d'un composé M_xSi_y telle qu'illustrée en Figure 2.1 résulte de deux processus : la diffusion (mélange) des espèces chimiques d'une part, et la réaction (formation de liens chimiques) entre ces espèces d'autre part, cette réaction ayant lieu aux interfaces du nouveau composé et de la matrice (généralement l'espèce la moins mobile). La vitesse à laquelle la croissance du composé se produit dépend du processus limitant. S'il s'agit de la diffusion, une dépendance quadratique est observée pour l'épaisseur z du composé en fonction du temps. Ainsi :

$$z \sim \sqrt{Dt}, \quad (2.1)$$

où D est le coefficient d'inter-diffusion. Il s'exprime en fonction des coefficients de diffusion de chaque espèce par :

$$D = yD_{Ni} + xD_{Si}, \quad (2.2)$$

avec $x + y = 1$. Si, en revanche, la croissance dépend de la réaction aux interfaces, on constate que l'épaisseur croît linéairement avec le temps. On a :

$$z \sim Kt, \quad (2.3)$$

où K est le coefficient de réaction aux interfaces. Les coefficients D et K dépendent de la température et s'expriment sous la forme d'une équation de type Arrhenius. Ainsi :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_d}{k_B T}\right), \quad (2.4)$$

et

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right). \quad (2.5)$$

D_0 et K_0 sont des préfacteurs considérés indépendants de la température, E_d et E_i sont les énergies d'activation associées à chacun des processus (diffusion ou réaction aux interfaces) et k_B est la constante de Boltzmann. À la section précédente, les énergies données étaient reliées à des processus de diffusion, étant donnée l'épaisseur de 100 nm.

Jumelant les deux processus, on dérive une expression reflétant plus adéquatement la croissance des couches minces. Il s'agit du modèle linéaire-parabolique [11–13] où :

$$\frac{dz}{dt} \sim \frac{K}{1 + z \cdot K/D}. \quad (2.6)$$

À partir de ce modèle, Gösele et Tu [13] montrent qu'il existe une épaisseur critique $z^* = D/K$ en dessous de laquelle la croissance est limitée par les réactions aux interfaces tandis qu'au-dessus, elle est limitée par la diffusion. Cet aspect critique sera abordé, au regard de l'extrême finesse des couches que nous étudions, de l'ordre de 1 nm.

Germination

Nous venons d'introduire les processus de diffusion et de réaction aux interfaces comme facteurs limitants. Nous devons également introduire celui de germination. En effet, toute nouvelle phase (ou composé) ne peut croître que dans la mesure où elle a réussi à germer. Cet aspect revêt tellement d'importance, qu'en fonction des conditions de croissance, il peut inhiber la formation de certains composés, modifiant incidemment la séquence de phases. Ce processus est décrit par la théorie classique de la germination [3, 4, 14] comme une compétition entre la réduction d'énergie libre ΔG du nouveau germe et l'augmentation

de son énergie de surface $\Delta\sigma$. Le taux de germination ρ est déterminé par :

$$\rho \sim \exp\left(\frac{-E_d}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{k_B T}\right). \quad (2.7)$$

La première exponentielle représente la croissance du germe par processus de diffusion, tandis que la deuxième introduit l'énergie libre ΔG^* associée à l'apparition des germes de taille critique, stables et pouvant croître. Dans une matrice isotrope on écrit :

$$\Delta G^* \sim \frac{\Delta\sigma^3 \cdot T_c^2}{\Delta H^2 \cdot (T - T_c)^2}, \quad (2.8)$$

où ΔH est l'enthalpie de formation et T_c est la température critique de changement de phase. En examinant l'équation 2.7, on constate que ρ varie comme $\exp(-1/T^3)$. Faible avant T_c , le taux devient très élevé après. Les germes apparaissent alors très rapidement. De plus, la présence de ΔH au dénominateur de ΔG^* implique que la germination sera d'autant plus limitante que l'enthalpie est faible, c'est le cas de la transformation du NiSi en NiSi₂ [3].

2.2.1 Séquence de formation

Si on considère un liquide M-Si, homogène en composition et en quantité importante, lorsqu'il se solidifie, plusieurs phases vont croître simultanément. Inversement, si on considère une formation en phase solide impliquant des couches minces, les phases ont tendance à apparaître en séquence. Plusieurs phases peuvent germer simultanément, mais puisque les distances de diffusion sont réduites, c'est le composé énergétiquement favorisé qui grandit au détriment des autres. Ainsi, déterminer la séquence de formation de phase à partir du diagramme de phase est impossible.

Par exemple, la Figure 2.2 présente le diagramme de phase du système Co/Si à l'équilibre thermodynamique. Ce diagramme fait état de 5 phases, dont 3 sont stables en dessous de 1194 °C : (α -Co₂Si, CoSi et CoSi₂), et 2 au-dessus de 1194 °C : (Co₃Si et β -Co₂Si). Or, dans le contexte des technologies CMOS, on cherche généralement à minimiser le budget thermique en limitant, entre autres, la température de recuit. On s'attend donc, d'après le diagramme de phase, à n'observer que la formation des phases stables à basse

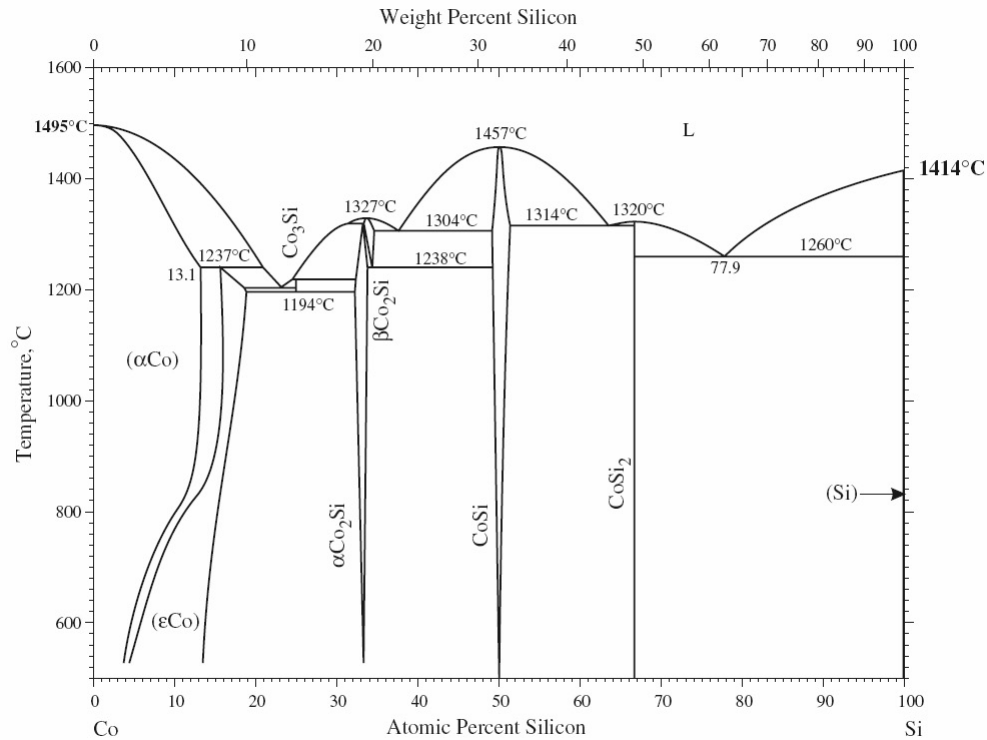


FIGURE 2.2 – Diagramme de phase du système Co-Si.

température ($< 1000^{\circ}\text{C}$). Mais, la formation en phase solide implique des processus largement hors équilibre où les conditions initiales et la cinétique de réaction jouent un rôle primordial. Certaines phases peuvent être inhibées par la germination tandis que d'autres, normalement présentes à haute température, peuvent apparaître à basse température.

Ainsi, la séquence de formation du système Co-Si débute par l'apparition de la phase Co_2Si , suivie de la formation du CoSi et enfin du CoSi_2 [15–17], de la phase riche en métal (à gauche sur le diagramme) vers la phase riche en silicium (à droite). Elle passe par toutes les phases stables à basse température. Il n'en va pas de même pour le système Ti-Si. Cinq phases sont stables à température ambiante : Ti_3Si , Ti_5Si_3 , Ti_5Si_4 , TiSi et C54-TiSi_2 , mais la séquence de formation est la suivante : $\alpha\text{-TiSi}_x$, suivie de C49-TiSi_2 et de C54-TiSi_2 [7]. On constate alors que les phases α et C49 n'apparaissent pas dans le diagramme de phase. Wang *et coll.* ont montré que plusieurs de ces phases pouvaient coexister lors d'un recuit isotherme [18]. Il en va de même pour le système Ni-Si. Le diagramme de phases présente

6 phases stables à température ambiante (Ni_3Si , $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$, Ni_2Si , Ni_3Si_2 , NiSi , NiSi_2 , cf. annexe A.2 page 147). Cependant, plusieurs de ces phases n'apparaissent pas, comme le Ni_3Si_2 [3]. En revanche, la phase θ - Ni_2Si , thermodynamiquement stable au-dessus de 825°C apparaît transitoirement entre 300 et 350°C [2, 19] (voir section 2.3).

De manière générale, il est impossible de prévoir la séquence de formation en se basant uniquement sur le diagramme de phase. Plusieurs théories ont alors été proposées dans le but d'expliquer la séquence de formation.

Théories thermodynamiques :

- *Walser et Bené (1976)*

Dans les années 1970, Walser et Bené postulent que la 1^{re} phase à se former est la phase congruente la plus stable qui est adjacente à l'eutectique le plus bas dans le diagramme [20]. Ils fondent leur théorie sur l'observation d'une interface amorphe produite lors du dépôt et dont la concentration avoisine celle de l'eutectique le plus bas. Leur règle prédit adéquatement les phases TiSi_2 , Co_2Si et Ni_2Si .

- *Chaleur effective de formation (1996)*

Sur les 84 systèmes binaires que Prétorius étudie, la règle de Walser et Bené ne s'applique bien que sur 64 d'entre eux. Prétorius propose alors une théorie de « chaleur effective de formation » qui tient compte de la concentration des réactants à l'interface [21, 22]. La 1^{re} phase qui se forme est la phase congruente avec la chaleur effective de formation la plus négative à la concentration de la plus basse température eutectique. Cela revient à écrire pour la chaleur effective $\Delta H'$:

$$\Delta H' = \Delta H_f \times \frac{\text{concentration effective de l'élément limitant}}{\text{concentration de l'élément limitant dans le composé}}, \quad (2.9)$$

où ΔH_f est l'enthalpie de formation de la phase congruente et *l'élément limitant* est l'espèce dont la concentration dans le mélange est inférieure à celle du composé. La Figure 2.3, en haut, illustre la règle. L'équation 2.9 représente l'évolution des enthalpies, pour chaque composé, en fonction de la concentration des composants.

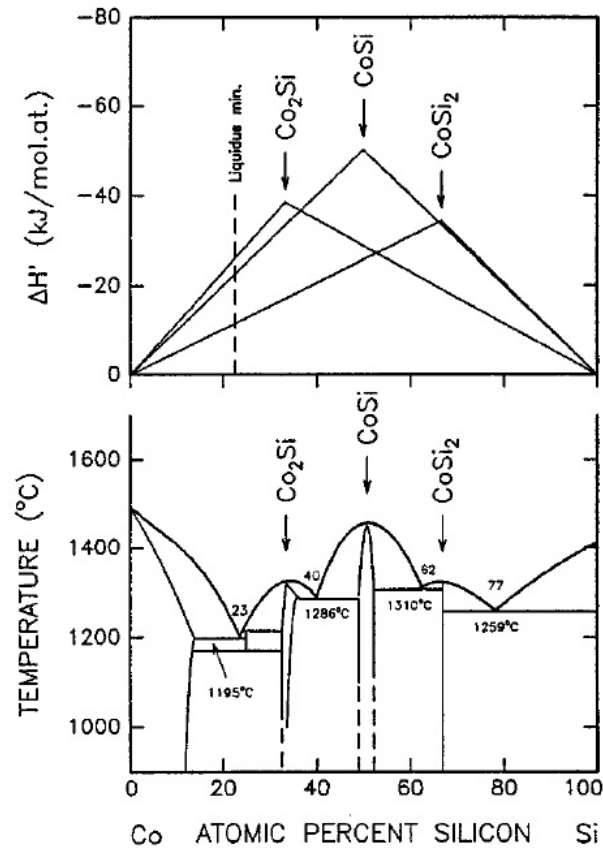


FIGURE 2.3 – Application de la théorie de la chaleur effective de formation $\Delta H'$ pour le système Co-Si [22].

On constate qu'à la concentration correspondant au plus bas liquidus (tirets noirs), la chaleur effective la plus négative est celle associée à la phase Co_2Si . De la sorte, 74 des 84 systèmes sont prédits correctement. Pour ceux qu'il reste, on suppose soit que l'eutectique le plus bas est mal défini soit que la germination joue un rôle [17].

Théories cinétiques :

- *Amorphisation en phase solide (1983)*

L'amorphisation en phase solide (solid-state amorphization reaction, SSAR) est la croissance d'une phase amorphe durant le recuit. Les premières observations à basse température (< 100 °C) remontent au début des années 1980 dans des couches bimétalliques (Zr/Rh, Au/Zr, La/Au) [23]. De ces observations, Schwarz et Johnson suggèrent trois facteurs pour l'apparition d'une SSAR : une enthalpie de mélange négative, une diffusion très élevée d'un des deux réactants, et une réaction se produisant à suffisamment basse température pour éviter la compétition avec d'autres phases [24,25]. Pour les systèmes Ni/Hf, Ni/Zr, Ni/Ti, Co/Zr et Au/Y, des mesures de retrodiffusion de Rutherford (RBS) ont montré qu'un métal (Ni, Co et Au) diffusait beaucoup plus vite que l'autre [23,26,27]. Cependant l'amorphisation lors du dépôt n'est pas toujours observée. Lin et Spaepen la voient dans des multicouches de Ni/Nb (3 nm/3 nm) [23], mais pas Clemens dans le système Ni/Ti avec des couches de 20 plans atomiques [28]. Vredenberg *et coll.* montrent alors que l'amorphisation ne se produit pas s'il n'y a pas de désordre à l'interface [29]. La SSAR a besoin de sites de germination pour débiter. Dans le cas des siliciures métalliques, une SSAR est observée dès le dépôt dans de nombreux systèmes, notamment, Ti/Si, Zr/Si, Hf/Si, V/Si, Nb/Si, Ta/Si, Rh/Si, Er/Si, Tb/Si, Gd/Si, Dy/Si, Yb/Si [25], mais aussi Ni/*a*-Si [30,31] et Ni/*c*-Si [32–34].

- *Zhang et Yvey (1992)*

Zhang et Yvey développent une technique graphique pour évaluer les taux de formation de chaque phase [35]. À la base de cette technique, le modèle suppose qu'une seule espèce diffuse à travers le siliciure en croissance et que l'autre espèce est immobile à l'interface de réaction. Ils relient alors la vitesse de flux de l'élément qui diffuse avec le taux de réaction de l'espèce immobile. Ils constatent que pour un flux donné de l'espèce mobile, une phase en particulier possède un taux de formation plus élevé. À l'aide de cette technique, ils prédisent correctement la première phase

pour 15 siliciures métalliques différents, dont le Pt-Si [17].

- *Ordered Cu₃Au*

F. d'Heurle *et coll.* pensent, contrairement à ce qui est avancé dans les théories thermodynamiques, que la première phase qui croît ne peut être uniquement déterminée par la force motrice de formation. Ils font remarquer que, généralement, plusieurs phases germent à l'interface, et que la phase qui croît en premier n'est pas forcément celle qui germe en premier. Les auteurs suggèrent, dans le même ordre d'idée que Zhang et Ivey, que la première phase mesurable est la phase pour laquelle la diffusivité est la plus élevée [36]. Ils s'appuient sur la règle « ordered Cu₃Au » qui stipule que dans les composés A_xB_y où le rapport x/y est supérieur à 2, l'élément majoritaire A diffuse plus rapidement que l'élément B. Il s'ensuit que la phase qui se forme à l'interface A_xB_y/B est riche en éléments de A. Les auteurs émettent des conditions sur l'application du modèle, tenant compte de la densité des composés, de la diffusivité ou de la quantité de lacunes. Même avec ces restrictions, ils obtiennent de meilleures prédictions que les autres théories.

Théorie mixte :

- *Lee (1999)*

Lee propose une théorie qui rassemble les aspects thermodynamique et cinétique [37]. Elle s'articule autour de deux règles. La première est que *le siliciure avec la plus grande force motrice de formation croît en premier, à plus basse température*. La seconde est qu'*à température suffisamment élevée, si plusieurs phases germent simultanément à l'interface, la phase qui a la composition la plus proche des phases environnantes va former une couche interfaciale et s'épaissir en premier*. Cette théorie a été testée avec succès sur les systèmes Co-Si, Ti-Si et Ni-Si. En outre, pour les deux premiers systèmes, elle explique de manière élégante les observations expérimentales. Par exemple avec le système Co-Si, quand des études rapportent CoSi comme première phase [31, 38], au lieu de Co₂Si, c'est que des conditions de recuit

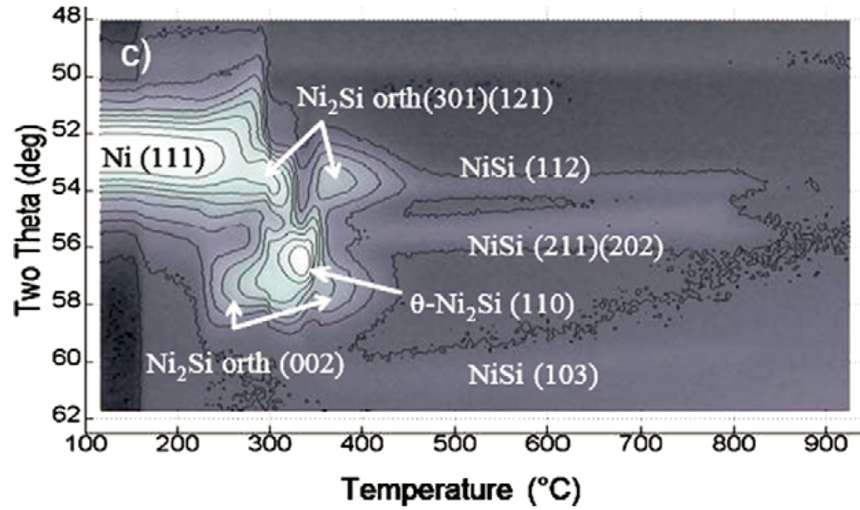


FIGURE 2.4 – Séquence de formation pour 10 nm de Ni déposés sur un substrat de silicium sur oxyde (SOI). L'intensité de diffraction des rayons X ($\lambda = 1.797 \text{ \AA}$) est tracée en fonction de l'angle 2θ et de la température. Le taux de chauffage est de 3 K/s [40].

impliquent la première règle. Quand c'est le Co_2Si qui est identifié [15, 16, 39], les conditions impliquent la deuxième règle. L'auteur signifie un contre-exemple à son modèle, celui de la phase amorphe qui se forme à l'interface malgré une force motrice plus petite que pour les phases cristallines.

De l'ensemble de ces théories, on comprend que s'appuyer uniquement sur la thermodynamique (diagramme de phase) pour expliquer les formations en phase solide ne fonctionne pas. Ces théories, pour les plus performantes, font toutes intervenir un argument cinétique. Elles peinent cependant à prédire rigoureusement la séquence de formation pour tous les systèmes.

2.3 Système Ni-Si

La Figure 2.4 expose la séquence de la formation de phase pour 10 nm de Ni sur Si(100) [40]. L'analyse est faite par diffraction des rayons X ($\lambda = 1.797 \text{ \AA}$) dont l'intensité

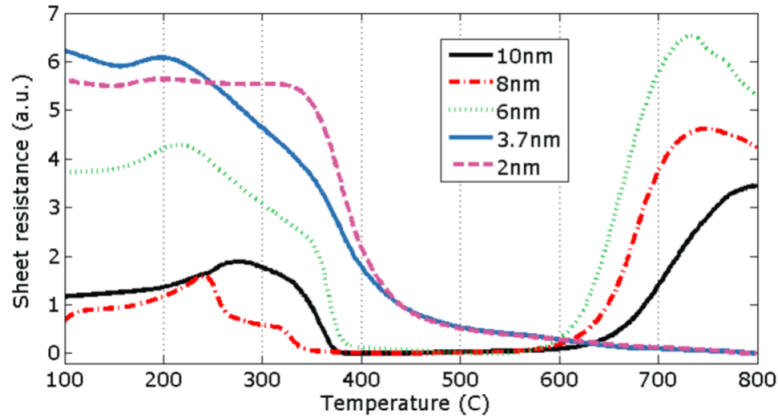


FIGURE 2.5 – Résistance de surface en fonction de la température et de l'épaisseur de la couche de Ni [42, 43].

(nuances de gris) est tracée en fonction de l'angle de diffraction 2θ et de la température de recuit. Le taux de chauffage est de 3 K/s. Au début, on distingue la diffraction des plans (111) du Ni à $2\theta = 52.5^\circ$. Entre 200 et 250 °C, la phase orthogonale δ -Ni₂Si se forme et consomme le Ni. Elle est visible par ses pics (301)(121) vers 53.5° et (002) vers 57.8° . À 300 °C, la phase θ apparaît de façon transitoire proche de 56° puis disparaît avec le retour de la phase δ -Ni₂Si et la formation de la phase NiSi, notamment visible par ses pics (112) à 54° , (211) et (202) à 55.8° et (103) à 60.8° . Vers 800 °C, la phase NiSi disparaît au profit de la phase NiSi₂.

Il s'agit de la séquence de phase à laquelle on s'attend pour des couches de Ni inférieures à 60 nm, déposées sur Si(100) [19]. Concernant les mécanismes de formation, la phase δ -Ni₂Si est contrôlée par la diffusion ainsi que la phase NiSi. La phase NiSi₂ est contrôlée par la germination. Dans chaque cas, le Ni est l'espèce qui diffuse dans les siliciures [41].

2.4 Stabilisation des siliciures ultra-fins

L'agglomération de la couche NiSi est étudiée dès les années 1990. Colgan *et coll.* regardent la stabilité des siliciures de Ni sur Si polycristallin et monocristallin [44]. De-

duytsche *et coll.* étudient l'agglomération du NiSi pour des couches comprises entre 10 et 60 nm et en fonction de la germination du NiSi₂ [45]. Les auteurs constatent qu'en dessous de 20 nm de Ni, la couche de NiSi se dégrade essentiellement à cause de l'agglomération, un effet observé lors de notre étude. Aussi, comme on le voit à la Figure 2.5, pour des dépôts de 6 à 10 nm, la résistance de surface augmente à partir de 600 °C, révélant le phénomène de dégradation de la couche de NiSi.

Plusieurs études examinent alors l'effet d'un ajout de Pt dans le Ni afin de stabiliser la phase NiSi à plus haute température [46, 47, 52]. L'effet d'autres éléments comme W, Ti et Ta est aussi regardé [48]. Keyser [42] discute de cet effet sur des siliciures formés à partir de couches inférieures à 10 nm. L'auteur mentionne que pour 5-10 nm, la phase NiSi est formée, et que pour 3.7 nm et moins, on forme une couche épitaxiale d'un siliciure riche en silicium, sans qu'il s'agisse pour autant de NiSi₂. Une phase épitaxiale au début de la formation du NiSi est aussi observée pour 10 nm de Ni, également observée par Gaudet [49]. Zhang [50] discute de la stabilité de couches minces avec quelques pourcents de Pt. Il est trouvé que la résistance est moins bonne avec le Pt car la phase PtSi est deux fois plus résistive que le NiSi. Il s'agit donc de faire un compromis entre la stabilité du siliciure et le plus faible pourcentage de Pt. De plus, à l'instar de Luo [51], Zhang mentionne aussi que la phase finale ne serait pas du NiSi₂ mais un composé NiSi_{2-y}. Cette déduction vient du fait qu'ils n'obtiennent pas l'épaisseur attendue en fonction de l'épaisseur du dépôt. Ajoutons, cependant, qu'il est difficile de mesurer avec exactitude des couches aussi fines que 2 nm.

Ces études, bien qu'elles diffèrent de la nôtre en raison d'ajout de quelques pourcents d'autres éléments chimiques, mettent en évidence l'effet de l'agglomération pour des couches de plus en plus fines, et révèlent une épaisseur critique d'environ 4 nm, en dessous de laquelle la formation de phase et l'agglomération sont modifiées. Dans l'étude présente, les épaisseurs de Ni variant entre 0.3 et 10.6 nm, il faudra inévitablement tenir compte de ces phénomènes lors de l'analyse et voir comment ils évoluent en fonction du taux de chauffage.

2.5 Texture de phase

La texture de phase est un aspect important dans la formation des siliciures de nickel. Rappelons qu'en 2003, Detavernier *et coll.* décrivent une nouvelle texture, dite axiotaxiale, découverte dans les siliciures de Ni [53]. Il s'agit d'une texture de fibre dont la croissance suit plusieurs directions offertes par le substrat. La qualité, donc, de l'interface entre le Si et le siliciure est importante.

Un autre exemple similaire est celui de la phase θ , cette phase transitoire qui apparaît entre la phase δ -Ni₂Si orthorhombique et la phase NiSi, également orthorhombique. En 2010, Gaudet *et coll.* expliquent le rôle de la texture de la phase δ -Ni₂Si dans la formation de la phase θ [49]. Cette dernière contient entre 38.5 % et 43 % de Si et se forme vers 300 °C. Or, d'après le diagramme de phase (voir en annexe A.2), elle n'est pas stable thermodynamiquement à cette température. Si cette phase est rendue possible, c'est qu'elle existe sur un grand intervalle Ni:Si en composition, et qu'elle hérite de la structure du Ni₂Si, les différences dans les paramètres de maille des deux structures étant comprises entre 2 % et 4.3 %. De là, Gaudet étudiera l'effet de l'orientation du substrat sur la séquence de formation de minces films de Ni sur Si [54]. Encore une fois, la présence ou non de certaines textures (structures) joue un rôle dans l'évolution de la formation. Or, il est su que dans le système Ni-Si, une inter-diffusion des composants a lieu à l'interface et mène à une couche de mélange d'environ 2 à 4 nm. Dans nos expériences, où l'épaisseur de Ni est de 10 nm et moins, 4 nm de mélange représente une part non négligeable du dépôt et, de ce fait, on peut s'attendre à ce que l'influence du substrat ou de la couche riche en Ni sur l'évolution de la formation soit modifiée.

En 2009, Guihard *et coll.* regardent l'effet de l'endommagement par implantation ionique du substrat de Si sur la formation de phase [40]. Ils montrent que les températures de formation du NiSi₂ changent radicalement en fonction du dommage et de l'épaisseur de Ni. Pour 30 nm de Ni, le dommage n'a que peu d'impact. À partir d'un seuil de 0.1-0.2 dpa (déplacement par atome), la phase NiSi débute environ 30 °C plus tard alors que la phase NiSi₂ apparaît toujours vers 800 °C. En revanche, pour 10 nm de Ni, pour un

seuil de dommage identique, la phase NiSi_2 apparaît avant 400 °C. La phase NiSi n'existe plus que sur un intervalle de température d'environ 50 °C.

En 2013, Turcotte *et coll.* analysent la formation de phase de 10 nm de Ni sur un substrat de Si amorphisé par implantation ionique [55]. Ils observent que la phase θ provenant de la phase $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ se transforme directement en NiSi , et que certains échantillons subissent une réaction spontanée lors du clivage. Ces échantillons exhibent la phase θ à basse température.

Ces études montrent bien toute la diversité dans les séquences de phase obtenues en fonction de l'état du substrat ou de l'épaisseur du dépôt métallique. Dans l'étude présente, nous examinons des réactions sur Si (100) et sur *a*-Si, avec des épaisseurs inférieures à 10 nm. Pour les couches de l'ordre de 1 nm, il est probable que le dépôt résulte en une simple couche mélangée, ce qui aura inévitablement un impact sur la séquence de formation.

2.6 Formation à ultra-haut taux de chauffage

Il y a peu d'études de nanocalorimétrie regardant la formation de phase des siliciures métalliques à ultra-haut taux de chauffage sur lesquelles on peut s'appuyer pour comparer nos résultats. Néanmoins, deux études peuvent être citées : une sur le Ni-Si et l'autre sur le Pd-Si. Dans la première, Kummamuru *et coll.* examinent la réaction de 17 nm de Ni sur *a*-Si avec un ratio Ni:Si de 1.2 [56]. Le taux de chauffage est de 1.1×10^6 K/s au moment de la réaction exothermique. Ils observent la formation de la phase $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ avec un pic vers 430 °C et la formation du NiSi avec un pic vers 550 °C. La phase θ est également observée, mixée avec la phase NiSi sur un échantillon recuit jusqu'à 850 °C. Dans cette étude il faut comprendre que le ratio Ni:Si ne permet pas la formation de la phase NiSi_2 , comme c'est le cas à haute température avec un substrat de Si, c'est-à-dire avec suffisamment de Si. Nos expériences diffèrent donc en ce sens, puisque qu'étant sur substrat de *a*-Si ou *c*-Si, la formation de phase est libre d'évoluer vers la phase NiSi_2 , la plus stable thermodynamiquement.

Dans la deuxième étude, Molina-Ruiz *et coll.* regardent la formation de phase du Pd-Si sur un substrat de *c*-Si, à l'aide de calorimètres similaires à ceux produits pour notre étude [57]. Partant de films de 12 nm de Pd sur un substrat de 340 nm de Si(100), ils observent la formation de la phase Pd₂Si et l'associent à un processus contrôlé simultanément par la germination et la croissance de germes à l'interface Pd/Si, suivi par la croissance verticale de la nouvelle couche, contrôlée par la diffusion. Il s'agit donc d'une cinétique de croissance supérieure à 1D, non contrôlée uniquement par la diffusion. Nous verrons que dans notre étude une cinétique de formation supérieure à 1D est également observée. Cependant, les processus sont probablement différents, car rappelons que dans le système Pd-Si les deux espèces diffusent à basse température alors que dans le système Ni-Si seul le Ni diffuse.

Chapitre 3

Procédure expérimentale

3.1 Introduction

L'expérimentation, parce qu'elle s'appuie en partie sur la technique de nanocalorimétrie, revêt plusieurs défis. En premier lieu, l'extrême fragilité des calorimètres, avec une membrane faiblement stressée de 280 nm de nitrure de silicium SiN_x , rend les manipulations délicates. Le déroulement, qui va de la fabrication des calorimètres jusqu'à la caractérisation des échantillons, à même les calorimètres, est difficilement complété. De plus, chaque mesure se fait au rythme d'un calorimètre à la fois. Or, les résultats, relatifs à la formation de phase de siliciures métalliques, dépendent grandement des paramètres expérimentaux, incluant la qualité et l'homogénéité des calorimètres. Nous devons alors tenir compte d'une grande variabilité au sein de nos résultats. En outre, procéder aux caractérisations *ex situ* sur de tels échantillons n'est pas trivial. Certaines techniques ne sont pas accessibles en raison de la géométrie ou de la composition du calorimètre. Ceci nous force à prendre un grand nombre de mesures.

Dans ce chapitre, nous décrirons brièvement le principe général de la nanocalorimétrie puis nous exposerons les différentes étapes de la procédure expérimentale. Nous parlerons de la fabrication des calorimètres, de la préparation des échantillons sur *a*-Si (calorimètre standard) et sur *c*-Si (calorimètre *c*-NC), des techniques de dépôt employées comme l'évaporation e-beam et la pulvérisation magnétron triode, et enfin, des procédures de carac-

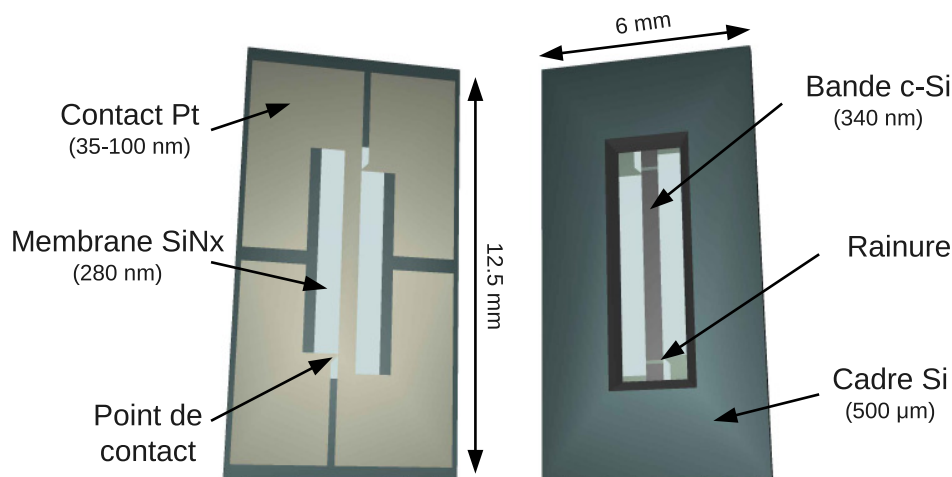


FIGURE 3.1 – Endroit et envers d’un calorimètre *c*-NC. L’endroit, à gauche, présente la métallisation de Pt utilisée pour le chauffage et la mesure de température. L’envers, à droite, montre la cavité dans laquelle l’échantillon est déposé sur la bande de *c*-Si.

térisation post-réaction comme la diffraction des rayons X (en mode balayage ou en mode figure de pôles), ou l’analyse par faisceau d’ions (RBS ou ERD), ou encore la microscopie électronique en transmission (TEM).

3.2 Nanocalorimétrie : principe général

La nanocalorimétrie a pour but de mesurer les flux de chaleur, c’est-à-dire les échanges d’énergie impliqués lors d’un changement de phase (transition, formation ou transformation de phases). Cette technique emploie deux calorimètres – dont un dispositif est présenté à la Figure 3.1 – dans une mesure de type différentiel. Ainsi, l’échantillon étudié n’est déposé que sur un seul des deux calorimètres, laissant l’autre libre de toute réaction afin d’annuler, par différentiation des signaux, les capacités calorifiques des dispositifs. Pour procéder à la mesure, un courant I est injecté dans chacun des calorimètres à travers la bande de Pt (bande verticale sur la Figure 3.1. Cette dernière chauffe par effet Joule

et, dépendamment de la température atteinte, initie la réaction au sein de l'échantillon. Incidemment, en fonction du phénomène observé, de la chaleur est relâchée ou absorbée, ce qui modifie le taux de chauffage dT/dt du calorimètre. Ce taux de chauffage est déterminé par la température du calorimètre, obtenue indirectement par la résistance $R(T)$ de la bande de Pt, à chaque intervalle de temps dt de la mesure. La résistance $R(T)$ est obtenue par la mesure directe de la chute de potentiel entre les points de contact aux extrémités de la bande. Enfin, le flux de chaleur est donné par $VI/(dT/dt)$ (voir la section 4.2 pour une description détaillée de la mesure).

La nanocalorimétrie procure des taux de chauffage ultra-élevés, de l'ordre de 10^5 K/s, qui couplés à la faible masse du dispositif offrent une sensibilité de l'ordre de 1 nJ/K sur la mesure du flux de chaleur. Ainsi, la nanocalorimétrie permet l'observation d'échantillons aussi fins que quelques couches atomiques.

3.3 Fabrication des calorimètres

Les nanocalorimètres (NC) sont fabriqués en salle blanche suivant les recettes décrites par Karmouch [58] et Anahory [1]. Deux types de nanocalorimètres existent : les NC standards et les *c*-NC, ces derniers étant dotés d'une bande de silicium monocristallin de 340 nm d'épaisseur, orientée suivant la direction [100]. La Figure 3.1 montre l'endroit et l'envers d'un calorimètre *c*-NC. L'endroit expose la métallisation de Pt, dont la bande verticale situe la région expérimentale. Délimitée par deux points de contact, cette région couvre $0.55 \times 0.05 = 0.0275$ cm². Lors d'une mesure, on injecte un courant dans la bande de Pt. Cette dernière est alors chauffée par effet joule. Sa température est déterminée indirectement par sa résistance $R(T)$ mesurée entre les deux points de contact. La métallisation de Pt est déposée sur une membrane isolante de nitrure de silicium, faiblement stressée, d'une épaisseur de 280 nm et de composition $\text{Si}_3\text{N}_{3.1}\text{H}_{0.05}$ (identifiée SiN_x par la suite). Sur l'envers du calorimètre, une cavité gravée dans la gaufre de Si sert à libérer la membrane de SiN_x . Les calorimètres *c*-NC se distinguent alors des NC standards par l'ajout d'une bande de *c*-Si (100), disposée sur la membrane, côté cavité, vis-à-vis de la

bande de Pt. Non loin des points de contact, des rainures délimitent la bande de *c*-Si. Elles limitent les pertes de chaleur par conduction à travers le cadre et maintiennent le comportement quasi-adiabatique du dispositif pendant le chauffage. Une autre particularité des *c*-NC réside dans le matériau de la couche d'adhérence pour la métallisation de Pt. Habituellement en Ti dans les NC standards, c'est le Cr qui a été choisi pour les *c*-NC. Ce changement découle de l'ajout d'étapes de gravure à l'acide fluorhydrique (HF) [1], auxquelles le Ti ne résiste pas.

En raison de la fragilité de la membrane, soumise à un nombre élevé de manipulations pendant la production, le taux de fabrication est estimé à 50 %. Plusieurs lots de calorimètres sont ainsi nécessaires pour couvrir toute une série d'expériences. L'ensemble de la fabrication est étalé sur une longue période avec des conditions changeantes (usure et variation des équipements, remplacement de produits et adaptation des recettes). Ainsi, il demeure ardu d'apparier adéquatement deux calorimètres échantillon (*Ech*) et référence (*Ref*) avec des étalonnages en température similaires. Actuellement, deux calorimètres venant de lots différents présentent le plus souvent des comportements dissemblables. L'amélioration de la fabrication en salle blanche doit donc demeurer une préoccupation si on veut gagner en homogénéité et en fiabilité. Qui plus est, certains phénomènes observés lors des mesures de formation de phase des siliciures métalliques nous ont contraint à revoir plus en détails le fonctionnement de nos dispositifs. Cela a représenté une bonne partie du projet de thèse. Ces aspects sont discutés au chapitre 4.

3.4 Étalonnage

Suite à la fabrication, chaque calorimètre est recuit entre 800 et 900 °C pendant 30 s dans un four à recuit rapide (RTA) afin de stabiliser les composants. Ensuite, la résistance $R(T)$ de la bande de Pt est mesurée en fonction de la température à l'intérieur d'une fournaise. Fait important : il n'est pas possible de poursuivre l'étalonnage sur toute la plage de température souhaitée, soit entre 25 et 900 °C dans le cas de la formation de phase des siliciures. Certaines imperfections dans la membrane de SiN_x (cf. section 4.3.3)

produisent des défauts d'isolation entre le Pt et le cadre de Si. À partir de 300-400 °C, l'activation des porteurs de charge intrinsèques au Si n'est plus négligeable et des courts-circuits apparaissent. Notons qu'au cours d'une expérience, le cadre ne chauffe pas, ce problème n'est donc pas rencontré. Afin de couvrir les hautes températures, l'étalonnage est extrapolé à partir des données mesurées entre 20 °C et 300 °C, en ajustant la courbe de résistance du Pt tirée du standard DIN EN 60751 pour les détecteurs de température RTD [59]. Cette courbe est représentée par l'équation de Callendar-Van Dusen :

$$R(T) = R_0 (1 + AT + BT^2), \quad (3.1)$$

où A , le coefficient thermique de la résistance (TCR), vaut $3.91 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ et B vaut $-5.77 \times 10^{-7} \text{ K}^{-2}$. R_0 est la résistance de la métallisation à 0 °C. Bien que le comportement électrique de la bande de Pt fasse l'objet de plusieurs sections dans le chapitre suivant, on peut d'ores et déjà mentionner que la TCR réelle est inférieure d'un ordre de grandeur à celle estimée à partir de la résistivité du Pt volumique. Retenons aussi que l'incertitude sur T , de l'ordre de 1 % à basse température, augmente avec T et peut atteindre 10 % à 800 °C (voir section 4.4).

3.5 Préparation des échantillons

La procédure décrite ci-après se rapporte aux expériences faites sur le système Ni-Si. Le tableau 3.1 résume l'ensemble des paramètres expérimentaux choisis ou résultant des expériences. Trois séries d'échantillons y sont présentées : les dépôts par évaporation par faisceau d'électrons (e-beam) sur un substrat de a -Si (série **A**), sur c -Si (série **C**) et les dépôts par pulvérisation magnétron sur c -Si (série **M**). Les paramètres de dépôt y sont inscrits ainsi que des paramètres de la formation de phase comme la température de recuit atteinte et le taux de chauffage.

TABLE 3.1 – Paramètres expérimentaux relatifs au dépôt du Ni sur substrat de Si et au traitement thermique associé.

Substrat (technique de dépôt)	<i>Ech</i>	Épaisseur (± 0.5 nm)	Aire de dépôt (± 0.05 mm ²)	Pression de base ($\pm 0.1 \times 10^{-7}$ Torr)*	Taux de dépôt (± 0.1 Å/s)	T finale (± 30 °C)	Taux de chauffage à 200 °C ($\pm 0.5 \times 10^3$ K/s)
<i>a</i> -Si (e-beam) série A	A1	1.0	1.20	-	0.4	670	78.5
	A2	2.2	1.20	0.40 \pm 0.05	0.5	640	77.4
	A3	3.5	1.20	-	1.0	650	82.2
	A4	4.2	1.20	0.45 \pm 0.05	0.8	640	74.6
	A5	8.9	1.20	-	1.0	610	71.0
<i>c</i> -Si (e-beam) série C	C1	4.4	1.27	5.8	0.8	740	85.5
	C2	6.4	1.27	6.2	0.8	740	87.0
	C3	6.4	1.27	5.5	0.8	710	200.1
	C4	8.9	1.27	4.5	0.8	410	38.7
	C5	8.9	1.27	4.7	0.8	510	49.8
	C6	9.2	1.27	3.3	0.5	670	83.5
	C7	9.3	1.27	3.0	0.5	630	79.7
	C8	10.3	1.27	5.0	0.8	non-recuit	-
	C9	10.6	2.60	3.6	1.2	430	84.0
<i>c</i> -Si (magnétron) série M	M1	0.3	2.50	1.2	0.1-0.2	960	110.9
	M2	3.5	2.70	1.3	0.1-0.2	930	113.0
	M3	4.5	2.75	1.1	0.1-0.2	890	110.5
	M4	5.5	2.50	0.80 \pm 0.05	0.9	500	195.0
	M5	6.0	2.62	0.60 \pm 0.05	0.1-0.2	790	89.6
	M6	6.8	2.75	1.6	0.4	810	102.5
	M7	8.0	2.60	0.43 \pm 0.05	1.3-1.4	420	82.0
	M8	8.0	-	0.40 \pm 0.05	0.2	875	107.0
	M9	9.9	-	1.9	0.4	non-recuit	-

* l'incertitude sur la lecture, s'applique quand non mentionnée.

3.5.1 Calorimètre « standard »

Les calorimètres NC standards ont servi à étudier le système Ni sur *a*-Si (série **A**, tableau 3.1). À cet effet, du Si est déposé préalablement sur la membrane vis-à-vis de la bande de Pt, du côté de la cavité. Le dépôt est effectué par évaporation e-beam à travers une fente, à une pression de base de 5×10^{-8} Torr. Puis le calorimètre est balayé en température jusqu'à 650 °C, dans le but de relaxer le Si amorphe. Sans attendre, le dépôt du Ni est réalisé *in situ*. Pour chaque expérience, l'épaisseur du Si est minimisée afin de réduire le supplément massique et ainsi préserver la meilleure sensibilité. L'épaisseur est gardée suffisante pour que la réaction aboutisse à la phase la plus riche en silicium, le NiSi₂. Sachant que 1 nm de Ni consomme 3.66 nm de Si pour former cette phase [7], l'épaisseur des dépôts de Si varie de 5 à 50 nm.

3.5.2 Calorimètre « *c*-NC »

Les calorimètres *c*-NC ont, quant à eux, servi pour les expériences de Ni sur Si monocristallin (séries **C** et **M**). Une bande de 340 nm de Si, orientée [100], est intégrée dès la fabrication des calorimètres. Le Si est de type p, faiblement dopé au bore. Sa résistivité est de 14-20 Ω·cm, ce qui représente une concentration de porteurs extrinsèques de l'ordre de 10^{15} cm⁻³. Précédant chaque dépôt métallique, le calorimètre subit un balayage en température, sous vide, afin de le stabiliser. La température atteint entre 800 et 850 °C. La couche d'oxyde native sur la bande de Si est ensuite gravée *ex situ* à l'aide d'une solution de HF 1% pendant plus d'une minute. Le calorimètre est rincé à l'eau déionisée, séché avec un jet d'azote puis replacé dans la chambre dans un délai inférieur à 30 minutes. À partir de 10^{-8} Torr, le calorimètre est pulsé 5 à 10 fois afin de mesurer la ligne de base (LB), c'est-à-dire le signal provenant de la dissimilitude des calorimètres *Ech* et *Ref*. Le dépôt de Ni est effectué dans les minutes qui suivent.

3.5.3 Échantillon de contrôle

Un échantillon de contrôle, typiquement 1 cm^2 de Si(100), est placé systématiquement au voisinage du calorimètre *Ech* pendant les dépôts, pour les expériences des séries **C** et **M**. Sa préparation se résume à une gravure de la couche d'oxyde par HF 1%, dans les mêmes conditions que le calorimètre. Le rôle principale de l'échantillon de contrôle est de faciliter les mesures de l'épaisseur et de la composition du film de Ni tel que déposé. Dans certaines expériences il a également été utilisé pour valider la séquence de formation de phase avec une technique de XRD résolue en temps et en température (voir section 3.7.2). Pour la série **A**, des morceaux de lamelle de verre furent utilisés.

3.6 Dépôts métalliques

3.6.1 Évaporation par faisceau d'électrons

À la différence de l'évaporation thermique, où l'ensemble creuset - matériau est chauffé, l'évaporation par faisceau d'électrons (e-beam) concentre le chauffage sur le matériau cible contenu dans le creuset. Tandis que le matériau est chauffé jusqu'à évaporation, le creuset, lui, n'est chauffé que par conduction et donc atteint des températures moins élevées. Les sources de contamination sont ainsi limitées. De plus, par évaporation, les atomes quittent la cible avec une faible énergie cinétique de l'ordre de 0.1 eV. Après avoir traversé la chambre à vide, en principe sans collision, ils condensent sur le substrat, produisant une interface dépôt/substrat généralement bien définie. Le mélange entre composants est limité aux réactions spontanées. Ceci revêt une grande importance dans l'étude de couches très fines ($< 10 \text{ nm}$) et dans la mesure des chaleurs associées lors des formations de phase.

Pour les expériences de la série **C** utilisant des calorimètres *c*-NC, les épaisseurs de Ni déposées varient entre 4.4 et 10.3 nm. Les pressions de base étaient de l'ordre de 5×10^{-7} Torr et les taux de dépôt inférieurs à 0.8 \AA/s . Les mesures calorimétriques ont été réalisées *ex situ*, la chambre de dépôt et sa situation (dans une salle blanche) ne permettant

pas la nanocalorimétrie. Pour la série **A**, avec des calorimètres standards et substrat de *a*-Si, les épaisseurs de Ni varient entre 1 et 8.9 nm. Les pressions de base étaient de l'ordre de 4×10^{-8} Torr et les taux de dépôt de 0.4 à 1.0 Å/s. Les dépôts de Si amorphe et de Ni furent fait sans briser le vide. Ainsi, on peut considérer que l'exposition aux impuretés est fortement réduite. Pour cette série, les mesures calorimétriques furent réalisées *in situ*, la chambre possédant les ports et étant située dans un laboratoire permettant la nanocalorimétrie.

3.6.2 Pulvérisation magnétron triode

Les dépôts de la série **M** ont été réalisés à l'aide de la pulvérisation magnétron triode. Cette technique a été choisie entre autres parce que c'est celle qui est généralement employée en industrie pour le traitement de grandes superficies [60]. Comparativement à la technique de pulvérisation cathodique, elle permet des pressions de travail plus faible, donc des taux de dépôt plus élevés et incidemment, moins de contamination.

Dans le principe de base de la pulvérisation cathodique, c'est la différence de potentiel entre anode et cathode qui induit la décharge au sein d'un gaz raréfié, de l'argon par exemple. Le plasma ainsi généré est entretenu par l'émission d'électrons secondaires venant de la cathode (cible), ce qui nécessite une pression de gaz suffisante. Dans le principe triode (voir schéma de la Figure 3.2) les électrons sont émis directement en grande quantité par un filament de tungstène (1^{ère} électrode). En conséquence, la pression de gaz peut être réduite. Ensuite, les électrons sont accélérés vers l'anode (2^{ème} électrode) par un champ électrique \vec{E} . Avec le principe magnétron, un champ magnétique \vec{B} est ajouté afin de contraindre les électrons dans un mouvement hélicoïdal proche de la cible. Le plasma est concentré proche de la cible et loin de l'échantillon, diminuant d'autant plus la contamination. Dans notre montage, la cible (3^{ème} électrode) est connectée à une source radio fréquence (RF) afin d'accélérer les ions d'argon dans sa direction. La pulvérisation se produit en surface par transfert de quantité de mouvement des ions aux atomes. Il s'ensuit que les atomes arrivent avec une énergie plus élevée, quelques eV, produisant une inter-diffusion de l'ordre du nanomètre à l'interface. Les dépôts sont alors plus homogènes

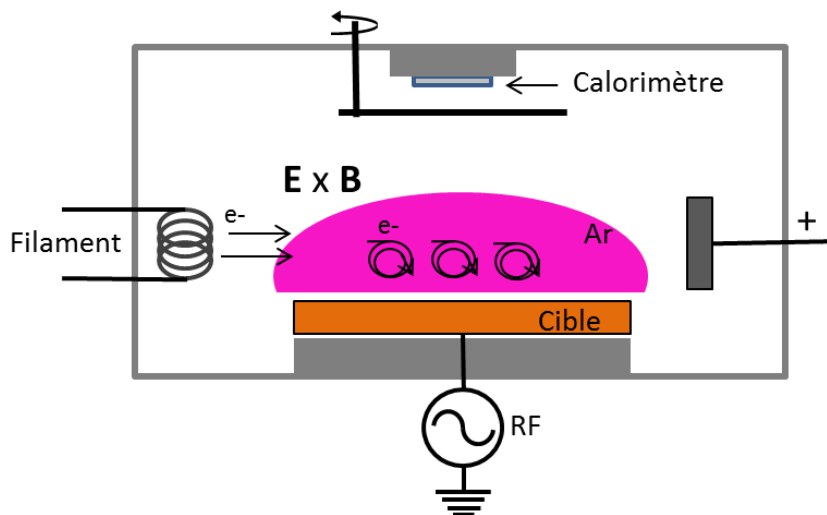


FIGURE 3.2 – Configuration de la pulvérisation magnétron triode telle que utilisée dans cette étude. Les trois électrodes, filament, anode et cible, ainsi qu’un champ magnétique \mathbf{B} , sont disposés de façon à concentrer les électrons au voisinage de la cible, loin du calorimètre.

que par évaporation e-beam et adhèrent mieux au substrat. Dans notre cas, pour des dépôts inférieurs à 10 nm, on s’attend également à ce qu’il y ait une incidence sur les mesures d’enthalpies et sur la cinétique de formation.

Les dépôts de la série **M** ont été réalisés à des pressions de base inférieures à 2×10^{-7} Torr. Les pressions d’Ar (99.999 % pur) se situaient entre 2 et 10 mTorr. Les taux de dépôt étaient compris entre 0.1 et 0.4 Å/s. Un obturateur mécanique masquait le calorimètre échantillon pendant le réglage du plasma. Le dépôt était effectué par la suite en régime stationnaire. Les mesures de nanocalorimétrie furent réalisées *in situ*.

3.6.3 Masques de dépôt

Différents masques ont été employés en fonction des contraintes expérimentales. Dans le cas des dépôts par e-beam, le flux d’atomes est directionnel et le profil est approximativement carré. Le masque consiste en une fente de cuivre placée sur la cavité à $450 \mu\text{m}$

de la bande de Si. Pour la série **C**, une mesure optique du dépôt après recuit permet de déterminer son aire à $0.437 \times 0.029 = 0.0127 \text{ cm}^2$. La Figure 3.3 (a) montre une telle mesure pour l'expérience C7 où 9.3 nm de Ni ont été déposés. Les deux extrémités de la bande du calorimètre sont photographiées. On y voit les points de contact, la bande de *c*-Si et les rainures, ainsi que la trace du dépôt de Ni au centre, là où la température est la plus uniforme. Le même type de masque est employé pour les expériences de la série **A** sur *a*-Si, l'aire mesurant 0.0120 cm^2 cette fois-ci.

Dans le cas des dépôts par pulvérisation magnétron, les atomes provenant de la cible peuvent subir des collisions avec les atomes d'Ar avant d'atteindre le substrat [60]. Dépendamment de la distance du substrat et de la pression du gaz, autrement dit, du libre parcours moyen des atomes de Ni qui est d'une dizaine de centimètres ici, le flux sera plus ou moins isotrope. Afin d'avoir un dépôt le plus carré possible, nous avons placé le masque au plus près de la bande *c*-Si comme illustré sur la Figure 3.3 (b). Pour la série **M**, des masques de Si ont été microfabriqués afin d'approcher la fente entre 20 et 50 μm de la bande, dans la cavité. L'ajustement transversal des masques à la cavité n'étant pas parfait, des difficultés d'alignement ont mené à des variations dans les aires déposées sur la région expérimentale. Ces aires mesurent entre 0.0250 et 0.0275 cm^2 (voir tableau 3.1 série **M**).

3.7 Traitements thermiques

3.7.1 Nanocalorimétrie *in situ*

Suite aux dépôts, les balayages en température des séries **A** et **M** ont été réalisés *in situ* par des impulsions de courant de 10 ms ou moins. La température finale atteinte lors de la première impulsion est donnée au tableau 3.1. Il y est également indiqué le taux de chauffage, mesuré à $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$. Notons qu'en nanocalorimétrie, le taux de chauffage n'est pas constant et sa tendance moyenne est de décroître, en raison des pertes par conduction et par radiation (voir section 4.7). Il dépend de la quantité de matière déposée, du courant

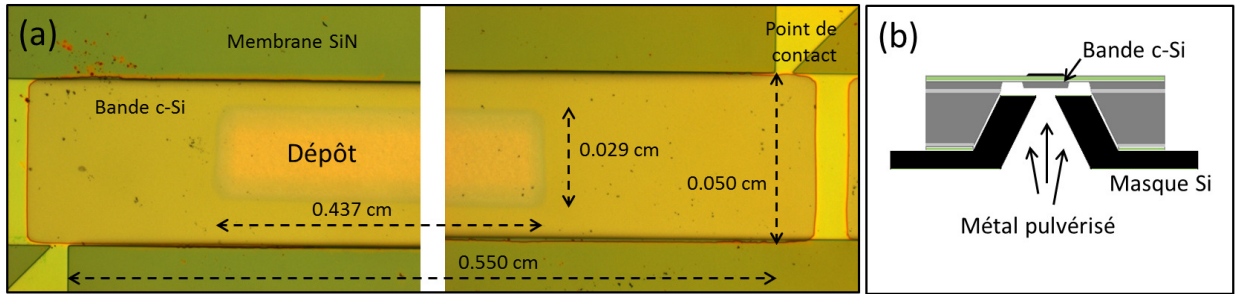


FIGURE 3.3 – (a) Images optiques montrant les deux extrémités de la bande d’un calorimètre *c*-NC sur lequel 9.3 nm de Ni a été déposé par e-beam (Éch. C7, table 3.1) avec un masque distant de 450 μm . L’aire déposée mesure $0.437 \times 0.029 \text{ cm}^2$. Le calorimètre a été pulsé jusqu’à 670 $^{\circ}\text{C}$. (b) Schéma transversal d’un masque microfabriqué en Si et ajusté à la cavité d’un calorimètre *c*-NC lors des dépôts par pulvérisation.

appliqué à la bande chauffante de Pt et de l’absorption ou du relâchement de chaleur ayant cours dans l’échantillon. Il s’agit donc, à proprement parler, d’analyse thermique comme nous le décrirons à la section 4.2. À 200 $^{\circ}\text{C}$, la réaction de formation de phase est sur le point de débiter. C’est aussi la température qui convient le mieux à la mesure des taux de chauffage si on veut les comparer d’une expérience à l’autre.

Suite au premier balayage, au moins deux autres impulsions sont administrées. Les signaux mesurés servent de référence pour déterminer si la réaction est complétée. En effet, ces mesures contiennent également la capacité calorifique du dépôt mais pas la chaleur de réaction dans le cas où cette dernière est complétée. Ainsi, leur différence doit être nulle (voir 4.2). Les recuits de la série C sont précédés, en plus, de deux ou trois impulsions à $T \simeq 160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ afin d’éliminer la vapeur d’eau accumulée pendant le transport entre la chambre de dépôt et la chambre de nanocalorimétrie (voir section 3.6.1).

3.7.2 Diffraction des rayons X

La formation de phase des siliciures métalliques par calorimétrie, à des taux de chauffage aussi élevés que 10^5 K/s , est peu documentée. Citons cependant les études de Kum-

mamura *et coll.* sur le système Ni/*a*-Si [56] et de Molina-Ruiz *et coll.*, en collaboration avec notre équipe, sur le système Pd/*c*-Si [57]. En revanche, ces formations de phase sont bien connues pour des taux de chauffage de l'ordre du K/s. Afin de comparer nos résultats avec ceux d'autres études, nous avons procédé à l'analyse des échantillons de contrôle à l'aide de la diffraction des rayons X (XRD), mesurée en mode balayage en fonction de la température, ainsi qu'à l'analyse des nanocalorimètres par XRD en mode figure de pôles. Les mesures ont été faites au National Synchrotron Light Source (NSLS) du Brookhaven National Laboratory aux États-Unis. En mode balayage, l'énergie du faisceau était de 6.9 keV ($\lambda = 1.797 \text{ \AA}$) avec $\Delta E/E \sim 1.5 \%$. Le patron de diffraction est mesuré à l'aide d'un détecteur linéaire couvrant un angle $2\theta = 14^\circ$, et le taux de chauffage est de 3 K/s. En mode figure de pôles, l'énergie était de 8.02 keV ($\lambda = 1.546 \text{ \AA}$) avec $\Delta E/E \sim 0.4\%$. Les pics de diffraction sont indexés à l'aide des cartes JCPDS du International Center for Diffraction Data (ICDD) [61–69]. Ainsi, à l'aide de ces deux techniques, on peut identifier avec précision les phases cristallines présentes en fonction de la température, et comparer les résultats obtenus par recuits à faible taux de chauffage ou ultra-rapides.

3.8 Caractérisation post-réaction

La calorimétrie ainsi que la diffraction des rayons X résolue en température et en temps nous donnent des informations sur la thermodynamique et sur la cinétique de formation pendant la réaction. D'autres techniques de caractérisation (analyse par faisceau d'ions, microscopie électronique en transmission ou à balayage) sont nécessaires pour déterminer les conditions de départ (structure des couches et présence d'impuretés) et les produits de réaction (structure des phases et morphologie). Ces techniques sont décrites dans les sous-sections suivantes et utilisées dans les travaux décrits aux chapitres 4 et 5.

3.8.1 Analyses par faisceau d'ions

Deux techniques d'analyse par faisceau d'ions ont été employées : la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) et la détection de reculs élastiques par mesure de temps de vol (ERD-TOF). Dans un premier temps, la RBS a servi, via les échantillons de contrôle, à déterminer l'épaisseur des films déposés sur les calorimètres. Les mesures ont été faites à l'Université de Montréal avec un accélérateur Tandetron de 1.7 MV et des ions He d'énergies comprises entre 500 keV et 3 MeV. Certaines mesures RBS ont été acquises directement sur des calorimètres *c*-NC afin de mesurer la composition des siliciures formés après le recuit. La largeur de la bande de *c*-Si étant de 500 μm , nous avons placé un masque muni d'une fente au-dessus du calorimètre afin de ne laisser qu'une partie du faisceau d'He, dont le diamètre est compris entre 1 et 2 mm. La RBS est idéale pour mesurer des couches minces d'éléments lourds sur des substrats d'éléments légers. Inversement elle est peu sensible aux éléments légers présents sous forme de traces. Dans ce cas, la technique ERD-TOF est plus adaptée, et elle est également réalisée à l'université de Montréal à l'aide d'un accélérateur tandem de 6 MV. La surface des échantillons de contrôle est bombardée par des ions d'Ag provenant à des énergies sélectionnées entre 30 et 50 MeV. Cette technique est idéale pour estimer la présence d'impuretés comme l'oxygène, le carbone ou l'azote dans un dépôt métallique et aux interfaces. Elle permet d'atteindre une résolution en profondeur d'environ 2 nm proche de la surface, comparativement à 10 nm en RBS.

Les analyses RBS ont été effectuées à l'aide du logiciel SIMNRA [70]. Ce logiciel permet de simuler le spectre en énergie qu'on devrait mesurer, considérant les paramètres de faisceau, la géométrie du montage ainsi que la composition de l'échantillon. Notons, ici, que SIMNRA emploie le terme de « rugosité » (roughness) dans les paramètres de simulation pour l'échantillon. Cependant, à l'aide de la technique RBS, il est impossible de différencier une rugosité d'interface et une possible interdiffusion des éléments à l'interface. Le terme « rugosité » n'est donc pas adéquate. Par la suite, afin de ne pas nous méprendre sur sa signification, nous en spécifierons le sens si nécessaire.

3.8.2 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (TEM) a largement été utilisée pour analyser la structure des siliciures formés. L'appareil, un Jeol JEM-2100F (tension d'accélération de 200 kV) du *Centre de Caractérisation Microscopique de Matériaux (CM)*² à l'École polytechnique de Montréal, a permis de produire des images en section transversale des calorimètres en haute résolution (X-HRTEM). Considérant la fragilité de la membrane de nitrure sur laquelle repose l'échantillon, c'est le découpage par faisceau d'ions focalisés (FIB) qui a été choisi pour préparer les tranches TEM. Deux méthodes de protection de la surface du calorimètre furent employées : soit par déposition chimique en phase vapeur (CVD) d'un composé organométallique à base de Pt (les tranches furent préparées à l'Université François Rabelais de Tour en France), soit par pulvérisation d'une couche d'Au au (CM)². La première des deux méthodes semble préférable. Le composé organométallique étant dissocié par faisceau électronique, la technique est moins dommageable pour la surface. Suite au dépôt de protection, les tranches sont prélevées et amincies par faisceau d'ions de Ga.

La bande du calorimètre étant disposée transversalement au faisceau d'électrons, il n'a pas été possible de produire directement des patrons de diffraction pour les siliciures formés, leurs épaisseurs (5-20 nm) étant trop faibles. L'analyse cristalline s'est donc faite par transformée de Fourier (FFT) de régions sélectionnées sur des images X-HRTEM. Afin d'identifier la présence ou non de certains éléments chimiques dans les couches, des mesures qualitatives ont été obtenues par spectroscopie des rayons X en dispersion d'énergie (EDS).

Chapitre 4

Nanocalorimétrie à haute température

4.1 Introduction

La nanocalorimétrie a été appliquée avec succès dans l'étude de plusieurs phénomènes : la fusion de nanoparticules [71–75], la transition ferro-paramagnétique du Ni [76], la transition vitreuse [77] et la cinétique de recuit des défauts dans le Si [58, 78–80]. Sauf pour le Si implanté, la plupart de ces études furent faites à basse température ($T < 450$ °C). Dernièrement, des études sur les formations de phases des systèmes Ni/*a*-Si [56] et Pd/*c*-Si [57], et sur la cinétique de recuit du Si endommagé par implantation [81], ont été réalisées à haute température, jusqu'à 920 °C [1].

Dans le cadre de notre étude, nous nous intéressons, en particulier, à la formation de phases du système Ni/*c*-Si. La dernière phase formée est le NiSi₂, généralement, entre 600 et 800 °C. À ces températures, la stabilité du calorimètre *c*-NC devient un enjeu majeur. Les matériaux du dispositif, incluant ceux de l'échantillon, ont une tendance naturelle à diffuser largement et à interagir. L'analyse du comportement du calorimètre à haute température est inévitable si nous voulons dissocier le signal provenant de la réaction du signal intrinsèque au dispositif. C'est ce que nous nous proposons de faire dans ce chapitre.

En premier lieu, nous ferons un rappel des étapes d'analyse en nanocalorimétrie. Nous exposerons ensuite les problématiques majeures rencontrées : un épaulement inattendu à basse température et un comportement endothermique anormal à haute température. Par

la suite, à travers une série de résultats, nous discuterons des causes possibles associées à ces problématiques. Nous concluons sur l'efficacité des NC actuels quant à leur utilisation à haute température dans l'analyse de formations de phases conductrices.

4.2 Analyse thermique différentielle

La nanocalorimétrie est une technique d'analyse thermique différentielle (DTA). Le flux de chaleur dH/dT n'est pas mesuré directement, mais déterminé à la suite d'une analyse post-expérimentale. Ainsi, pour chaque couple de calorimètres $Ech(E)$ et $Ref(R)$, le courant ainsi que la chute de potentiel aux points de contact de la bande chauffante (voir Figure 3.1) sont mesurés au cours d'une impulsion de quelques millisecondes. Lors de l'analyse, la résistance est déduite par la loi d'Ohm, puis, grâce à l'étalonnage $R(T)$ qui a précédé l'expérience, la température du NC est déterminée à son tour. Le flux de chaleur dH/dT peut alors être calculé à l'aide de deux méthodes computationnelles. Dans la 1^{re} méthode, on s'affranchit du calorimètre Ref . Ainsi, le flux de chaleur s'écrit :

$$\frac{dH}{dT} = (C_E)_{Exp} - (C_E)_{LB} - Corr3, \quad (4.1)$$

où C_E , la capacité calorifique du calorimètre échantillon, s'écrit :

$$C_E = \frac{V_E I_E}{\beta_E}. \quad (4.2)$$

avec β_E le taux de chauffage (dT/dt) du calorimètre Ech . Les indices Exp et LB font respectivement référence à l'impulsion pendant la réaction et à l'impulsion pendant la ligne de base. Cette dernière représente une impulsion distincte, mesurée soit avant l' Exp , soit après. $(C_E)_{LB}$ équivaut à la capacité calorifique du calorimètre tandis que $(C_E)_{Exp}$ inclut, en plus, la chaleur de réaction. Le terme $Corr3$ dans l'équation 4.1 ainsi que le terme $Corr2$ que nous introduirons dans la 2^e méthode (cf. équation 4.3), représentent des corrections, ou des ajustements, liés au fait que les capacités $(C_E)_{Exp}$ et $(C_E)_{LB}$ sont déterminées point par point, à temps identiques, mais pas à températures identiques. Il n'est donc pas exacte de les soustraire l'une à l'autre, telles quelles. Le terme $Corr2$ est

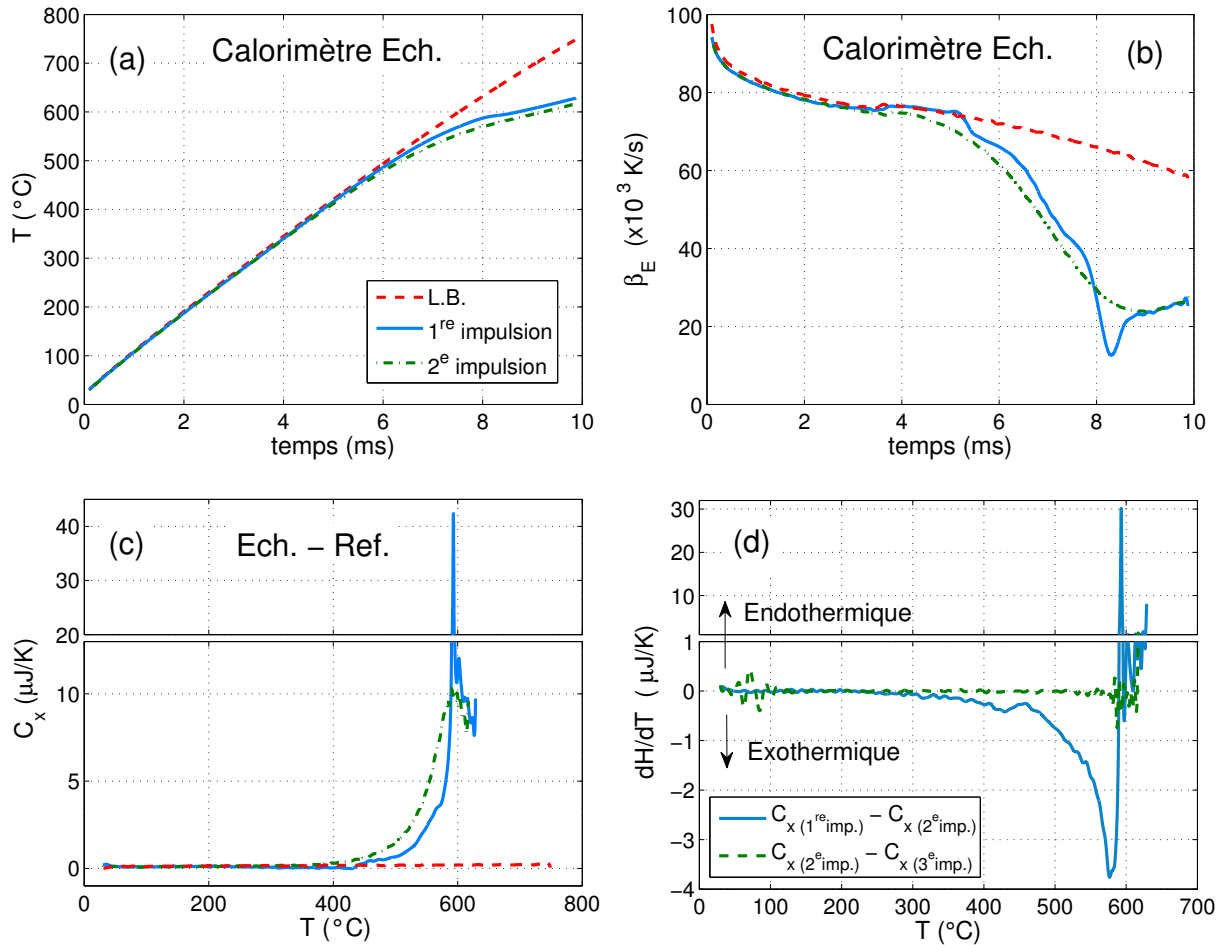


FIGURE 4.1 – Graphiques provenant de l’analyse (2^e méthode) de la réaction de 9.3 nm de Ni déposé sur calorimètre *c*-Si et recuit jusqu’à 630 °C (échantillon C7). En (a) et (b) la température et le taux de chauffage β_E du calorimètre *Ech* en fonction du temps. En (c) la différence de capacité calorifique C_x entre les calorimètres *Ech* et *Ref*. La ligne de base (LB) est représentée en tiret rouge, la 1^{re} impulsion (après dépôt du Ni) en ligne pleine bleue et la 2^e impulsion en tiret-pointillé vert. En (d), le résultat final de l’analyse, le flux de chaleur dH/dT en fonction de T et provenant de la différence entre deux impulsions successives après le dépôt. En ligne pleine bleue, le flux associé à la réaction, et en tiret vert, le flux associé à la 2^e impulsion.

associé au fait que $T(t)$ varie pendant la réaction tandis que $Corr3$ est associé aux pertes thermiques, qui fluctuent en raison de la variation de $T(t)$.

En fonction de la sensibilité des voltmètres, si l'intensité de la chaleur échangée est trop faible en comparaison de la capacité calorifique du calorimètre, la 1^{re} méthode d'analyse n'est plus appropriée. On peut alors procéder à l'aide d'une 2^e méthode de calcul. Elle permet de profiter de ΔV , la mesure différentielle des chutes de potentiel entre les calorimètres $Ech(E)$ et $Ref(R)$ [58, 74, 82, 83]. Le flux de chaleur devient :

$$\frac{dH}{dT} = (C_E - C_R)_{Exp} - (C_E - C_R)_{LB} - Corr2 - Corr3. \quad (4.3)$$

Chaque terme entre parenthèses correspond à la différence de capacités calorifiques (incluant ou non la réaction dans Exp) entre les calorimètres. Considérant la mesure ΔV , chacun de ces termes se calcule de la façon suivante [82] :

$$C_E - C_R = C_x = \frac{R_E I_E^2}{\beta_R \frac{\beta_E}{\beta_R}} \left[1 - \frac{\beta_E}{\beta_R} \cdot \left(1 - \frac{\Delta V}{R_E I_E} \right) \cdot \frac{I_R}{I_E} \right], \quad (4.4)$$

β_R est le taux de chauffage du calorimètre Ref . Puisque les taux de chauffage β_E et β_R sont des dérivées, elles ont tendance à ajouter beaucoup de bruit. C'est la raison pour laquelle on introduit le rapport β_E/β_R . Il se calcule avec un bruit bien moins grand à partir des caractéristiques du circuit et de ΔV . L'utilisation conjointe des deux méthodes est alors un bon moyen de s'assurer de la validité de l'analyse. La plupart des courbes présentées ci-après ont été calculées à l'aide de la 2^e méthode.

La Figure 4.1 présente des graphiques provenant de l'analyse (2^e méthode) de la réaction d'une couche de 9.3 nm de Ni déposée sur un calorimètre c -NC (échantillon C7, table 3.1) et balayé en température jusqu'à 630 °C. En (a), la température du calorimètre Ech est tracée en fonction du temps. La température croît presque linéairement pendant la LB mais s'incurve lors des balayages après le dépôt. La réaction semble endothermique. En (b), le taux de chauffage β est tracé en fonction du temps. On constate que β n'est pas constant et décroît drastiquement à partir de 3.5 ms pour les impulsions après dépôt, marquant ainsi le début de la réaction. Faisons abstraction momentanément du caractère endothermique de la 2^e impulsion en tiret vert et prenons là comme référence puisqu'on

s'attend à ce qu'il n'y ait pas de contribution autre que C_p au signal d'après réaction. On comprend alors que la portion de la 1^{re} impulsion, en ligne pleine bleue, située au-dessus de la courbe en tirets verts correspond à une accélération relative du chauffage et donc à un relâchement de chaleur tandis que la portion située en dessous correspond à une absorption de chaleur. La Figure 4.1 (c) présente C_x en fonction de T, c'est-à-dire un des termes entre parenthèses dans l'équation 4.3. Le signal s'annule presque pour la *LB*, les calorimètres *Ech* et *Ref* ayant des capacités calorifiques quasi-identiques, mais il est clairement endothermique après le dépôt. Finalement, en (d), on trace le flux de chaleur dH/dT en fonction de T. Il est le résultat de la différence des C_x d'une impulsion à l'autre. Ainsi, comme suggéré en (b), si on prend la 2^e impulsion comme ligne de base, on obtient le flux de chaleur associé à la réaction (ligne pleine bleue). Pour s'assurer qu'il n'y pas de réaction au cours de la 2^e impulsion, on la soustrait avec la 3^e impulsion. La courbe en tirets verts représente cette différence et montre qu'il n'y a plus de chaleur relâchée par la réaction. Pour résumer, la réaction a un caractère exothermique jusqu'à 580 °C environ, où elle se termine par un pic endothermique. La 2^e impulsion ne génère plus de réaction excepté vers 600 °C où on distingue une bosse exothermique difficilement différenciable du bruit.

4.3 Problématiques dans l'interprétation du signal

Dans la section précédente nous avons décrit sommairement l'analyse calorimétrique d'une réaction impliquant une couche de Ni sur Si(100), mais sans m'attarder sur les deux aspects du signal qui ont longtemps été problématique à l'interprétation des résultats. Il s'agit d'un épaulement visible à basse température (200-300 °C) et du comportement endothermique anormal rencontré à haute température une fois le Ni déposé. Décrivons-les d'abord en quelques détails avant de plonger dans l'explication des phénomènes que nous avons identifiés comme responsables.

Concernant l'épaulement, la Figure 4.2 montre la capacité calorifique C_p du calorimètre *Ech* pour la même expérience qu'en section 4.2, soit 9.3 nm de Ni sur *c*-Si. Le graphique

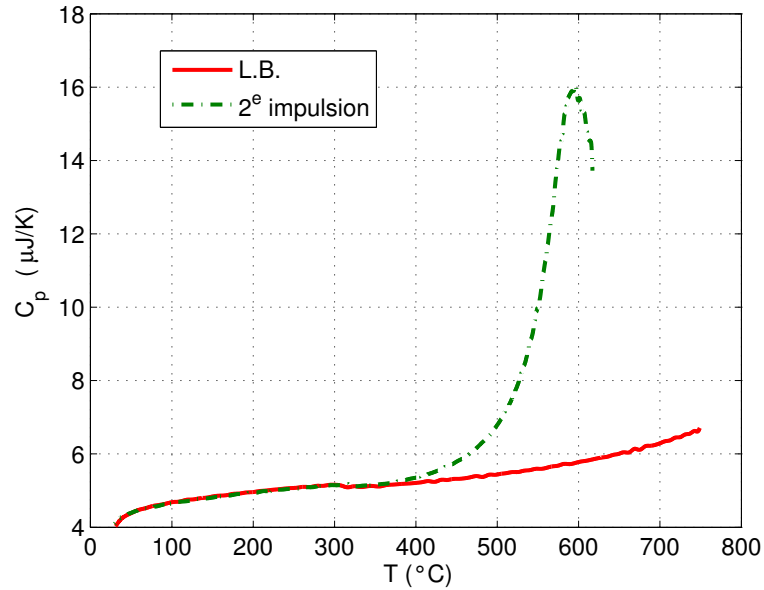


FIGURE 4.2 – Capacité calorifique du calorimètre *Ech* pour la ligne de base LB avant le dépôt et pour la 2^e impulsion après le dépôt. Échantillon de 9.3 nm de Ni sur *c*-Si.

est similaire à 4.1 (c) si ce n'est qu'on n'a pas soustrait le signal du calorimètre *Ref*. La courbe pleine rouge représente la ligne de base et la courbe en tirets verts le signal de la 2^e impulsion. Si on s'attarde sur les deux courbes proche de 300 °C, on constate la présence d'un épaulement, intrinsèque à tous les calorimètres. Il s'annule parfaitement dans le résultat final C_x quand les taux de chauffage sont identiques pour les deux impulsions. Mais ce n'est plus le cas après le dépôt métallique ou après la réaction. Les taux de chauffage changent et un faible pic ressort dans la courbe du flux de chaleur. L'origine de cet épaulement et son impact sur la formation de phase seront discutés en section 4.3.2.

Le deuxième aspect particulier est le comportement endothermique du calorimètre *Ech* après le dépôt. Ceci est visible dès la 1^{re} impulsion (Figure 4.1 (b)) et persiste pour la 2^e impulsion (Figure 4.2) et les suivantes. Ce comportement est anormal. D'abord parce que la formation de phase des siliciures métalliques est un phénomène exothermique. Ensuite parce qu'il s'agit d'un processus irréversible. Enfin, parce que si on intègre le

signal du pic en fonction de la température, l'enthalpie ainsi mesurée est beaucoup trop importante pour correspondre à la fusion – processus endothermique et réversible – du Ni ou d'un siliciure, en totalité ou en partie (voir section 4.6). Cette problématique est plus importante puisqu'elle est directement liée au dépôt métallique. Elle se produit à haute température et, comme on le voit à travers le taux de chauffage, elle a un impact important sur la mesure de la réaction. Maintenant, a-t-elle un impact sur la réaction elle-même et fausse-t-elle irrémédiablement la mesure ? Les sections qui suivent exposent les phénomènes qui semblent être responsables de ces deux problématiques.

4.3.1 Instabilité de la métallisation

Les calorimètres *c*-NC, développés ces dernières années par notre équipe [1], comportent plusieurs avantages par rapport aux calorimètres NC standards [58]. Le fait de pouvoir réaliser des expériences sur du Si monocristallin est clairement un de ces avantages. La bande de *c*-Si confère également une meilleure homogénéité en température sur toute sa surface, ce qui est un autre avantage. En revanche, nous avons observé que la couche d'adhérence en Cr, pour la métallisation de Pt, n'est pas stable à haute température. Le Cr avait été choisi pour remplacer le Ti qui ne résiste pas à la gravure HF, une des nouvelles étapes de microfabrication. Cependant, le Cr diffuse dans le Pt dès 350 °C et réagit avec l'oxygène. Dans les sections suivantes, nous examinons dans quelle mesure cette instabilité peut affecter le comportement des calorimètres.

La Figure 4.3 présente sur une échelle logarithmique les spectres RBS mesurés sur la métallisation Pt/Cr avant et après recuits. Ils ont été mesurés à l'aide d'un faisceau d'He⁺ de 2 MeV, incident à 7° par rapport à la normale de l'échantillon, et rétrodiffusé vers un détecteur placé à un angle de 170°. L'analyse a été effectuée à l'aide de simulations SIMNRA [70]. Les échantillons ayant été déposés sur différents substrats, SiO₂/Si et SiN_x/Si, les spectres ont été normalisés au signal du Si à basse énergie (< 800 keV). Sur l'échantillon tel que déposé (ligne bleue), on observe un pic de Cr à 1380 keV, assez bien défini, signifiant que le Cr se trouve à l'interface entre le Pt et le substrat. Après un recuit à 350 °C pendant 1 h (points verts), le Cr a diffusé légèrement dans le Pt, comme

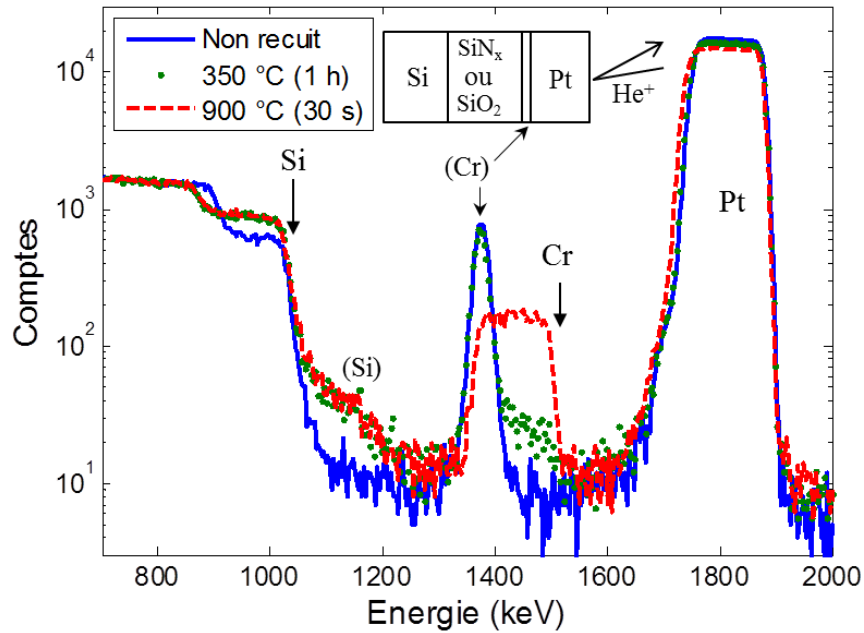


FIGURE 4.3 – Spectres RBS de la métallisation Pt/Cr après plusieurs traitements thermiques, telle que déposée sur un morceau de 1 cm^2 de SiO_2/Si (ligne bleue), après un recuit à 350 °C pendant 1 h sur un morceau de SiN_x/Si (points verts), et après un recuit rapide (RTA) à 900 °C pendant 30 s sur un morceau de SiN_x/Si (tirets rouges). Les spectres ont été normalisés au signal du Si à basse énergie.

l'indique l'élévation du signal entre 1400 et 1500 keV. Suite au recuit RTA de stabilisation des calorimètres, 900 °C pendant 30 s (voir la section 3.4), le Cr a diffusé uniformément dans le Pt (tirets rouges), et le pic à 1380 keV a disparu. Le tableau 4.1 résume les paramètres utilisés pour simuler les spectres RBS. Ces paramètres nous permettent d'affirmer plusieurs choses. D'abord, il y a une grande quantité d'oxygène dans l'échantillon tel que déposé (10 %). Ce pourcentage s'explique par le fait que la pression dans la chambre était élevée ($3.0 \times 10^{-6} \text{ Torr}$) pendant le dépôt e-beam, en raison d'une fuite persistante sur le système et longue à identifier. Ensuite, il semble y avoir une dégradation de la membrane. En effet, pour le recuit à 350 °C , outre du Cr, du Si et de l'azote sont ajoutés dans la

TABLE 4.1 – Paramètres de simulation des spectres RBS de la métallisation Pt/Cr présentés à la Figure 4.3.

Traitement thermique	Substrat	Composition des couches	Épaisseur (10^{15} at/cm ²)	Rugosité SIMNRA (10^{15} at/cm ²)
Tel que déposé	SiO ₂	(1) Pt _{.9} O _{.1}	686	60
		(2) Cr _{.9} O _{.1}	71	-
350 °C (1 h)	SiN _x	(1) Pt _{.74} O _{.10} Cr _{.01} Si _{.05} N _{.10}	781	70
		(2) Cr _{.9} O _{.1}	60	-
900 °C (30 s)	SiN _x	(1) Pt _{.660} O _{.105} Cr _{.070} Si _{.055} N _{.110}	860	110
		(2) Cr _{.4} O _{.6}	3.5	-

couche de Pt afin d’ajuster son spectre. Ces ajouts permettent aussi d’ajuster le spectre du Si (entre 1150 et 1200 keV) et le spectre de l’azote (non montré). L’épaisseur de la couche de Pt, en unité d’at/cm², ainsi que sa rugosité simulée (non réelle) augmentent, tandis que l’épaisseur de la couche de Cr décroît. Finalement, après le recuit à 900 °C, la composition relative de Cr et d’O, uniforme sur toute la couche de Pt mais également à l’interface, suggère la présence d’oxyde de chrome(III) Cr₂O₃. Ces observations sont similaires à celles faites par Garraud *et coll.* [84], qui suppose que le Cr et l’oxygène diffusent dans les joints de grain du Pt et réagissent ensemble.

Ainsi, l’instabilité de la couche de Cr conduit à des effets indésirables comme le décollement de la métallisation et la dégradation de ses propriétés électriques. Nous avons observé, sur certains calorimètres, qu’elle se détériore sous l’effet de la pression des pointes de contact de l’équipement de mesure. Son adhérence est faible, ce qui est susceptible de mener à des points chauds, et à la rupture du calorimètre lors de son utilisation à haute température. De plus, la mesure de la TCR du Pt, décrite à la section 3.4, montre que les propriétés électriques du Pt se dégradent. Nominale, la TCR du Pt pur vaut $3.91 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [59]. Elle n’est que de $1.18 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ après le recuit à 350 °C et vaut $0.61 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ après un recuit à 850 °C. Ce changement affecte l’étalonnage et diminue

la sensibilité des calorimètres.

Quoi qu'il en soit, la diffusion du Cr ne semble pas pouvoir expliquer ni l'épaulement à 300 °C ni le caractère anormalement endothermique après le dépôt de Ni. En effet, aucune transition de phase, associée à l'oxyde de chrome ou à des alliages Pt_xSi_y , ne semble correspondre aux observations faites par calorimétrie (voir la section 4.6 pour d'autres transitions associant le Ni).

4.3.2 Morphologie du calorimètre en fonction de la température

À la section précédente nous avons parlé de la diffusion des matériaux au sein de la bande de Pt. Dans cette section nous regarderons l'effet des températures élevées sur l'éventuelle agglomération du Pt. Nous nous pencherons également sur les contraintes mécaniques que subit la bande avec un important gradient de température.

La Figure 4.4 présente une image TEM en section transversale d'un calorimètre *c*-NC où 9.2 nm de Ni ont réagi avec le *c*-Si (échantillon C6). Précédemment, les propriétés thermiques du calorimètre ont été stabilisées par RTA à 850 °C pendant 30 s. Le Cr a donc déjà diffusé dans le Pt. Puis il a subit un étalonnage à 350 °C pendant 1 h et plusieurs impulsions jusqu'à 680 °C lors de l'expérience. En (a), à gauche, on distingue le C et l'Au de la préparation FIB de l'échantillon ainsi que les couches qui composent le calorimètre : le *c*-Si, le nitrure de Si et le Pt de la métallisation. On constate que les interfaces *c*-Si/SiN_{*x*} et SiN_{*x*}/Pt sont bien définies et que le *c*-Si ainsi que le nitrure semblent homogènes. La couche de Pt, en revanche, montre une rugosité importante en surface ainsi que des vides à l'interface avec le nitrure. En (b), l'agrandissement de l'interface révèle la taille des grains de Pt, de l'ordre d'une centaine de nanomètres. Aussi, on voit plus clairement les vides laissés aux jonctions triples des joints de grains et du nitrure. L'épaisseur du Pt, 120 ± 17 nm, dépasse l'épaisseur initiale du dépôt de 100 nm. Ces valeurs sont compatibles avec celles de la simulation RBS.

Les vides ainsi que la variation d'épaisseur du Pt suggèrent un début d'agglomération de la couche. Comme Saxena [85] et Galinski [86] l'ont montré, des températures de 680 à 850 °C sont suffisantes pour qu'une couche de 100 nm de Pt commence à se réarran-

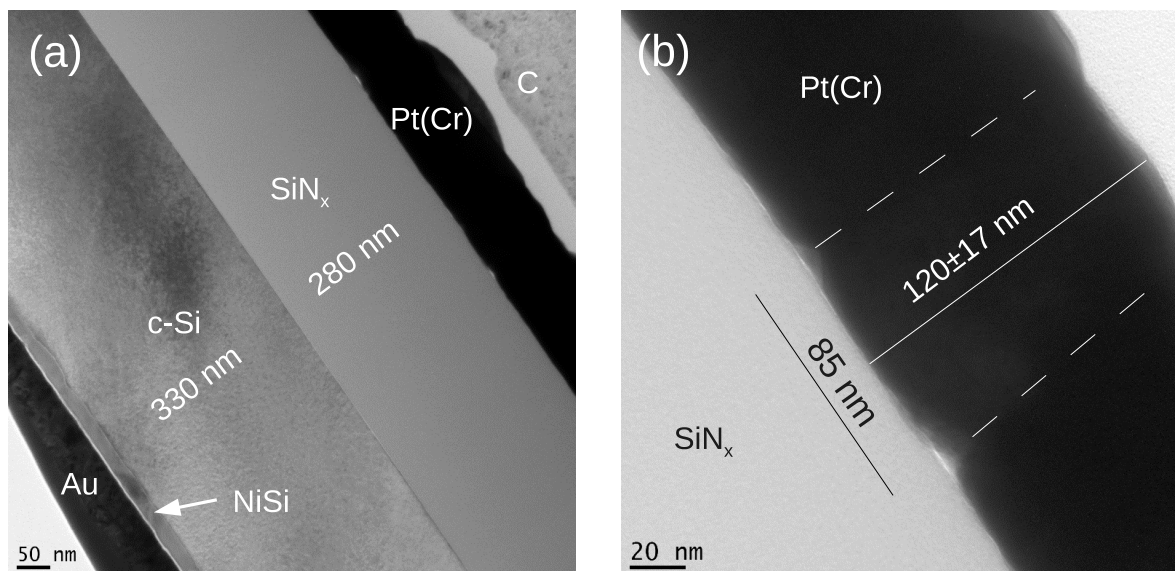


FIGURE 4.4 – Images par microscopie électronique en transmission, en section transversale (X-TEM), d'un calorimètre *c*-NC après la réaction de 9.2 nm de Ni avec le *c*-Si. (a) Vue d'ensemble des couches qui composent la région expérimentale : le *c*-Si, le SiN_x et le Pt(Cr). La couche de NiSi, entre l'Au et le *c*-Si, provient de la réaction. Le C et l'Au ont servis à la préparation par FIB de l'échantillon TEM. (b) Agrandissement sur l'interface Pt(Cr)/ SiN_x .

ger par processus de « grooving » aux jonctions triples. Toujours d'après Galinski, la T_c de formation des vides diminue avec l'épaisseur de Pt. Pour cette raison, une couche de 100 nm est préférable à une couche de 35 nm.

Ce mécanisme d'agglomération contribue également au vieillissement de la métallisation et aux dérives observées à haute température. Nous pensons que le réarrangement de la couche de Pt est favorisée par la diffusion du Cr et par le manque d'adhérence qui en découle. Le Pt se trouve alors sur un substrat de nitrure de Si amorphe et l'énergie d'adhérence est plus faible que sur un substrat cristallin. Cependant, là encore, ce mécanisme ne saurait expliquer la soudaineté de l'épaulement ni l'enthalpie associée au pic endothermique anormal.

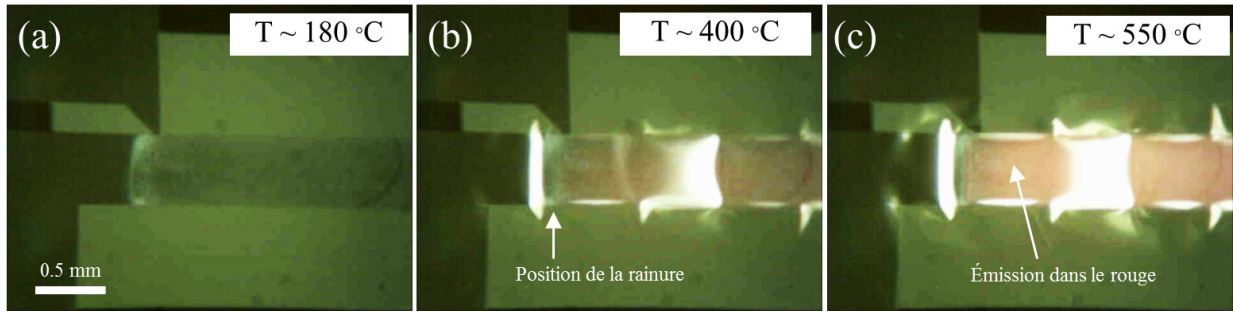


FIGURE 4.5 – Observations optiques de la bande de Pt d’un calorimètre *c*-NC à différentes températures. L’épaisseur du Pt est de 35 nm. L’incertitude sur T est estimée à ± 20 °C pour (a) et (b) et à ± 50 °C pour (c).

Morphologie pendant une impulsion

La bande d’un calorimètre *c*-NC se comporte comme un bilame. Elle est composée d’un empilement de couches minces Pt(35-100 nm)/SiN_x(280 nm)/Si(340 nm) dont les coefficients d’expansion thermique (CTE) sont différents. À température ambiante, ils valent $8.8 \times 10^{-6} K^{-1}$ pour le Pt pur, $2.4 \times 10^{-6} K^{-1}$ (extrapolé de [87]) pour le SiN_x et $2.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ pour le Si. Les coefficients du nitrure et du Si sont semblables, celui du Pt est nettement plus élevé. Avec la température qui augmente, les contraintes mécaniques changent et la bande subit des déformations. La Figure 4.5 montre des images optiques de la bande d’un calorimètre *c*-NC pour différentes températures. Le Pt a une épaisseur de 35 nm. Chaque image est tirée d’un film produit avec une caméra CCD dont la fréquence de capture (15 images par seconde) est trop faible pour déterminer avec précision la température associée. Le taux de chauffage a été réduit de façon à ce que la mesure dure quelques secondes (1 à 5 s), et l’image a été sélectionnée comme représentative de l’état du calorimètre à une température inférieure mais proche de la valeur indiquée en haut à droite de l’image. L’incertitude est estimée à ± 20 °C en (a) et (b) et à ± 50 °C en (c).

En (a), pour $T \sim 180$ °C, la bande change d’aspect dans la région expérimentale mais semble toujours plane. Aux environs de 200 °C, sa morphologie évolue drastiquement.

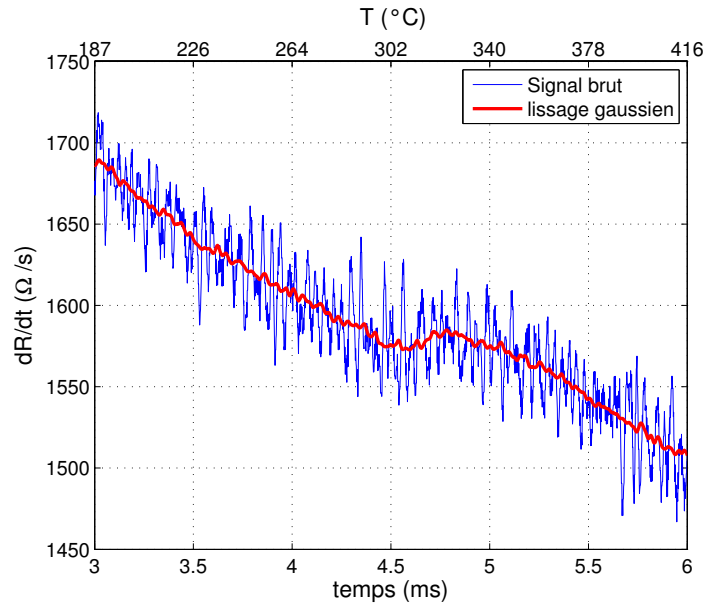


FIGURE 4.6 – Signal dR/dt de la bande de Pt d'un c -NC, tracé en fonction du temps. L'épaisseur de la bande est de 100 nm. En haut, la température correspondante au temps de recuit est indiquée.

L'image (b) prise à $T \sim 400$ °C montre des plis, vis-à-vis de la bande, réfléchissant la lumière du microscope et stressant la membrane. Pour $T \sim 550$ °C, on constate, en (c), que le stress se répand un peu plus loin sur la membrane. La comparaison de ces observations avec les courbes calorimétriques a mis en évidence que l'apparition des plis coïncide avec l'épaulement. Dans le cas présent, avec une épaisseur de 35 nm de Pt, l'épaulement se produit vers 200 °C. Pour 100 nm de Pt, l'épaulement se produit vers 300 °C. En considérant cette dernière épaisseur de Pt, nous avons tracé la dérivée dR/dt en fonction de t (voir Figure 4.6) de la résistance d'un calorimètre et nous avons constaté que le phénomène est associé à une augmentation d'environ 1 % de la résistance du Pt, ce qui est significatif. Lors de l'épaulement, alors que R vaut typiquement 54 Ω , $\Delta R = 0.35 \pm 0.10$ Ω sur un intervalle $\Delta t = 0.22 \pm 0.05$ ms.

Ces indices suggèrent un phénomène de piézorésistance où la résistance de la bande est

modifiée par un changement rapide des contraintes mécaniques. La résistance d'un matériau est directement proportionnelle à sa géométrie et donc indirectement aux contraintes intrinsèques. Elle s'écrit en fonction de la longueur L , de la section A de la bande et de la résistivité ρ du Pt comme :

$$R = \rho \cdot \frac{L}{A}. \quad (4.5)$$

Lors du chauffage, des contraintes compressives s'établissent au sein du Pt dans le sens longitudinale de la bande. Au moment du changement de morphologie, lorsque les plis apparaissent, les contraintes sont relâchées. La longueur L augmente et la section A décroît, accroissant subitement la résistance de la bande. Ceci se traduit par un épaulement dans le signal calorimétrique. En considérant $\Delta T = 280$ °C entre la température ambiante et la température d'apparition des plis on obtient un rapport $\Delta L/L = 0.25$ % pour le Pt. Rapporté à l'équation 4.5, en supposant que la section A décroît dans les mêmes proportions, on obtient $\Delta R = 0.40$ Ω , ce qui est en accord avec la valeur mesurée à partir du graphique de dR/dt .

4.3.3 Courts-circuits à travers la membrane

La présence de microperforations dans la membrane de SiN_x est l'hypothèse la plus plausible pour expliquer le comportement anormal, en apparence endothermique des calorimètres $c\text{-NC}$. Leur présence est connue depuis les années 90 et est couramment utilisée pour justifier le fait que l'étalonnage des calorimètres n'est pas possible à haute température (cf. section 3.4) [1, 56]. Dans notre cas cependant, le comportement anormal n'est observable qu'après un dépôt métallique sur le $c\text{-Si}$.

À la Figure 4.7 on trace la résistance du calorimètre *Ech C7* en fonction du temps pour la LB (courbe pleine rouge) et pour les deux premières impulsions après le dépôt de 9.3 nm de Ni (courbes en tirets bleus et tirets pointillés verts). Sachant que la formation de phase est exothermique, et que R augmente avec T , il est étonnant que la résistance lors de la 1^{re} impulsion ne dépasse jamais celle de la LB puisque le relâchement de chaleur aurait dû faire augmenter T plus rapidement. Notons que l'ajout de masse, dans les

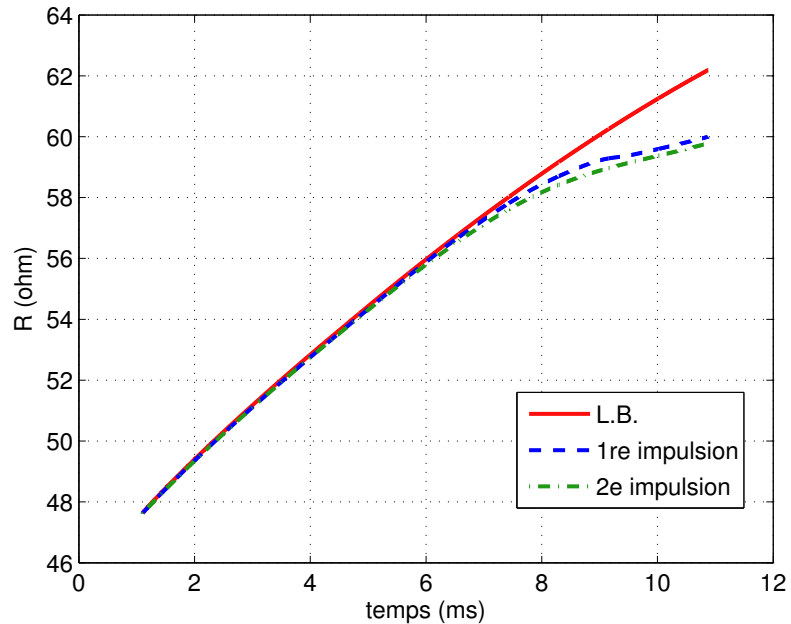


FIGURE 4.7 – Résistance du calorimètre *Ech C7* (9.3 nm Ni) mesurée en fonction du temps pendant la ligne de base (pleine rouge) et des deux premières impulsions après le dépôt (tirets bleus et tirets pointillés verts).

proportions actuelles, n'a pas d'impact significatif sur la capacité calorifique totale; les signaux sont similaires jusqu'à environ 400 °C (voir Figure 4.1 (c)). Nous supposons donc que dT/dt ne devrait pas chuter si drastiquement, et par causalité, dR/dt non plus. Il est alors suggéré que des microperforations court-circuitent la membrane isolante de SiN_x et que le courant fuit par un trajet parallèle au Pt. La résistance totale est affectée et l'étalonnage n'est plus valide.

La Figure 4.8 montre une image SEM, en vue de dessus, d'une partie de la bande chauffante de Pt(Cr) sur la membrane de SiN_x . Cette image semble accréditer la présence de microperforations. Sur la droite, en foncé, il s'agit de la membrane de SiN_x sur laquelle repose la bande de Pt(Cr), en claire sur la gauche. Bien qu'il soit difficile d'imager un matériau isolant comme le SiN_x , on distingue des taches sombres éparses. En encart, un

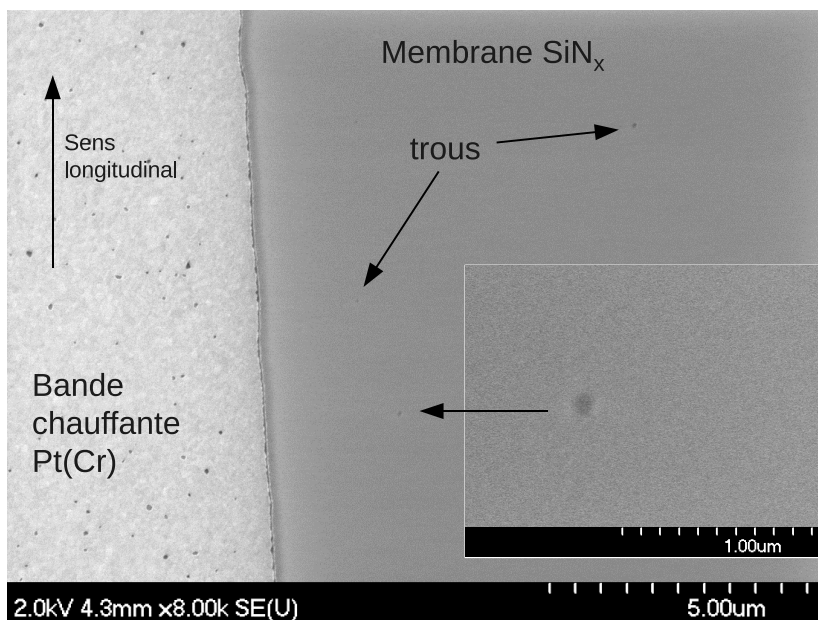


FIGURE 4.8 – Image SEM, en vue de dessus, de la bande chauffante de Pt(Cr) et de la membrane SiN_x d'un calorimètre *c*-NC. Sur la membrane figurent des taches sombres (possiblement des trous). En encart, un agrandissement d'une des taches.

agrandissement permet d'estimer le diamètre d'une de ces taches à environ 100-150 nm. Nous supposons qu'il s'agit de trous dans la membrane. Ils semblent dispersés aléatoirement sur la membrane et donnent l'impression d'être présents dès le dépôt du SiN_x .

La Figure 4.9 montre des images optiques de défauts majeurs repérés après l'étape de gravure TMAH. Il s'agit d'un cas extrême, plus rarement rencontré, mais qui semble prendre naissance via les microtrous, et qui conforte l'idée qu'il s'agisse bien de défauts dans le SiN_x . En (a), on présente un défaut. On constate qu'il y a une fissure en son centre, de toute évidence sur la membrane. Ainsi, pendant l'étape de gravure, le TMAH s'infiltré et grave le Si sous-jacent, laissant la marque des plans (111) du Si. La dimension de la fissure est ici de $3 \times 0.5 \mu\text{m}^2$. Le relâchement de la membrane de SiN_x , intrinsèquement stressée, aurait favorisé l'évolution du microtrou vers une plus large fissure. En (b), une vue d'ensemble montre une série de défauts, présents dans la membrane, et visibles sous le Pt(Cr) aussi. Leur origine est donc antérieure à l'étape de métallisation.

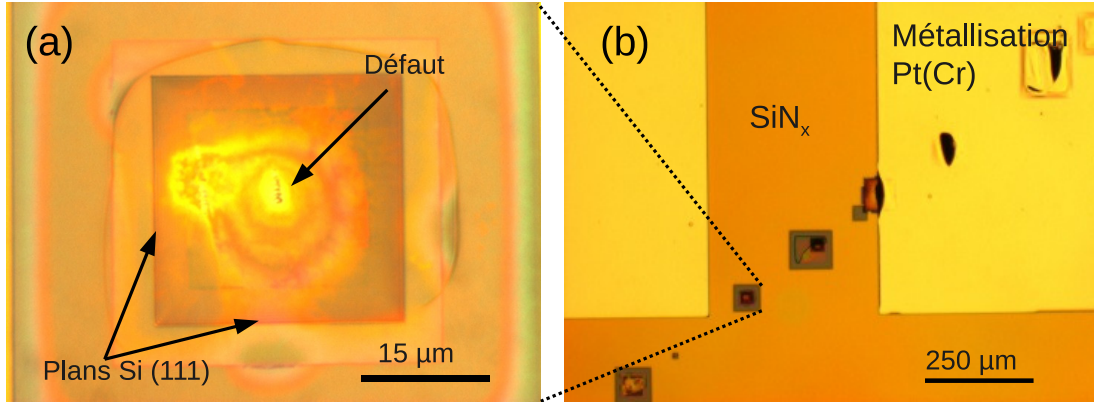


FIGURE 4.9 – En (a), agrandissement d’un défaut (fissure) de la membrane. La gravure par TMAH fait ressortir les plans (111) du Si sous-jacent. La fissure mesure approximativement $3 \times 0.5 \mu\text{m}^2$. En (b), vue d’ensemble de plusieurs défauts dans la membrane de SiN_x , présents également sous la métallisation de Pt(Cr).

4.3.4 Modélisation

Suite à la mise en évidence de défauts à travers la membrane de SiN_x , et considérant l’hypothèse de courts-circuits, nous avons développé un modèle simple dans le but de comprendre le comportement endothermique anormal. Les dimensions (aire et épaisseur) de l’échantillon C7 (9.3 nm de Ni) ont été prise comme quantités à rentrer dans le modèle. La phase finale pour cet échantillon a été caractérisée comme étant du mono-siliciure de nickel, NiSi (cf. section 5.4). Par la suite, en section 4.4, nous verrons comment utiliser ce modèle afin d’estimer l’incertitude sur la température dans le signal du flux de chaleur et afin de corriger l’axe de température.

La Figure 4.10 (a) schématise la bande effective d’un calorimètre c -NC dans le sens longitudinal. On y voit la bande de Pt(Cr), le SiN_x , la bande de c -Si entre les rainures et le dépôt de Ni. Nous avons également schématisé des microperforations dans le SiN_x et nous avons supposé qu’une partie du Pt y a diffusé pendant les premières impulsions ou pendant le recuit de stabilisation. Nous avons indiqué le passage du courant. Norma-

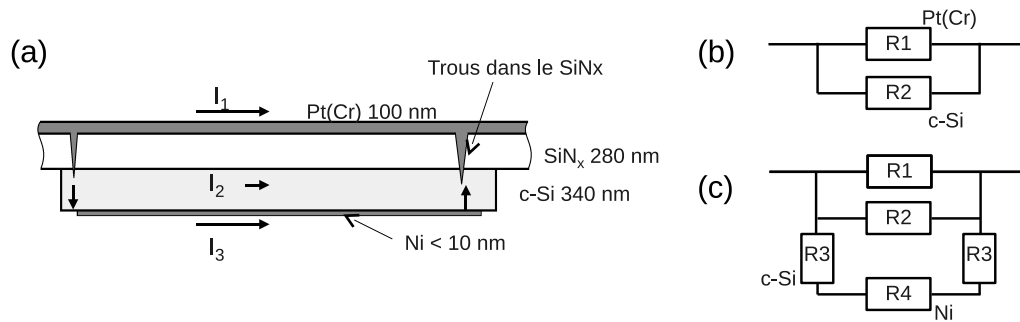


FIGURE 4.10 – (a) Schéma longitudinal de la bande d’un calorimètre *c*-NC. En cas de défauts et de microperforations dans la membrane de SiN_x , le courant est court-circuité en partie par la bande de *c*-Si et le dépôt de Ni. En (b), le schéma électrique correspondant à la situation avant dépôt du Ni. R1 représente la résistance du Pt(Cr), R2 celle du *c*-Si dans le sens longitudinal. En (c), la situation avec dépôt de Ni. Le courant est court-circuité transversalement par le *c*-Si de résistance R3 et longitudinalement par le Ni de résistance R4.

lement restreint à la bande de Pt de résistance R1, il peut, comme le montre le schéma (b), passer par les défauts et par le *c*-Si dont les porteurs intrinsèques sont activés thermiquement. Dans cette configuration, la bande de *c*-Si, qui mesure 5.5 mm de long, offre une résistance R2. Une autre configuration survient suite au dépôt métallique. Le schéma (c) montre alors que le courant passe désormais transversalement dans le *c*-Si et longitudinalement à travers le Ni de moindre résistance R4. Dans le sens transversal, les 340 nm de *c*-Si offrent une résistance R3.

Nous avons simulé ces résistances et avons tracé la résistance équivalente en fonction de la température à la Figure 4.11. La courbe du Pt(Cr) est tirée de l’étalonnage et de l’ajustement à haute température. Rappelons que cette procédure ne tient pas compte d’éventuels courts-circuits. Une relation purement linéaire de $R(T)$ est considérée pour le Ni. Le coefficient B dans l’équation 3.1 est donc négligé. Le coefficient thermique de résistance (TCR) est choisi à $6.72 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [88]. Ici, nous devons signifier que dans le cas des métaux purs, la TCR reste généralement stable ou varie peu en fonction de la tempé-

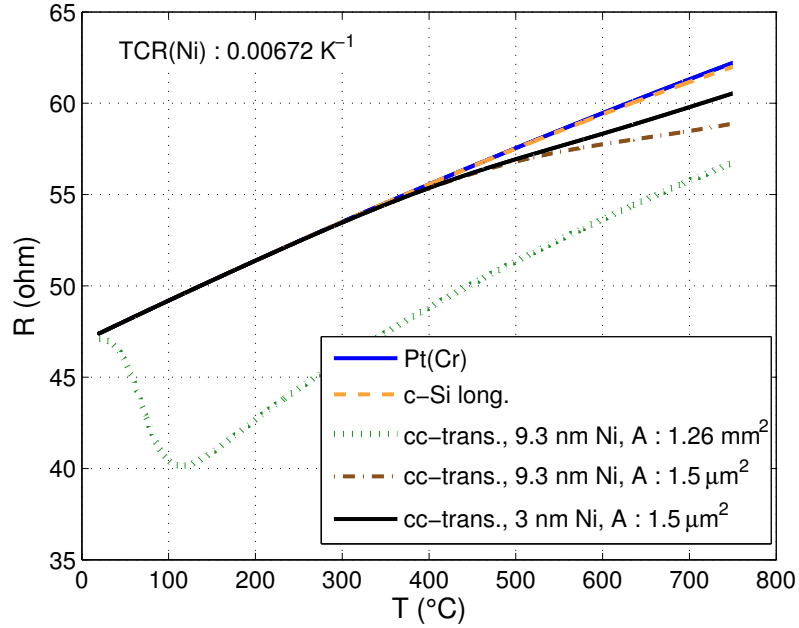


FIGURE 4.11 – Simulation de la résistance d’un calorimètre *c*-NC en fonction de la température et de la présence ou non de courts-circuits. En bleue, le Pt(Cr), de résistance R_1 sans court-circuit. En tirets oranges, le Pt(Cr) avec courts-circuits dans le *c*-Si dans le sens longitudinal et de résistance R_2 . Les autres courbes simulent le Pt(Cr) court-circuité par le *c*-Si dans le sens transversal, de résistance R_3 , et en fonction de l’épaisseur du Ni de résistance R_4 et de l’aire A des défauts.

rature. Ce n’est pas le cas du Ni dont la valeur passe de 6.72×10^{-3} à $4.22 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ entre 0 et 260 °C [88] et change drastiquement de pente à la transition de Curie ($T_c = 354 \text{ °C}$). Dans notre cas, ce changement a peu d’importance, parce qu’à 354 °C, l’interdiffusion entre le Ni et le Si a déjà commencé et il ne s’agit plus d’une couche de Ni pur mais d’un siliciure, généralement aussi bon conducteur (voir les sections 5.3 et 5.4). En revanche, la question des valeurs de TCR des siliciures de Ni demeure puisque ce sont ces composés qui sont observés à haute température. Cependant, à défaut de les connaître, c’est celle du Ni que nous prendrons. Elle nous permettra d’apprécier l’évolution de la résistance totale du

calorimètre en fonction de la température. Le Si, quant à lui, n'est que faiblement dopé au bore. Nous pouvons alors négliger l'effet des porteurs extrinsèques. Avec une concentration d'environ 10^{15} cm^{-3} , ils sont rapidement supplantés par les porteurs intrinsèques dès que la température approche 300 à 400 °C. La conductivité σ du Si dépend de la concentration n_i des porteurs intrinsèques :

$$\sigma = n_i \cdot e \cdot (\mu_e + \mu_h), \quad (4.6)$$

où e est la charge de l'électron, μ_e et μ_h sont respectivement les mobilités des électrons et des trous. Nous avons simulé n_i à l'aide de l'expression suivante [89] :

$$n_i = [N_c(T)N_p(T)]^{1/2} \cdot \exp\left(\frac{-E_g}{2k_bT}\right) (\text{cm}^{-3}), \quad (4.7)$$

N_c et N_p étant les concentrations respectives des électrons et des trous, E_g l'énergie du gap du Si. Les dépendances en température de ces paramètres sont les suivantes [90] :

$$N_c(T) = 6.2 \times 10^{15} \cdot T^{3/2} \quad \text{et} \quad N_p(T) = 3.5 \times 10^{15} \cdot T^{3/2}, \quad (4.8)$$

$$E_g = 1.17 - \frac{4.73 \times 10^{-4} \cdot T^2}{T + 636} (\text{eV}). \quad (4.9)$$

Dans cette dernière équation, le deuxième terme du membre de droite a un impact important. Son effet, amplifié par l'exponentielle dans l'équation 4.7, modifie d'un facteur 5 la résistance totale de la bande au delà de 400 °C.

En Figure 4.11, est présentée une simulation de la résistance de la bande d'un calorimètre c -NC en fonction de T et des courts-circuits. La courbe pleine bleue représente la résistance R_1 du Pt(Cr) sans court-circuit, déterminée par l'étalonnage. En tirets oranges, il s'agit de la résistance équivalente correspondant au schéma électrique de la Figure 4.10 (b). Via les courts-circuits, le courant emprunte la bande de c -Si dans le sens longitudinal, sur 5.5 mm. La résistance équivalente ne varie pas outre mesure car la résistance R_2 du Si reste grande comparée à celle du Pt(Cr), même avec l'activation des porteurs intrinsèques. En effet, la conduction doit avoir lieu sur une petite section ($0.3 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$) et sur une relativement grande longueur ($7000 \mu\text{m}$) : $R = \rho L/A$ est

grand. Cette situation est observée dans le cas d'une ligne de base sans dépôt métallique. La situation change complètement si on dépose un métal sur la bande de *c*-Si (schéma de la Figure 4.10 (c)), en l'occurrence du Ni (9.3 nm). La courbe en pointillés verts de la Figure 4.11 simule la résistance équivalente considérant des courts-circuits totalisant une section d'aire $A = 1.26 \text{ mm}^2$. Cette section équivaut approximativement à la moitié de la surface totale de la bande de Pt par où le courant peut passer dans le sens transversal. Également, dans ce sens, la résistance R3 du Si est très faible car la section est maintenant grande ($500 \text{ } \mu\text{m} \times 2520 \text{ } \mu\text{m}$) et la longueur est courte ($0.340 \text{ } \mu\text{m}$) : $R = \rho L/A$ est petit. Dès le début de l'activation des porteurs de charge, le Pt(Cr) est connecté au Ni (R4). La résistance équivalente chute très vite à basse température pour une section d'aire $A = 1.26 \text{ mm}^2$. Si on réduit le passage des courts-circuits à l'aire d'un défaut majeur ($A = 1.5 \text{ } \mu\text{m}^2$, voir Fig. 4.9), on obtient la résistance simulée par la courbe en tirets pointillés bruns. La résistance totale n'est affectée qu'à plus haute température. Si, en plus, on réduit l'épaisseur de Ni déposée (3 nm), on réduit l'impact des courts-circuits sur la résistance totale (courbe pleine noire). Expérimentalement, on observe aussi que plus la couche de Ni est fine moins le comportement endothermique anormal est visible.

La Figure 4.12 présente une comparaison de la résistance modélisée pour 20.5 nm de NiSi et tracée en fonction de la température (ligne verte) avec les résistances mesurées en fonction du temps pour la ligne de base (ligne rouge) et pour la 2^e impulsion après le dépôt (tirets bleus), donc avec du NiSi. Bien que R et T ne soient pas des paramètres indépendants dans nos expériences, étant liés par l'étalonnage, on constate que le comportement de R(T) modélisée (courbe verte) est similaire, qualitativement, au comportement de R(t) mesurée (tirets bleus). Leur croissance est relativement linéaire jusqu'à environ 400 °C puis diminue, au-dessus, s'écartant sensiblement de la ligne de base. Le mauvais ajustement des courbes en dessous de 400 °C est causé par le taux de chauffage dT/dt non constant et qui décroît tout au long de la mesure (voir Figure 4.1 (b)). Une comparaison rigoureuse entre R[T(t)] et R(t) est présentée à la section 4.5. Aussi, rappelons que pour bâtir le modèle, nous sommes partis de la supposition énoncée page 49 : que dT/dt et donc, dR/dt , ne chutent pas si drastiquement, le taux de chauffage devrait donc rester

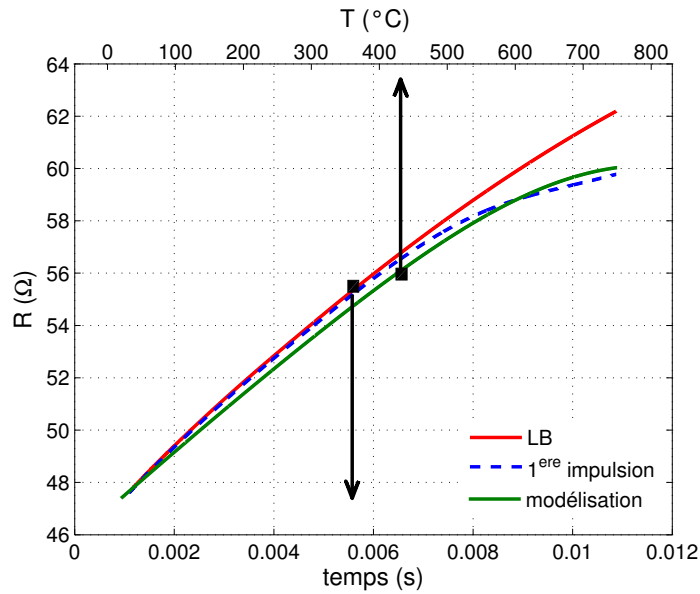


FIGURE 4.12 – Comparaison des résistances mesurées en fonction du temps lors de la 2^e impulsion (tirets bleus) et de la ligne de base (ligne rouge) avec la résistance modélisée en fonction de la température (ligne verte) pour un film de 20.5 nm de NiSi.

plus ou moins constant jusqu'à la fin de l'impulsion. En conclusion, notre modèle suggère que le phénomène endothermique anormal résulte de la présence de courts-circuits à travers la membrane de SiN_x .

4.4 Incertitude sur la température

La procédure d'étalonnage a été présentée à la section 3.4. Elle consiste à mesurer la résistance du Pt(Cr) en fonction de T puis à extrapoler les données à haute température à l'aide de l'équation de Callendar-Van Dusen. Cependant, la variation de résistance causée par la présence des courts-circuits remet en cause, a priori, avec ou sans dépôt métallique, sa validité. Dans cette section, nous allons traiter la question pour estimer les incertitudes à basse et haute températures.

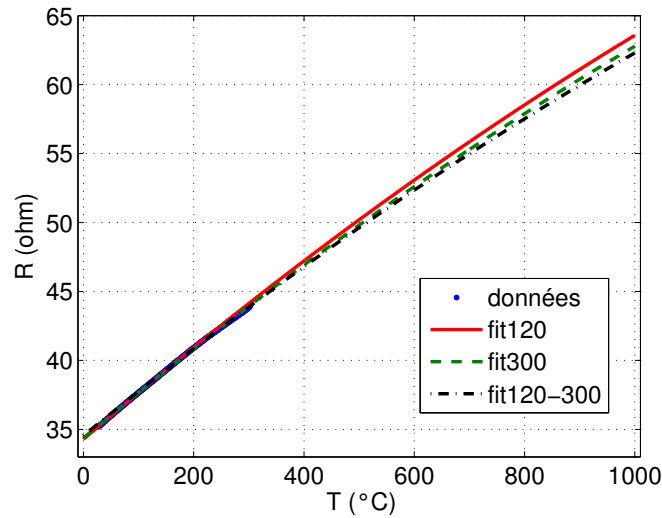


FIGURE 4.13 – Variation de l'étalonnage $R(T)$ en fonction de la méthode d'extrapolation et de l'échantillonnage pris de la température ambiante (TA) à 120 °C (fit120), de TA à 300 °C (fit300) ou de 120 à 300 °C (fit120-300).

Dans un premier temps, examinons la méthode d'ajustement pour les hautes températures. La Figure 4.13 présente la variation de $R(T)$ en fonction de l'échantillonnage prélevé pour l'extrapolation. Un agrandissement sur les données révèle que R n'est que imparfaitement représentée par la courbe de Callendar-Van Dusen. La question qui s'impose est de savoir quelle partie des données extrapole le mieux l'étalonnage. Trois échantillonnages sont effectués : de la température ambiante (TA) jusqu'à 120 °C (fit120, courbe rouge), de TA à 300 °C (fit300, tirets verts) et de 120 à 300 °C (fit120-300, tiret-pointillés noirs). De la Figure 4.13, on mesure, à $T = 800$ °C, un écart maximal de 40 °C. L'analyse des résidus des fits par rapport aux données montre que plus l'échantillon est grand plus les résidus atteignent des valeurs importantes. À basse température, le meilleur ajustement est le fit120. L'erreur sur T est de ± 1 °C, comparée à ± 3 °C pour le fit300.

Analysons ensuite l'étalonnage à haute température en mesurant le point de fusion de l'Al. La procédure consiste, en premier lieu, à recouvrir la bande de c -Si des deux calorimètres *Ech* et *Ref* par 22 ± 3 nm d'une couche isolante de SiO_2 ceci afin d'éviter toute

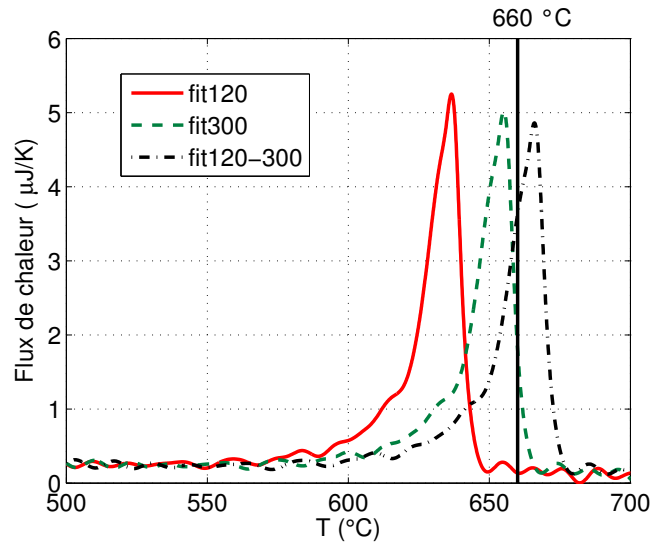


FIGURE 4.14 – Point de fusion de 60 nm d’Al en fonction de l’extrapolation considérée pour l’étalonnage. La ligne verticale à 660 °C indique le point de fusion de l’aluminium massif.

réaction d’interdiffusion Al-Si ainsi que les effets des courts-circuits. Les calorimètres sont stabilisés jusqu’à 800 °C. Les lignes de bases sont acquises puis 60±3 nm d’Al est déposé par pulvérisation sur le calorimètre *Ech*. La mesure du point de fusion est effectuée. La Figure 4.14 montre, en fonction de T, les flux de chaleur de la transition de phase tracés suivant les ajustements décrits au paragraphe précédent. La température de fusion de l’Al est indiquée à 660 °C. On suppose que l’épaisseur du film est suffisante pour se situer en dehors du régime de dépression du point de fusion [1]. On note alors que le pic associé au fit120 est situé à environ 637 °C, sous-estimant le pic réel de 23 °C. Celui du fit300 est situé à 655 °C, le sous-estimant de 5 °C. Quant au pic associé au fit120-300, il surestime le point de fusion de 6 °C à 666 °C. On constate ici que c’est le fit300 qui convient le mieux. En conséquence, en choisissant cet ajustement, l’incertitude peut être estimée inférieure à ±3 °C à basse température (< 400 °C) et à ±5 °C à 660 °C. Bien que l’incertitude augmente avec T, on peut raisonnablement l’estimer inférieure à ±10 °C à 800 °C. L’extrapolation de l’étalonnage à haute température semble bien fonctionner.

On remarque également que le pic de fusion a une largeur à mi-hauteur d'environ 15 °C, témoignant de la non-uniformité de la température sur le NC.

4.5 Correction à haute température

Les observations précédentes sur la température sont valides tant qu'il n'y a pas de dépôt métallique sur le *c*-Si. Une mesure du point de fusion de l'Al sur un calorimètre ayant fait l'objet d'une expérience avec Ni n'a malheureusement pas permis d'observer de point de fusion. Il est suspecté que la température maximale atteinte était insuffisante. Donc, afin de palier à cette incertitude sur la température, nous allons utiliser notre modèle des courts-circuits pour estimer la température et corriger le signal de flux de chaleur.

De la Figure 4.11 et du schéma 4.10 (b), on voit que la résistivité de la bande de *c*-Si est telle qu'elle ne change pas significativement la résistance totale du calorimètre tant qu'on n'y dépose pas une couche métallique, et ceci est corroboré par l'expérience. Donc, une mesure de la ligne de base nous donne, avec peu d'erreur, la résistance $R(T)$ de la bande de Pt(Cr). Pour les acquisitions faites après le dépôt, la résistance en fonction de T est altérée. Nous utilisons alors le modèle pour simuler la résistance $R(T)$ qu'on devrait trouver en fonction des courts-circuits. En comparant $R(T)$ simulée avec R mesurée, on peut ensuite déterminer la température réelle de l'*Ech*.

Cependant, la comparaison n'est pas directe. Nous devons tenir compte de trois paramètres ajustables : la résistivité de la couche métallique (Ni ou siliciures de Ni), le coefficient thermique de résistance (TCR) et A , l'aire totale des défauts associés aux courts-circuits. Dans le cas de l'échantillon C7, utilisé pour la simulation, nous pouvons restreindre certains paramètres. D'abord, nous verrons à la section 5.4 que la phase formée suite à la 1^{re} impulsion est du NiSi, on peut alors utiliser la résistivité du NiSi qui est connue [7]. Ensuite, comme la réaction n'évolue plus lors de la 2^e impulsion, on peut contraindre les deux paramètres restants, la TCR et l'aire A des défauts, en ajustant à l'aide de la méthode des moindres carrés, R simulée à R mesurée. Alors, de retour sur la 1^{re} impulsion, nous supposons que la résistance ainsi que la TCR varient peu pendant les

changements de phases à haute température. Comme l'aire des défaut ne doit pas changer d'une impulsion à l'autre, on peut simuler $R(T)$ pour les bonnes conditions expérimentales. La Figure 4.15 (a) montre l'évolution de $R(T)$ en fonction de la composition de la couche métallique, initialement composée de 9.3 nm de Ni. L'aire A vaut $0.36 \mu\text{m}^2$. Elle correspond à environ une vingtaine de défauts de 150 nm de diamètre, tels qu'observés à la Figure 4.8. La résistance est tirée de la résistivité ainsi que du rapport d'épaisseur Ni/siliciure formé est tiré de la référence [7], à la page 101 de l'ouvrage. On constate alors que le changement de phase tout au long de la réaction n'a qu'un impact minime et que les résistances restent assez proches.

En outre, le modèle simule la résistance en fonction de T , alors que la mesure de R est faite en fonction du temps t . Pour comparer $R(T)$ simulée avec $R(t)$ mesurée, nous devons réexprimer $R(T)$ simulée en fonction du temps. On utilise alors la supposition déjà mentionnée page 49 : que dT/dt et donc, dR/dt , ne chute pas si drastiquement au cours du chauffage. Dans le cas de la 2^e impulsion, on considère que le taux de chauffage évolue parallèlement à celui de la ligne de base (en tirets rouges à la Figure 4.1 (b)). On peut ainsi déterminer la température en fonction du temps et ensuite $R(t)$ simulée. La Figure 4.15 (b) montre la comparaison de $R(t)$ simulée (ligne noire) avec $R(t)$ mesurée pour la 2^e impulsion de l'échantillon C7. Cette fois-ci, contrairement à la Figure 4.12, l'ajustement entre les résistances, à basse température, est bon, car nous avons considéré la décroissance du taux de chauffage dT/dt .

Enfin, la Figure 4.16 présente le flux de chaleur en fonction de la température avec ou sans correction par le modèle, pour l'expérience C7 de 9.3 nm de Ni sur *c*-Si. On constate que les corrections déplacent le signal vers les hautes températures. La limite inférieure et la limite supérieure représentent l'incertitude sur la correction causée par l'incertitude sur A , l'aire couverte par l'ensemble des défauts. La limite inférieure – déterminée pour une aire plus faible – semble pourtant la plus représentative. En effet, la limite supérieure implique, d'après notre modèle, que le calorimètre refroidisse en fin de 1^{re} impulsion, ce qui n'a pas de sens puisqu'aucune réaction (exothermique ou endothermique) n'est plus mesurée en fin d'impulsion. En outre, la comparaison des mesures d'enthalpies suggère

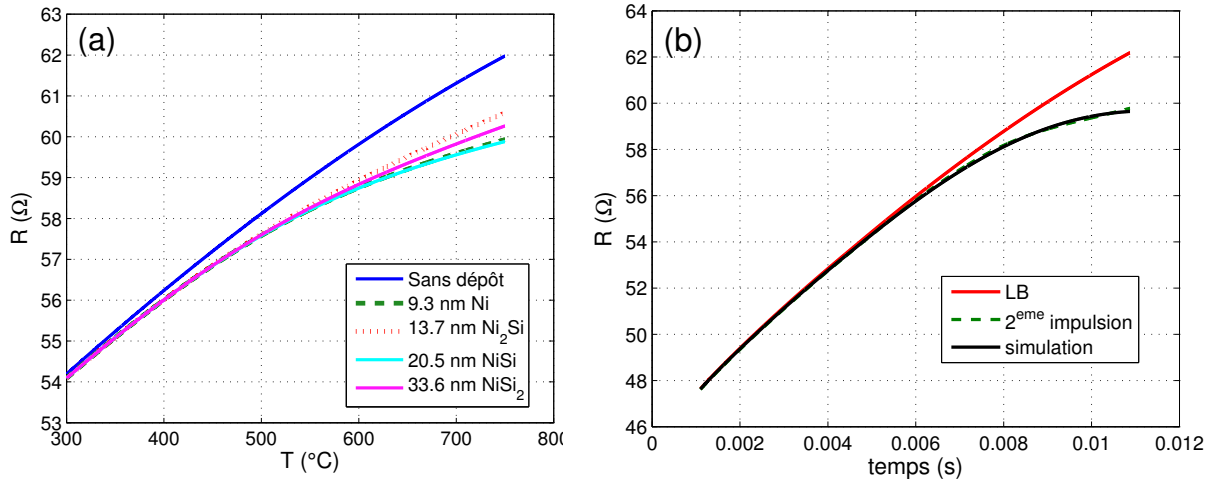


FIGURE 4.15 – En (a), simulation de R en fonction de T et de la composition de la couche métallique sur la surface du c -Si. En (b), comparaison en fonction du temps de R simulée (ligne noire) et de R pour la 2^e impulsion (tirets verts).

qu'avec ou sans correction les analyses sont similaires. Pour le pic exothermique, on obtient $-227.6 \mu\text{J}$ sans correction, -224.3 avec la limite inférieure et $-223.0 \mu\text{J}$ avec la limite supérieure. Pour le signal endothermique : 51.7 , 54.4 et $50.8 \mu\text{J}$ respectivement. L'incertitude est d'environ 3 % pour le signal exothermique et d'environ 5 % pour le signal endothermique. L'influence des courts-circuits diminuant avec l'épaisseur de Ni (voir Figure 4.11), on supposera que la mesure de température est d'autant plus fiable que l'épaisseur est fine.

4.6 Transitions de phase associées au Ni

Précédemment, nous avons écarté l'hypothèse d'une transition de phase impliquant l'oxyde de chrome(III) ou les alliages Pt_xSi_y pour expliquer l'épaule ou le signal endothermique anormal (voir section 4.3.1). Dans cette section, nous allons écarter d'autres transitions, cette fois-ci impliquant le Ni.

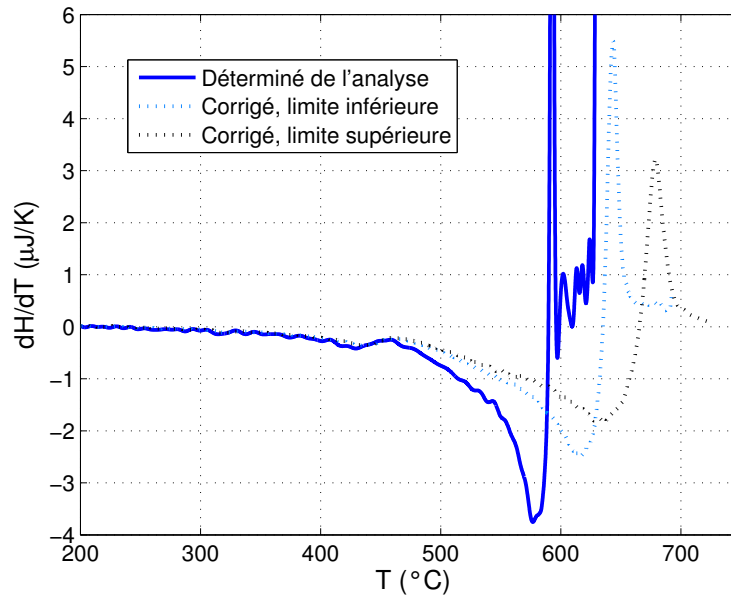


FIGURE 4.16 – Flux de chaleur en fonction de T avec et sans correction, pour la réaction de 9.3 nm de Ni sur c -Si.

À la section 4.3 nous avons mentionné que l'enthalpie du signal endothermique anormal était trop grande pour correspondre à la fusion du Ni ou d'un siliciure de Ni. En effet, en intégrant le signal entre la ligne rouge et la ligne en tirets pointillés verts sur la Figure 4.2, on obtient une enthalpie d'environ $800 \pm 50 \mu\text{J}$. Or d'après la quantité de Ni déposée (9.3 nm sur 1.27 mm^2 , voir tableau 3.1), et considérant les enthalpies de fusion ΔH_m des composés Ni-Si (voir tableau 5.1), l'énergie absorbée la plus élevée serait, pour le NiSi_2 , de l'ordre de $200 \mu\text{J}$, soit bien en dessous de la valeur intégrée à partir du graphique. En outre, nous avons montré que l'incertitude sur la température est inférieure à $\pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ entre 600 et 800 $^\circ\text{C}$ (voir la section 4.4), elle ne peut donc pas expliquer la largeur du signal observé, loin de caractériser un processus de fusion qui est isotherme.

Nous avons aussi considéré les transitions magnétiques associées au Ni. Elles peuvent impliquer le Ni pur, ferromagnétique, avec un point de Curie à $T_c < 354 \text{ }^\circ\text{C}$, ou encore le NiO, antiferromagnétique, avec un point de Néel à $T_c < 252 \text{ }^\circ\text{C}$. Dans ce dernier cas, on

considère que l'oxygène est introduit pendant le dépôt (voir section 5.2). Ces deux transitions ne peuvent clairement pas expliquer l'épaulement, puisqu'il est déjà présent avant le dépôt de Ni. Concernant le signal endothermique, à son maximum, la température se situe entre 500 et 600 °C, soit largement plus haut que les T_c des transitions magnétiques. De plus, la quantité de Ni déposée (9.3 nm sur 1.27 mm², voir tableau 3.1), induit une C_p de l'ordre de 50 nJ/K, très en dessous de l'intensité du signal (voir la Figure 4.2). Vu que la C_p engendrée par la transition magnétique est de l'ordre de grandeur de celle du Ni sans transition [76], elle ne peut clairement pas être à l'origine du signal endothermique observé. Le même raisonnement se tient pour le NiO, dont le volume, s'il s'est formé, ne représente qu'une fraction (5-10 %) du volume de Ni.

En conclusion, nous venons de montrer que la fusion du Ni ou des siliciures de Ni, ainsi que les transitions magnétiques associées au Ni, sont à exclure des phénomènes à l'origine de l'épaulement ou du signal endothermique anormal.

4.7 Pertes thermiques

Nous avons également examiné le comportement des pertes thermiques du calorimètre *c*-NC vis-à-vis de la mesure, afin de vérifier que le signal renvoyé par le calorimètre corresponde bien au signal attendu.

La Figure 4.17 présente une comparaison entre la capacité calorifique d'un calorimètre *c*-NC (celui de l'expérience C7), mesurée avant le dépôt de Ni pendant la ligne de base (ligne rouge), et la simulation de la capacité avec les pertes thermiques (tirets pointillés gris) et sans perte thermique (tirets noirs). La capacité mesurée (ligne rouge) augmente rapidement en dessous de 100 °C lors du régime transitoire après la commutation. Vers 320 °C, on remarque l'épaulement caractéristique qui est intrinsèque au calorimètre. On distingue aussi deux comportements dans la variation de la capacité en fonction de T. En dessous de 350 °C, elle augmente asymptotiquement tandis qu'au dessus, elle augmente de façon exponentielle. La capacité simulée sans perte thermique (tirets noirs) est calculée en considérant la structure suivante Pt(100 nm)/SiN(280 nm)/Si(340 nm) limitée en dimen-

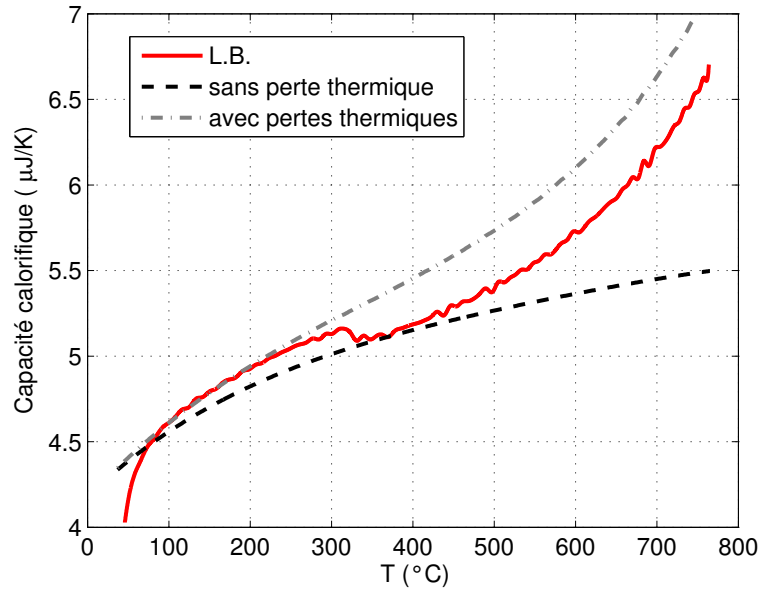


FIGURE 4.17 – Capacité calorifique en fonction de la température d’un calorimètre *c*-NC (exp. C7) avant le dépôt (ligne de base en rouge) et simulations de la capacité, sans perte thermique (tirets noirs) ou avec pertes thermiques (tirets pointillés gris).

sions à la région expérimentale (voir le schéma du *c*-NC en section 3.3). Les coefficients paramétriques des capacités calorifiques des différents matériaux sont exposés au tableau A.1 en annexe. La capacité totale est simplement la somme de toutes ces capacités. En premier lieu, on vérifie que l’amplitude de la simulation (tirets noirs) est proche de la capacité réellement mesurée, une légère différence étant attribuable aux incertitudes sur les masses déposées. Ensuite, on voit que l’allure de la simulation suit celle de la capacité mesurée, à basse température. Nous devons alors simuler la capacité avec les pertes thermiques pour reproduire le comportement observé sur tout l’intervalle de température. Les pertes thermiques proviennent de la dissipation par conduction (proportionnelles à $T - T_0$) et par radiation (proportionnelles à $T^4 - T_0^4$). Ici, ces pertes ne sont pas simulées, elles sont calculées à partir de l’ajustement *Corr3* mentionné à la section 4.2 et associé au calorimètre *Ech* de l’expérience C7 en particulier. Ajoutées à la capacité simulée, le

comportement global du signal est ainsi bien reproduit.

En nous appuyant sur la comparaison de la mesure de capacité calorifique sans dépôt métallique avec la simulation, nous concluons que le calorimètre renvoie bien le signal attendu, à l'exception de l'épaulement à 300 °C.

4.8 Conclusions

Nous avons analysé le comportement des calorimètres *c*-NC à haute température et nous avons exposé les problèmes qui surgissent lorsqu'une couche métallique est déposée sur la bande de *c*-Si. Deux aspects particuliers ont attiré notre attention : un épaulement à basse température (200-300 °C) et un comportement endothermique anormal à haute température. Incidemment, nous avons cherché à dissocier les signaux provenant du dispositif et de la réaction de formation de phase. Nos conclusions sont les suivantes :

- **l'épaulement à basse température est associé à la relaxation de contraintes mécaniques à l'endroit de la bande de Pt.** La température à laquelle se produit le changement de morphologie de la bande dépend de l'épaisseur de Pt ;
- **le comportement endothermique anormal des calorimètres *c*-NC est causé par la présence de courts-circuits à travers la membrane de SiN_x .** Ce phénomène n'est visible qu'à la suite d'un dépôt métallique. L'effet est négligeable en dessous de 400 °C et il est proportionnel à l'épaisseur du dépôt au-dessus ;
- l'incertitude en température des *c*-NC augmente avec la température. Sans dépôt métallique, elle est estimée à ± 3 °C en dessous de 400 °C et à ± 10 °C proche de 800 °C. Avec dépôt métallique, l'incertitude n'est pas bien déterminée, mais nous avons estimé une erreur de -50 ± 12 °C sur la température réelle pour une échantillon avec 9.3 nm de Ni.

À la lumière de ces résultats il est intéressant de commenter les expériences produites à haute température par Anahory *et coll.* [1] et Molina-Ruiz *et coll.* [57]. Anahory utilise

un calorimètre *c*-NC et son expérience consiste à étudier la relaxation des défauts dans *c*-Si suite à l'endommagement de la bande *c*-Si par implantation. Il n'y a pas de dépôt métallique et la résistance globale reste inchangée. L'expérience n'est donc pas influencée par les courts-circuits.

Molina-Ruiz étudie la formation de phase du système Pd/*c*-Si à l'aide de calorimètres *c*-NC. Un dépôt métallique de Pd est effectué. La phase étudiée, le Pd₂Si, se forme à relativement basse température, dans l'intervalle 230-500 °C pour les plus bas taux de chauffage. À ces températures, comme on l'a vu, l'effet des courts-circuits est négligeable. Par contre, à plus haut taux de chauffage, la réaction est retardée et se termine vers 580 °C (voir [57] pour plus de détails). L'effet des courts-circuits n'est plus négligeable, et ceci explique probablement la forme élargie du pic observé par Molina-Ruiz.

Une analyse post-expérimentale des trous dans le nitrure est nécessaire. Il reste à caractériser pleinement ces défauts et à mettre en évidence la présence de conducteurs métalliques. L'explication formelle sur la formation de ces défauts permettrait de résoudre efficacement le problème et d'apporter les bonnes améliorations à la procédure de fabrication. Cependant, les ressources pour ce projet étant déjà très sollicitées, nous n'avons pas pu examiner d'autres méthodes de fabrication permettant de résoudre le problème.

Chapitre 5

Formation de siliciures de nickel à ultra-haut taux de chauffage

5.1 Introduction

Dans ce chapitre nous nous intéressons à la genèse des siliciures de nickel, formés à ultra-haut taux de chauffage (10^5 K/s). Les réactions sur *a*-Si et sur *c*-Si sont étudiées. Deux techniques de dépôt, l'évaporation e-beam et la pulvérisation magnétron sont employées. L'intérêt actuel sur la formation de phase portant sur les couches extrêmement minces, les épaisseurs sondées vont d'une dizaine de nanomètres à quelque 0.3 nm pour la plus fine.

En premier lieu, nous analyserons les dépôts afin d'identifier les conditions initiales. Ensuite, nous décrirons les mesures de flux de chaleur obtenues par nanocalorimétrie et discuterons des enthalpies de formation. Nous caractériserons les phases obtenues des réactions. Nous poursuivrons avec la discussion qui sera scindée en trois sections principales : l'interprétation des mesures de nanocalorimétrie avec présence de courts-circuits, l'effet des conditions expérimentales sur les formations de phase observées et l'analyse des séquences de formation de phase en fonction d'ultra-haut taux de chauffage.

5.2 Dépôt

Dans cette section, nous analysons les dépôts métalliques produits par pulvérisation magnétron et par évaporation e-beam. Deux aspects nous intéressent particulièrement : le taux d'impuretés dans la couche et la morphologie de l'interface Ni/Si, ces deux aspects ayant un impact considérable sur la cinétique de formation.

5.2.1 ERD sur échantillon de contrôle

La Figure 5.1 présente la concentration atomique des composants en fonction de la profondeur, de deux échantillons de contrôle exposés aux mêmes conditions expérimentales que les séries **M** et **C**. Environ 50 nm de Ni sont déposés par pulvérisation magnétron (figures de gauche) et par évaporation e-beam (figures de droite). Les mesures sont faites par ERD-TOF avec des ions d'Ag de 50 MeV. En haut nous avons les graphiques complets du spectre de concentration et en bas des agrandissements pour les faibles concentrations. La surface de l'échantillon est située approximativement à l'origine de l'axe des abscisses. Pour les deux méthodes de dépôt, on constate la présence de la couche de Ni (ligne étoilée) sur le substrat de Si (ligne et carrés noirs), et la présence d'oxygène (triangles rouges) et de carbone (points noirs) y est détectée. Uniquement dans le cas de la pulvérisation magnétron, on trouve de l'azote (losanges verts).

Afin d'estimer au mieux le taux d'impuretés lors du dépôt de Ni, la couche a été choisie suffisamment épaisse pour former un plateau dans le signal. À la surface, les concentrations varient sensiblement dû à l'exposition à l'atmosphère, et à l'interface, c'est la résolution en profondeur qui rend difficile l'estimation. La résolution est de 5 à 6 nm ($5-5.5 \times 10^{16}$ at/cm² rapporté au signal du Ni) en surface et se dégrade à environ 10-15 nm ($9.5-13.5 \times 10^{16}$ at/cm²) vers l'interface. En revanche, l'effet des interfaces est nul au niveau du plateau. Ainsi, la concentration d'oxygène est évaluée, en moyenne, à 2 % sur les deux échantillons. Dans le cas de l'évaporation, le taux diminue en se rapprochant de l'interface tandis qu'il augmente légèrement, vers 3 % dans le cas de la pulvérisation magnétron. La

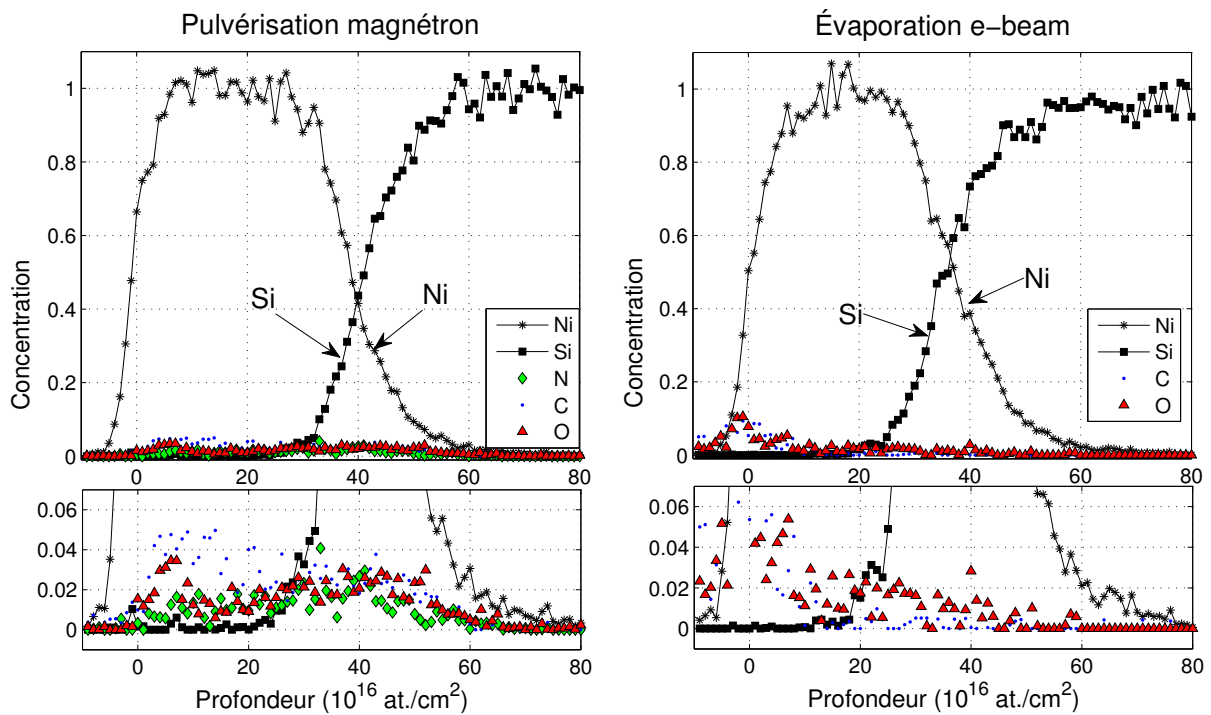


FIGURE 5.1 – Concentration atomique en fonction de la profondeur, pour des dépôts d'environ 50 nm de Ni sur des échantillons de contrôles Si(100), par pulvérisation magnétron à gauche et par évaporation e-beam à droite. Les mesures sont produites par ERD-TOF à l'aide d'un faisceau d'Ag de 50 MeV. Les graphiques du bas sont des agrandissements aux faibles concentrations.

différence est nettement plus marquée en ce qui concerne les taux de carbone et d'azote. Par évaporation, le taux de carbone est minimal et semble ne venir que de la contamination après dépôt. La concentration d'azote, elle, est suffisamment faible pour ne pas être décelée. Par pulvérisation, le taux de carbone augmente avec le temps de dépôt, suggérant une contamination du système. Le profil du taux d'azote ressemble à celui de l'oxygène, diminuant lentement au cours du dépôt. Ceci est significatif d'une contamination extérieure au moment du chargement de l'échantillon. En additionnant l'oxygène, le carbone et l'azote, on obtient en moyenne 6-8 % d'impuretés dans le cas de la pulvérisation et 2 % dans le cas de l'évaporation, soit 3-4 fois moins.

À l'interface, les profils de Ni et de Si suggèrent un mélange, la résolution en profondeur étant estimée à $10\text{-}15 \times 10^{16}$ at/cm². La simulation du spectre de Ni à l'aide du logiciel SIMNRA [70] nous guide vers la même conclusion. De la rugosité, non différenciable de l'interdiffusion dans SIMNRA, est introduite dans la simulation. Cependant, les images en haute résolution des couches de Ni montrent que celles-ci sont homogènes en épaisseur (voir la section 5.2.3). Il s'agit donc d'interdiffusion, qui s'étend sur une épaisseur d'environ 13 nm.

5.2.2 RBS sur échantillon de contrôle

La Figure 5.2 montre les spectres de rétrodiffusion Rutherford (RBS) produits à l'aide d'un faisceau d'He⁺ de 2 MeV sur des échantillons de contrôle. Comme on le voit sur le schéma en 5.2 (a), le faisceau est incident à 7° par rapport à la normale de l'échantillon et le détecteur est placé à 10°. Sur les images de gauche, les dépôts ont été obtenus par pulvérisation tandis qu'à droite ils ont été obtenus par évaporation. L'analyse a été faite à l'aide de simulations SIMNRA [70].

Les graphiques (a), (b) et (c) présentent les dépôts sur *c*-Si. Après analyse, les épaisseurs de Ni vont de 0.3 à 28.0 nm. L'ajustement des simulations s'est fait en ajoutant des impuretés dans la couche et en considérant une rugosité, selon SIMNRA, à l'interface Ni/Si. L'ajustement suggère la présence de 1.5 à 2 % d'impuretés dans les dépôts par évaporation et de 4 à 8 % dans les dépôts par pulvérisation, en accord avec l'analyse ERD-TOF. Avec les paramètres de mesure mentionnés plus haut nous ne pouvons pas identifier la nature des impuretés. Cependant, d'autres mesures faites à énergie plus élevée (non montrées) ont permis de révéler, grâce aux collisions nucléaires, la présence d'oxygène. Concernant la rugosité, comme nous l'avons déjà mentionné à la section 3.8.1, le logiciel SIMNRA ne simule qu'une distribution en épaisseur de la couche, il ne fait pas la différence entre la rugosité et l'interdiffusion. Or, comme on le verra plus loin par TEM (voir section 5.2.3), les couches déposées ont une épaisseur homogène, sans rugosité significative. De ce fait, nous devons interpréter la rugosité SIMNRA comme un mélange des éléments à l'interface. Elle est paramétrée par la largeur à mi-hauteur (LMH) de la

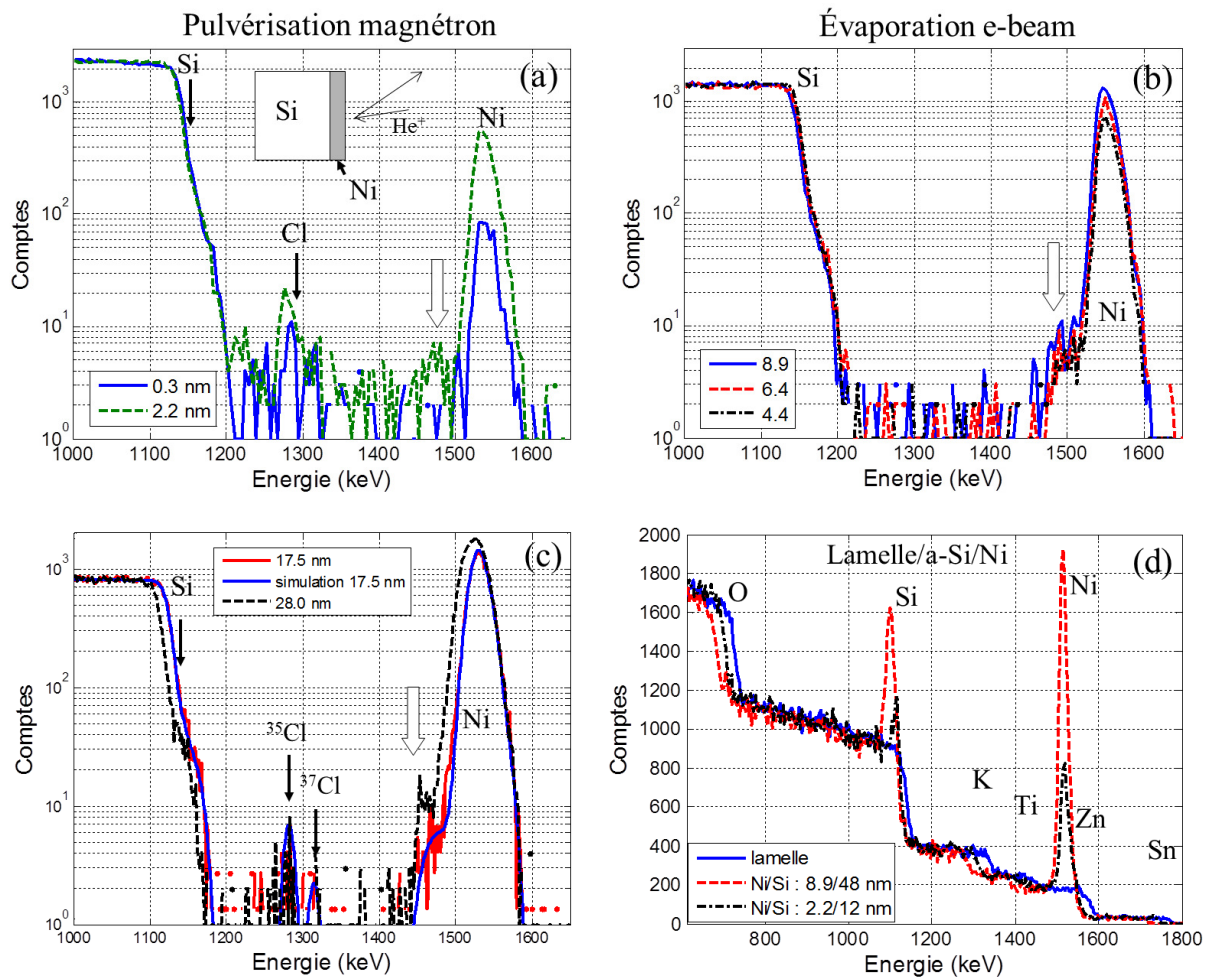


FIGURE 5.2 – Profils de composition des échantillons de contrôle obtenus par rétrodiffusion Rutherford. En (a) et (c), les dépôts sont obtenus par pulvérisation, en (b) et (d) par évaporation e-beam. Le substrat est du Si(100) pour (a), (b) et (c) et du SiO₂ (lamelle de verre + additifs métalliques) en (d).

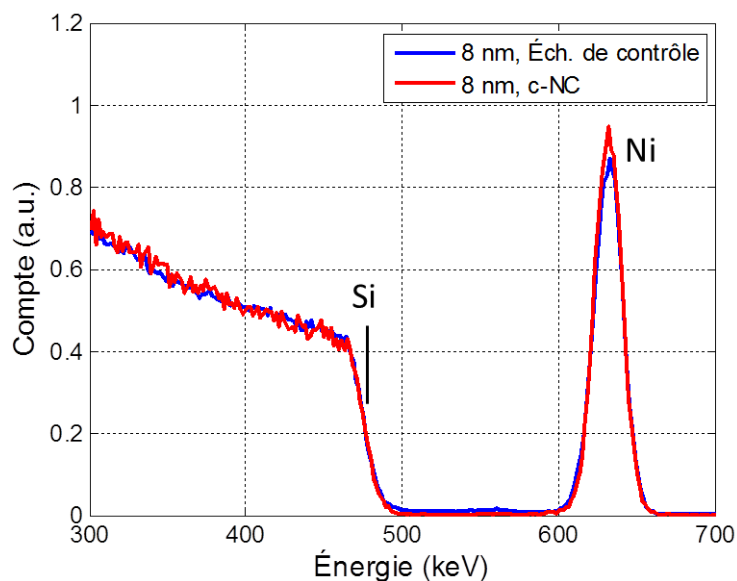


FIGURE 5.3 – Rétrodiffusion Rutherford de 8 nm de Ni tels que déposés par pulvérisation sur un échantillon de contrôle et sur un *c*-NC.

distribution en épaisseur de la couche. On constate alors que plus la couche de Ni est mince plus la LMH est importante par rapport à l'épaisseur de la couche. Elle vaut 12 nm pour une couche de 28 nm, 7-9 nm pour une couche de 9 nm et la totalité de l'épaisseur, voire plus, pour une couche de 6 nm ou moins. Ceci suggère que les couches les plus fines sont totalement mélangées dès le dépôt. Pour les simulations des couches de 0.3 et 2.2 nm, le mélange n'est pas déterminable car on atteint la limite de résolution en profondeur.

Lorsqu'on trace le nombre de comptes sur une échelle logarithmique, deux autres caractéristiques sont visibles. En premier lieu, on observe une augmentation du nombre de comptes vers 1300 keV pour les dépôts obtenus par pulvérisation (figures (a) et (c)) mais pas pour les dépôts par évaporation e-beam. On suppose d'abord la présence d'argon, puisqu'il peut provenir de la pulvérisation. Cependant, pour que la simulation s'ajuste au spectre, il faudrait qu'il soit enfoui entre 40 et 100 nm dans le *c*-Si, ce qui semble improbable. De plus, l'Ar n'est pas détecté par ERD-TOF (voir Figure 5.1 à gauche). La présence de Cl en surface est une autre possibilité. En simulant une fine couche de

surface d'environ 0.4 nm, les isotopes ^{35}Cl et ^{37}Cl forment alors deux pics qui s'ajustent très bien au spectre entre les énergies 1250 et 1350 keV (voir la simulation 17.5 nm à la Figure 5.2 (c)). Nous devons conclure que seuls les échantillons par pulvérisation ont été contaminés, probablement lors des manipulations *ex situ*. Ensuite, la deuxième caractéristique mentionnée est un léger épaulement accolé au pic de Ni, du côté des faibles énergies, désigné par une flèche blanche sur les figures (a) et (c). Nous avons fait des mesures RBS à différentes énergies (He^+ à 800, 1500 et 2000 keV) afin d'identifier la nature de l'élément impliqué. Ces mesures suggèrent d'une part la présence de Ni et d'autre part qu'il diffuse en faible quantité dans le *c*-Si, à des profondeurs allant jusqu'à 180 nm. Cet épaulement doit être différencié des phénomènes de dispersion en énergie ou de collisions multiples, la simulation de ces derniers reproduisant très mal le spectre mesuré. La seule façon d'ajuster convenablement la simulation est d'ajouter de 0.1 à 0.3 % de Ni dans le Si, et souvent de laisser une région vierge sous le dépôt de Ni. Ce phénomène est présent, indépendamment de la technique de dépôt et du substrat (échantillon de contrôle ou *c*-NC). Son origine n'est pas claire. Cependant, nous savons que la solubilité du Ni est quasiment nulle dans le Si intrinsèque à température ambiante [91], sa diffusion ne peut se produire que si elle est facilitée, par exemple, par la présence de défauts.

Concernant les échantillons de la série **A** en Figure 5.2 (d), les pics associés au Ni et au Si amorphe se distinguent bien du substrat. Ce dernier est une lamelle de verre dont la composition a été déterminée comme étant du SiO_2 avec 3 % de K, 1.5 % de Zn, 1 % de Ti et 0.1 % de Sn. Pour 8.9 et 4.2 nm, la LMH est environ deux fois plus grande que l'épaisseur déposée, laissant supposer un mélange important. Il faut néanmoins rester prudent vu l'épaisseur des couches et le manque d'estimation sur la rugosité des lamelles. Quant au taux d'impureté, il n'est pas estimé pour ces échantillons. En outre, notons que les dépôts de Si et Ni sont réalisés l'un après l'autre, *in situ*, pour des vides de 5×10^{-8} Torr. En conséquence, la contamination devrait être largement inférieure à celle des séries **C** et **M**.

Tout au long de ce projet, les échantillons de contrôle ont servi à caractériser les dépôts de Ni. Cependant, afin de nous assurer de la conformité des dépôts entre échantillons de

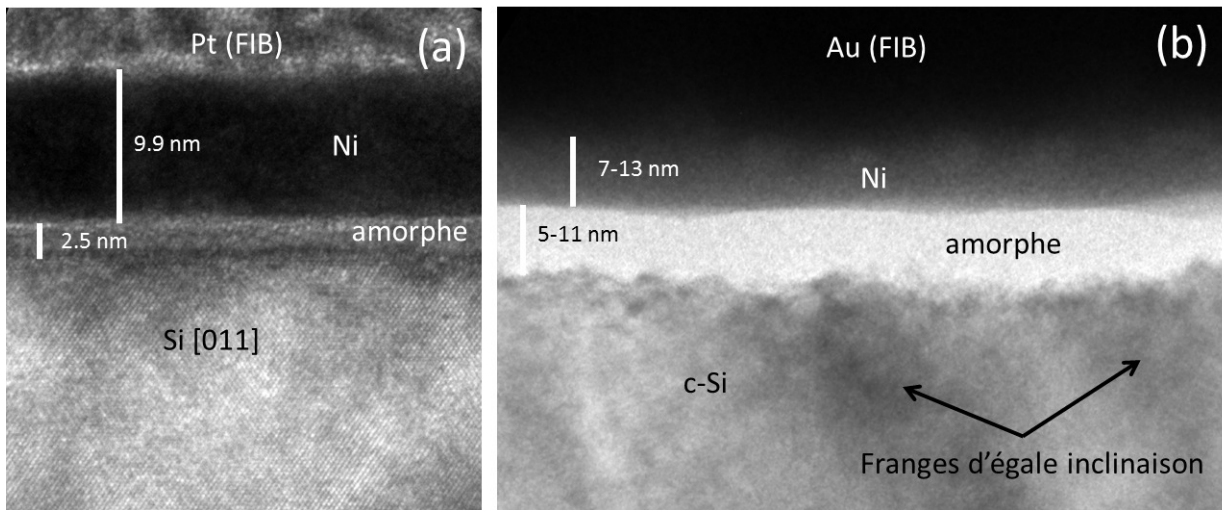


FIGURE 5.4 – Images X-TEM en champ clair, haute résolution, des dépôts de 10 nm de Ni sur calorimètres *c*-NC. En (a) par pulvérisation magnétron, 0.4 \AA/s , et en (b) par évaporation e-beam, 0.8 \AA/s , les deux à température ambiante.

contrôle et calorimètres, nous avons procédé à une mesure RBS directement sur un calorimètre non recuit. Le dépôt est nominale de 8 nm et a été produit simultanément sur les deux supports. La Figure 5.3 compare les mesures. Pour celle sur *c*-NC, une fente en laiton bloque partiellement le faisceau d'ion et n'expose que la région du dépôt sur la bande *c*-Si (voir la section 3.8.1 page 33). Le faisceau arrive à incidence rasante (65° de la normale à la surface) et l'angle de rétrodiffusion est de 140° . L'énergie des ions He^+ est de 817 keV. On constate quelques différences. Le pic de Ni sur le *c*-NC est un peu plus élevé et étroit que celui de l'échantillon de contrôle. Après analyse, on trouve des épaisseurs similaires sur *c*-NC et échantillon de contrôle, soit 8.1 et 7.7 nm. Le mélange des composants paraît également plus important pour l'échantillon de contrôle.

5.2.3 TEM sur *c*-NC

Des images TEM en section transversale ont été prises de l'interface des calorimètres *c*-NC sur lesquels une couche de Ni a été déposée par pulvérisation magnétron (voir la

Figure 5.4 (a)), et par évaporation e-beam (voir la Figure 5.4 (b)). La préparation FIB s'est faite à l'aide de Pt déposé par faisceau d'électrons en (a) et par pulvérisation d' Au en (b). Il résulte que l'interface Pt/Ni en (a) est assez franche, tandis qu'en (b), à cause de l'énergie des atomes d' Au, un mixage d'interface Au/Ni semble avoir eu lieu. De plus, la couche d' Au est plus dense par pulvérisation. Ces deux raisons font qu'il est plus difficile de distinguer la démarcation Au/Ni en (b).

Les épaisseurs de Ni des deux échantillons semblent similaires, environ 10 nm. Cependant aucune cristallinité du Ni n'est décelable. Les tentatives de diffraction électroniques localisées sur ces couches n'ont rien révélé. Aussi, les couches sont homogènes en intensité, ce qui suggère l'absence de gros grains qui diffracteraient de façon inhomogène.

Les substrats de Si, faisant parties intégrantes des nanocalorimètres, sont bien cristallins, comme le révèlent les plans (111) sur l'image (a) et les franges d'égale inclinaison sur l'image (b). En revanche, à l'interface Ni/Si, on constate la présence d'une zone amorphe, ou sévèrement endommagée, d'environ 2.5 nm dans le cas de la pulvérisation et de 5-11 nm pour le dépôt par évaporation. Bien qu'on s'attende à voir un mélange à l'interface Ni/Si, entre 2 et 5.7 nm [33, 34, 92], celui-ci devrait être minimale dans le cas de l'évaporation et plus important dans le cas de la pulvérisation. Étrangement, nous avons l'inverse. Notons que sur les calorimètres vierges de tout dépôt, on observe par diffraction d'électrons la surface cristalline [1].

Mentionnons également que dans le cas de la pulvérisation, à grossissement moins élevé, on observe clairement une limite, située à 15-20 nm sous le dépôt, sur laquelle s'arrête les franges d'égale inclinaison. Ceci suggère que la région de Si visible en (a) n'est pas parfaitement cristalline, qu'elle subit du stress et qu'elle comporte probablement de nombreux défauts.

5.2.4 Uniformité du dépôt

L'image optique présentée à la Figure 3.3 (a) réfère à la réaction de 9.3 nm de Ni déposé par évaporation sur *c*-Si. Elle montre la trace (dépôt) du siliciure formé sur la bande *c*-Si du calorimètre. On constate un changement de couleur sur approximativement

50 μm sur le pourtour de la trace. Une analyse TEM dans cette région, à environ 25 μm du bord, montre que la phase qui s'y est formée est du NiSi_2 et non du NiSi comme au centre (voir la section 5.4). Qui plus est, l'épaisseur moyenne de NiSi_2 est estimée à 13 ± 2 nm, ce qui suppose une épaisseur initiale de Ni de 3.6 nm approximativement, soit 60 % de moins qu'au centre du dépôt, avec 9.3 nm.

De ces observations, on conclut que le profil du dépôt n'est pas uniforme, bien qu'il s'agisse d'un dépôt par évaporation e-beam, une technique directionnelle. Ceci pourrait s'expliquer par des effets d'ombrage liés au masque qui est situé à 450 μm de la bande. Malgré tout, ceci a un impact sur la formation de phase. Mais cela vient-il de l'épaisseur initiale du Ni ou d'une éventuelle formation de phase latérale se produisant en bordure ? L'expérience de Zheng *et coll.* [93] témoigne qu'il faut environ une vingtaine d'heures pour former un pourtour de NiSi_2 de l'ordre de 50 μm , dans une configuration où le Si, le Ni_2Si et autre siliciure-(riche en Ni) sont juxtaposés latéralement, sans approvisionnement de Si en profondeur. Or, dans notre expérience, il n'a fallu que quelques millisecondes pour la formation du disiliciure sur le pourtour. De plus, le Si n'est pas limité en profondeur, il n'y a donc pas de raison pour que le NiSi , au centre, n'est pu réagir également de la sorte. Il semble donc, que cette différence de formation soit attribuable aux variations d'épaisseur de la couche de Ni.

5.2.5 Résumé

Nous avons caractérisé les dépôts de Ni obtenus soit par pulvérisation soit par évaporation. Nous les avons examinés par ERD-TOF, RBS, TEM et imagerie optique. Nos conclusions principales sont les suivantes :

- **les taux d'impuretés dans les couches sont approximativement de 2 % d'O par évaporation et de 4 à 8 % d'impuretés (O, N et C) par pulvérisation ;**
- à l'interface Ni/Si, une région amorphe est toujours observée. Son épaisseur est de 2-3 nm mais peut atteindre une dizaine de nanomètres ;

- 0.1 à 0.3 % de Ni semble diffuser jusqu'à 180 nm dans le *c*-Si. Ce phénomène pourrait provenir de l'endommagement du *c*-Si, mais son origine exacte reste à éclaircir ;
- l'épaisseur des dépôts est similaire sur *c*-NC et échantillons de contrôle. Par contre, sur *c*-NC, elle ne paraît pas uniforme sur toute l'aire du dépôt, étant plus mince en bordure.

5.3 Recuit par nanocalorimétrie

Dans cette section, nous suivons, *in situ*, les échanges de chaleur impliqués dans la réaction Ni-Si pour des taux de chauffage qui sont de l'ordre de 80 à 100×10^3 K/s. Nous décrivons le signal du flux de chaleur en terme d'étapes de formation et tentons d'y associer les siliciures correspondants. Pour cela, nous renverrons régulièrement vers d'autres sections plus loin dans le chapitre, pour des caractérisations complémentaires. De plus, nous examinerons les enthalpies mesurées et nous regarderons aussi l'évolution de la trempe après le chauffage, afin de vérifier si la formation se poursuit ou pas après la mesure.

5.3.1 Flux de chaleur

La Figure 5.5 présente les flux de chaleur pour les réactions de films de Ni, compris entre 0.3 à 9.3 nm, et déposés sur un substrat de Si. En (a), le Ni a été déposé par pulvérisation magnétron sur *c*-Si. En (b), le Ni a été déposé par évaporation e-beam sur *c*-Si, et en (c) sur *a*-Si (voir le tableau 3.1 sur les dépôts page 25). L'encart en (a) détaille la réaction pour 0.3 nm de Ni, la plus fine couche. L'encart en (b) est un agrandissement du début de la réaction. Chaque courbe est normalisée par l'aire de dépôt et les taux de chauffage sont indiqués pour $T = 200$ °C, le début de la réaction. Les points identifiés T1 (500 °C), T2 (620 °C), T3 (410 °C) et T4 (510 °C) en (a) et (b) représentent des trempes, effectuées dans le but de caractériser les phases obtenues, soit par TEM, soit par RBS

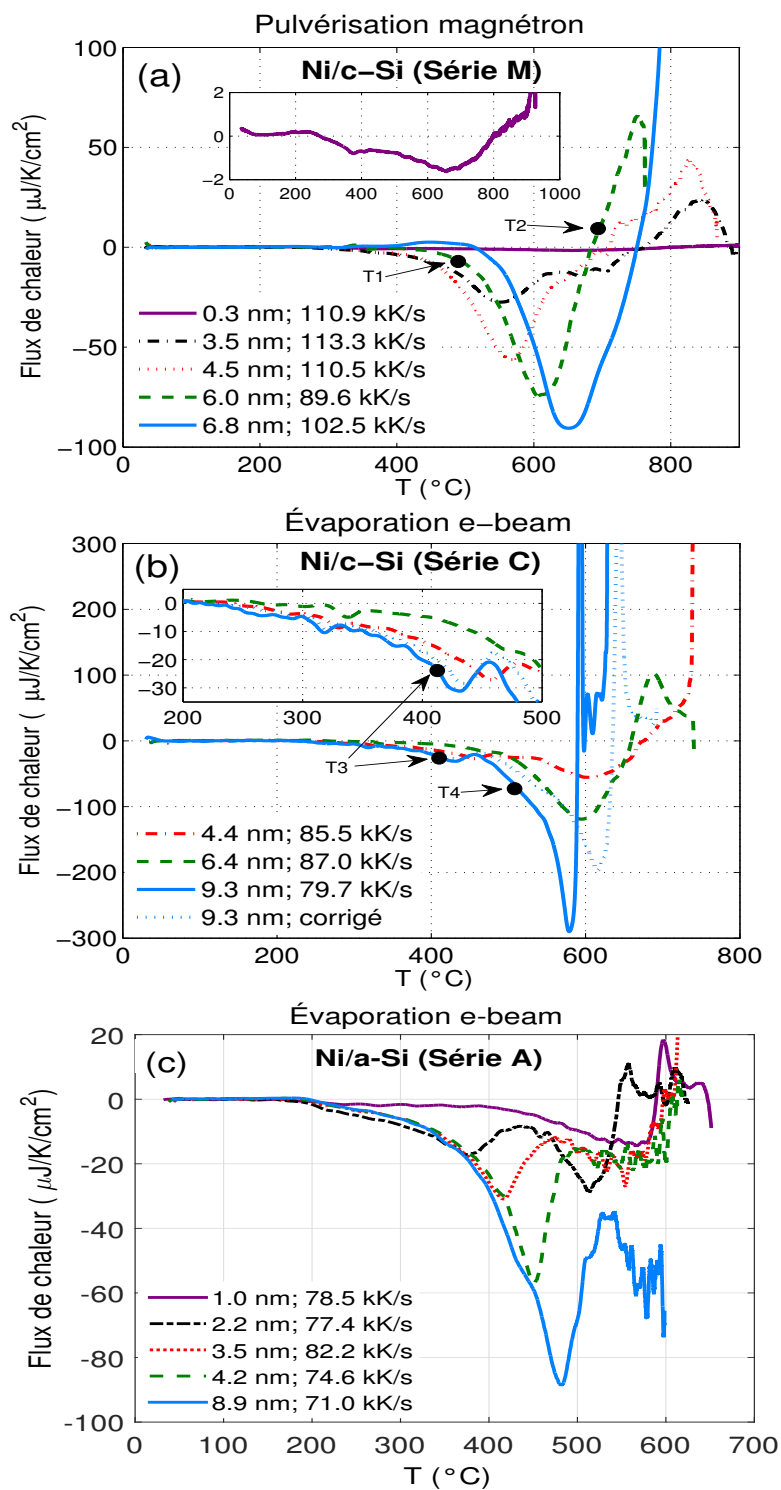


FIGURE 5.5 – Flux de chaleur mesurés en fonction de la température et normalisés par l'aire du dépôt. Les points noirs situent des trempes pour caractérisation.

(voir section 5.4). À première vue, il y a une grande variabilité entre les différentes conditions expérimentales. Cependant, quelques similitudes et différences notables ressortent.

Quel que soit l'échantillon, la réaction débute par un processus exothermique (signal négatif) et se termine invariablement par un pic endothermique (signal positif). Nous associons la réaction exothermique à la formation de phase, la siliciuration, et la réaction endothermique à un processus d'agglomération du siliciure nouvellement formé (voir la section 5.5.5). Indépendamment de l'épaisseur, la réaction débute vers 180 °C sur *a*-Si, 220 °C sur *c*-Si par évaporation et 250 °C sur *c*-Si par pulvérisation. Cette augmentation de la température, d'une série à l'autre, semble suivre le taux d'impureté, allant du plus faible (série **A**), au plus élevé (série **M**) (voir section 5.2). Néanmoins, ces températures sont proches des températures habituellement rapportées pour des couches de Ni de 10 nm et moins, entre 200 et 300 °C [42, 49, 50, 55, 94, 95].

Autour de 320-360 °C, on remarque un faible pic, bien visible dans les encarts de (a) et (b). Ce pic est un artefact de la mesure, provenant de l'épaulement dans la capacité calorifique, et discuté en section 4.3.2. En (c), pour la série sur *a*-Si, ce pic reste à peine visible, car les calorimètres standards, qui ne comportent pas de bande de *c*-Si, génèrent moins de contraintes mécaniques.

Maintenant, une observation générale est que la réaction exothermique se déroule soit en 1 étape soit en 2 étapes. Pour la série **M**, en (a), il ne semble y avoir qu'une seule étape, exothermique. Et elle est associée à la formation de la phase NiSi (voir les sections 5.4, 5.4.2 et 5.5.4). Pour 3.5 et 4.5 nm, le pic est suivi d'une sorte de plateau qui prend fin à l'apparition du processus endothermique. Nous pensons que ce plateau est associé à la fin de réaction pour le NiSi. Excepté pour 0.3 nm, les pics se décalent vers les hautes températures en suivant l'épaisseur, ce qui est étonnant vu que les taux de chauffage sont semblables. Le comportement de 6.8 nm, légèrement endothermique au début et qui semble diverger vers 800 °C, nous conduit à soupçonner la présence de courts-circuits dans cette série d'expériences. Nous considérerons que la courbe de 0.3 nm est épargnée d'un tel effet. Les phases finales observées par TEM sont NiSi₂ (voir section 5.4).

Concernant la série **C**, en (b), on constate cette fois 2 étapes, une se terminant vers

450 °C, associée à la croissance d'une phase amorphe a -NiSi suivie d'une germination de la phase NiSi à l'interface a -NiSi/Si, et une seconde, plus intense, finissant entre 580 et 620 °C, associée à la croissance de la phase NiSi (voir sections 5.4 et 5.5.4). La 1^{re} étape reste faible pour 6.4 nm, on aperçoit cependant une légère bosse vers 470 °C. Nous avons également tracé, en pointillés bleus, le signal corrigé pour 9.3 nm, en tenant compte des courts-circuits (voir section 4.4). On constate que sa position en température change peu jusqu'à 400-450 °C, mais qu'elle se décale sensiblement à plus haute température. Rappelons que plus la couche initiale de Ni est fine, moins l'effet des courts-circuits est important. Si nous devons considérer un décalage modéré pour 6.4 nm (non déterminé), nous supposons que ce décalage est minime pour 4.4 nm. Enfin, chacune des formations de phase se termine par un processus endothermique. Les observations TEM font état de NiSi comme phase finale pour 9.3 nm (voir section 5.4) et NiSi₂ pour 6.4 nm.

Des séries **C** et **M**, on constate que plus la couche de Ni est fine, plus le pic exothermique est large. Il en va de même pour le pic endothermique qui, en plus, se décale à haute température.

À propos de la série **A**, en (c), nous voyons aussi 2 étapes de formation, excepté pour 1.0 nm, où seulement 1 étape exothermique est visible. Dans les autres cas, la 1^{re} étape se produit graduellement à partir de 180 °C et se termine par un pic dont la température dépend de l'épaisseur, donc de l'épuisement en apport de Ni. Cette étape semble associée, elle aussi, à la formation d'un siliciure amorphe mais cette fois-ci, riche en métal et probablement proche de Ni₂Si (voir sections 5.3.2 et 5.5.3). Ensuite, la 2^e étape, moins bien définie en température, possède un maximum vers 600 °C, sauf pour 2.2 nm, où le maximum est à 500 °C. Nous pensons qu'il s'agit de la transformation en NiSi ou NiSi₂ (voir les sections 5.3.2 et 5.5.4). Cette séquence de phase, telle que décrite, semble également en accord avec les observations faites par Kumamuru *et coll.* pour 17 nm de Ni sur a -Si [56]. Ici, la phase finale observée par TEM est le NiSi₂ (voir section 5.4). Pour la couche de 1.0 nm, la réaction débute vers 180 °C avec un plateau peu intense. Le pic qui suit semble correspondre à la 2^e étape telle que mentionnée pour les autres épaisseurs. Une réaction endothermique, bien plus faible que sur les substrats c -Si, est visible en fin

de recuit. Dans le cas de 8.9 nm, la formation n'étant pas achevée, le processus endothermique n'est pas observé.

Chaque série paraît avoir un comportement assez différent. Les positions en température des fronts de réactions semblent incohérentes en fonction de l'épaisseur de Ni. Diminuant pour la série **C**, elles augmentent pour la série **M** et sont identiques pour la série **A**. Il ne semble pas y avoir de corrélation avec les taux de chauffage, qui sont du même ordre de grandeur et dont les variations au cours de la mesure sont similaires : ± 3.6 kK/s (série **C**), ± 10.7 kK/s (série **M**) et ± 5.6 kK/s (série **A**). Malgré ça, nous pouvons reconstituer une partie du tableau en tenant compte soit du type de calorimètre soit de la technique de dépôt. Nous savons, par expérience, que les calorimètres *c*-NC sont sujets aux effets de courts-circuits alors que les calorimètres standards le sont moins. En (b), les courbes se décalent vers les plus basses températures en fonction de l'épaisseur de Ni, donc de l'importance des courts-circuits (différence entre le signal corrigé et le signal non-corrigé pour 9.3 nm). Pour expliquer le sens du déplacement des courbes en (a), nous invoquons la technique de dépôt. Par pulvérisation magnétron, en (a), le taux d'impureté est de l'ordre de 4-8 %, soit 2 à 4 fois plus que par évaporation e-beam. La formation d'une barrière de diffusion, sous forme d'oxyde de silicium, est supposée. Comme nous le verrons à la section 5.5.2, une couche d'oxyde de plus en plus épaisse retarde la réaction. Son effet se superpose à celui des courts-circuits tout en décalant la réaction vers les plus hautes températures. Ainsi, la combinaison de ces effets complexifie considérablement notre analyse mais, à la lumière des différentes caractérisations, nous considérons avoir établi un scénario solide.

5.3.2 Enthalpies de formation

À partir des flux de chaleur C_x présentés à la section précédente, nous pouvons déterminer ΔH , l'énergie relâchée ou absorbée pendant la réaction, en intégrant le signal en fonction de la température :

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_x(T) dT. \quad (5.1)$$

Lorsque le signal est négatif, l'énergie est relâchée, et nous l'associons à la formation d'un siliciure. Lorsqu'il est positif, il s'agit d'une transition de phase, tel un point de fusion ou un phénomène d'agglomération. Nous voulons comparer ces valeurs aux enthalpies de formation ΔH_f connues pour le système Ni-Si [3,7] ainsi qu'à ses enthalpies de fusion ΔH_m [96,97]. Les enthalpies de formation, citées dans [7] et [3], sont généralement mesurées à partir d'un substrat *c*-Si. Sur un substrat de Si amorphe (série **A**), nous devons, en plus, tenir compte de l'énergie de recristallisation. Par exemple, la formation du Ni₃Si suivrait la réaction :



et son enthalpie de formation se calculerait de la façon suivante :

$$\Delta H_{/mol\ de\ Ni_3Si} = \Delta H_{3Ni + Si(c) \rightarrow Ni_3Si /mol} + \Delta H_{Si(a) \rightarrow Si(c) /mol}. \quad (5.3)$$

On peut alors, à partir des valeurs d'enthalpie connues pour le *c*-Si [7] estimer les enthalpies de formation sur *a*-Si. Le tableau 5.1 présente ces valeurs tabulées d'enthalpies pour le système Ni-Si, données en fonction de l'état initial Ni/Si et non de la phase précédente. Pour la recristallisation du Si, nous avons pris -11.9 kJ/mol comme valeur d'enthalpie [98]. Dans le tableau 5.1, les enthalpies de fusion ΔH_m des siliciures sont également présentées afin de les comparer avec les valeurs du signal endothermique. En ce qui concerne le Ni₂Si et le NiSi₂, leurs valeurs de ΔH_m ont été calculées par régression linéaire sur la stœchiométrie. L'ensemble des enthalpies est exprimée en kJ/mol de Ni afin de pouvoir comparer les échantillons entre eux.

Le tableau 5.2 présente les enthalpies associées aux flux de chaleur de la Figure 5.5. De la 1^{re} à la 3^e colonnes, sont indiqués le substrat, la technique de dépôt le nom de l'échantillon et son épaisseur. La 4^e colonne donne ΔH 1^{er} pic, en valeur absolue, c'est-à-dire l'enthalpie mesurée pour le 1^{er} pic lors d'une 1^{re} étape de formation. La 5^e colonne donne ΔH exo, l'enthalpie totale du signal exothermique. La 6^e colonne indique la phase finale, observée par TEM ou RBS (voir la section 5.4). Enfin, la 7^e colonne donne l'enthalpie du signal endothermique mesurée en fin de réaction.

TABLE 5.1 – Enthalpies de formation ΔH_f et enthalpies de fusion ΔH_m de certains composés du système Ni-Si.

Composé	substrat	ΔH_f *	ΔH_m
		(kJ/mol de Ni)	(kJ/mol de Ni)
Ni ₃ Si	Si(100)	-49.7 [7]	35.1 [96]
	<i>a</i> -Si	-53.7	
Ni ₂ Si	Si(100)	-68.8±2.8 [3, 7, 9]	42.4 †
	<i>a</i> -Si	-74.8±2.8	
NiSi	Si(100)	-87.5±2.5 [3, 7, 9]	65.1 [97]
	<i>a</i> -Si	-99.4±2.5	
NiSi ₂	Si(100)	-90.5±3.5 [7]	117.6 †
	<i>a</i> -Si	-114.3±3.5	

* valeurs données à partir d'une couche initiale de Ni sur Si.

† calculé à partir des valeurs de la littérature [96, 97].

TABLE 5.2 – Nanocalorimétrie : enthalpies mesurées

Série	<i>Ech</i>	Ni	ΔH 1 ^{er} pic	ΔH exo.	Phase finale	ΔH endo.
		(nm)	(kJ/mol de Ni)	(kJ/mol de Ni)		(kJ/mol de Ni)
A <i>a</i> -Si (e-beam)	A1	1.0	–	-131±27	–	14.7±5.0
	A2	2.2	-64±16	-123.4±7.1	NiSi ₂	1.4±5.0
	A3	3.5	-65±11	-98.9±5.4	NiSi ₂	–
	A4	4.2	-77.8±9.6	-106.9±5.3	–	–
	A5	8.9	-71.1±5.8	-92.7±4.4	–	–
C <i>c</i> -Si (e-beam)	C1	4.4	-39.1±5.9	-149.9±9.6	–	–
	C2	6.4	–	-133.9±8.8	NiSi ₂	39.8±5.0
	C7	9.3	-18.3±1.2	-129.0±5.9	NiSi	28.8±5.0
M <i>c</i> -Si (magnétron)	M1	0.3	–	-91±62	NiSi ₂	–
	M2	3.5	–	-92.2±5.6	NiSi ₂	31.4±5.0
	M3	4.5	–	-101.6±5.0	–	51.1±5.0
	M5	6.0	–	-91.8±5.9	–	29.7±5.0
	M6	6.8	–	-105.5±3.7	NiSi ₂	–

Les enthalpies mesurées sont de l'ordre de grandeur des enthalpies de formation ΔH_f . Toutefois, on remarque des écarts importants. Considérons ΔH exo. pour les expériences ayant abouti à la formation de NiSi_2 . L'enthalpie devrait approcher -90.5 kJ/mol sur c -Si et -114.3 kJ/mol sur a -Si. Cela semble être le cas pour les échantillons déposés par pulvérisation sur c -Si (série **M**) bien que les valeurs expérimentales pour 4.5 et 6.8 nm de Ni excèdent les valeurs tabulées de 12 % et 16 %. En revanche, pour les échantillons déposés par évaporation sur c -Si (série **C**) les valeurs expérimentales pour 4.4 nm et 6.4 nm de Ni sont plus élevées de 48 % et 66 %. Pour la série **A** (a -Si), les mesures s'écartent aussi de l'enthalpie attendue, de 15 % au-dessus pour 1 nm ou de 19 % en dessous pour 8.9 nm de Ni. Il faut noter que les incertitudes augmentent beaucoup avec l'épaisseur de Ni qui diminue. Ainsi, pour 1.0 et 2.2 nm, une sous-estimation de 1 Å sur l'épaisseur de Ni suffit à engendrer l'erreur observée sur ΔH exo. Malgré cela, les incertitudes, incluant l'incertitude sur l'épaisseur, ne semblent pas suffisantes pour expliquer, dans tous les cas, des valeurs d'enthalpie aussi élevées. À l'exception de la série **M** qui a été déposée par pulvérisation, les valeurs d'enthalpie ont tendance à augmenter quand l'épaisseur diminue.

Les enthalpies du 1^{er} pic (1^{re} étape) ont été mesurées pour les échantillons présentant deux étapes de formation. Sur a -Si (série **A**), les chaleurs relâchées sont comprises entre 64 et 77.8 kJ/mol et correspondent assez bien à la formation de Ni_2Si . Malheureusement, aucune trempe n'a été réalisée à basse température afin de caractériser pleinement le composé par microscopie électronique. De plus, il faut considérer qu'une partie de la chaleur de réaction est relâchée pendant le dépôt, un mélange a -NiSi de quelques nanomètres se formant habituellement à l'interface [34, 99]. On s'attend donc à ce que l'enthalpie de réaction, mesurée après le dépôt, diminue avec l'épaisseur du dépôt, certains liens chimiques s'étant réarrangés entre les composants. Les chaleurs relâchées pourraient alors aussi bien correspondre à la formation de NiSi. Le Ni_3Si , quant à lui, est exclu, car son enthalpie de formation est inférieure aux enthalpies mesurées. Cependant, afin d'avoir une meilleure idée entre Ni_2Si et NiSi, nous avons utilisé un modèle estimant la portion déjà réagit et incidemment l'enthalpie ΔH qu'on devrait mesurer (voir section 5.5.3). Ce modèle suggère la formation de Ni_2Si plutôt que la formation de NiSi.

En ce qui a trait aux enthalpies du 1^{er} pic pour les échantillons e-beam sur *c*-Si, on constate que les chaleurs relâchées ne dépendent pas de l'épaisseur du dépôt de Ni. C'est pourquoi ΔH décroît en sens inverse de l'épaisseur, étant donné que les valeurs sont rapportées en kJ/mol de Ni. En valeur brute, les chaleurs sont sensiblement les mêmes, environ 33 μJ , suggérant le même processus de formation, soit une amorphisation suivie de la germination à l'interface de la phase NiSi (voir section 5.5.4).

Les enthalpies endothermiques en fin de réaction ont été mesurées pour certains échantillons. Pour les réactions sur *c*-Si, elles sont comprises entre 28.8 et 51.1 kJ/mol de Ni. En comparant ces valeurs avec celles des enthalpies de fusion présentées au tableau 5.1, on constate qu'elles sont d'une grandeur comparable, bien que plus faible. Elles indiqueraient ainsi la fusion partielle d'une couche de NiSi ou de NiSi₂ ou un processus d'agglomération (voir la section 5.5.5). Sur *a*-Si par contre, elles sont sensiblement inférieures. Ceci suggère que le processus en fin de réaction est inachevé. Comme on peut le voir sur les images TEM présentées en section 5.4, la couche reste polycristalline et ne présente aucun signe d'agglomération. Nous discuterons de ces enthalpies endothermiques plus en détails en section 5.5.5.

Quelques mots peuvent être dits sur les incertitudes indiquées. Elles proviennent de plusieurs facteurs. Il y a l'épaisseur de la couche connue à ± 0.5 nm, et dont le profil latéral de dépôt n'est pas bien défini (voir section 5.2.4). L'impact augmente pour les couches plus fines. Il y a aussi la présence éventuelle de courts-circuits. Nous avons estimé en section 4.4 que la mesure d'enthalpie de formation peut varier de 5 %. En outre, pour certaines mesures, par exemple 6.0 nm sur *c*-Si par pulvérisation, le pic endothermique n'est pas complet. La valeur calculée est donc légèrement inférieure à ce qu'elle devrait être.

Quantitativement, il est difficile de produire une analyse précise à partir de ces valeurs d'enthalpie mesurées. En revanche, qualitativement, il ressort que les enthalpies de formation des réactions exothermiques sont plus élevées que dans la littérature. Nous n'observons pas de réelle décroissance des valeurs d'enthalpie en fonction de l'épaisseur de Ni mais inversement une tendance à l'augmentation. Dans le cas de 1.0 nm sur *a*-Si, déposé par e-beam, nous avons parlé d'un plateau débutant à 180 °C. Si on intègre ce

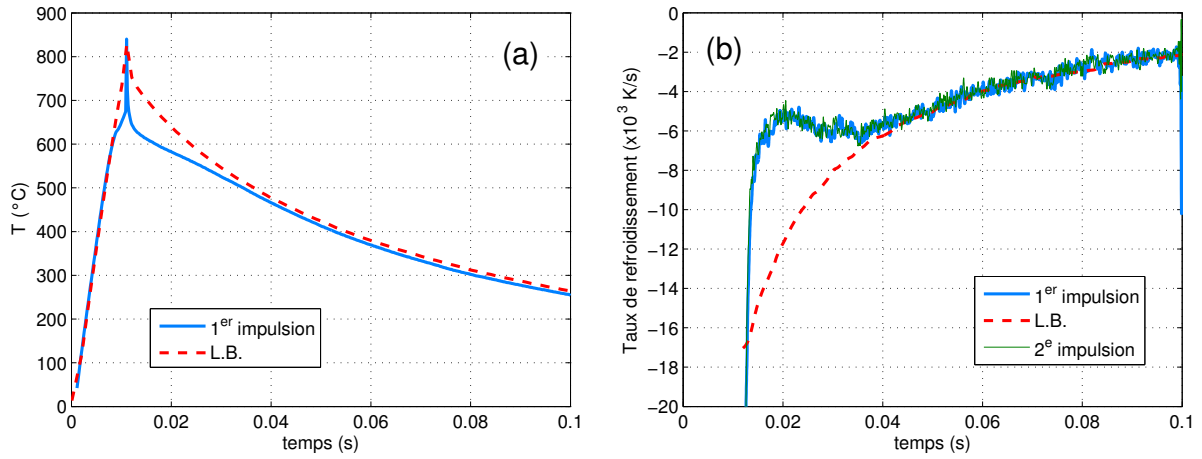


FIGURE 5.6 – (a) Évolution de la température en fonction du temps d’un calorimètre *c*-Si avec 9.2 nm de Ni (éch. C6, similaire à la réaction sur l’éch. C7). (b) Taux de refroidissement en fonction du temps.

signal jusqu’au début du pic exothermique à 400 °C, et qu’on le retranche à l’enthalpie totale, on trouve $\Delta H_f = 109.1$ kJ/mol de Ni, soit approximativement la valeur de formation pour le NiSi_2 à partir du *a*-Si. Le plateau précédent la réaction de siliciuration semble ainsi être relié à la relaxation d’une phase amorphe, *a*-NiSi ou *a*-Si. Le calorimètre ayant été recuit jusqu’à 650 °C avant le dépôt, le *a*-Si devrait être relaxé.

5.3.3 Allure de la trempe

Comme nous l’avons vu précédemment, les valeurs d’enthalpie ne sont que partiellement en accord avec ce qui est attendu. De la Figure 4.1 (d), 9.3 nm de Ni sur *c*-Si (éch. C7), on se rappelle que la réaction se poursuit légèrement lors de la 2^e impulsion. La chaleur relâchée est de l’ordre de 5 % de celle relâchée lors de la 1^{re} impulsion. Également, à la Figure 5.5 (a), pour 6.8 nm de Ni, on voit que la réaction n’est pas achevée en fin de 1^{re} impulsion. Une question légitime est de savoir si la réaction se poursuit pendant les premiers instants du refroidissement qui suit le balayage en température, et combien

d'information perd-on sur l'enthalpie totale ?

La nanocalorimétrie étant peu efficace pendant le refroidissement, généralement, nous ne procédons pas à l'acquisition de mesures lors de cette période. Néanmoins, nous avons modifié le circuit d'acquisition afin d'enregistrer une mesure en continue jusqu'à 0.6 s dans la foulée de l'impulsion. La modification consiste à laisser circuler un courant dans le calorimètre après l'impulsion. Le courant doit être suffisamment élevé pour limiter le bruit dans la mesure mais suffisamment faible pour ne pas trop altérer le refroidissement.

La Figure 5.6 (a) présente, en fonction du temps, l'évolution de la température du calorimètre *Ech* pour 9.2 nm de Ni sur *c*-Si (éch. C6). La réaction de C6 est similaire à la réaction sur l'échantillon C7 (9.3 nm). On regarde la mesure pour la ligne de base (*LB*), sans Ni, et la 1^{re} impulsion avec le dépôt de Ni. Le chauffage dure 10 ms, tandis que le refroidissement 600 ms. Le graphique ne montre que les 100 premières millisecondes. On observe un pic étroit, après le chauffage, causé par la différence de potentiel appliqué au calorimètre lors de la transition vers le refroidissement. Ce pic est moins important pour la *LB*. À la transition, la température pour la *LB* est d'environ 780 °C, et de 670 °C pour la 1^{re} impulsion. La différence provient en grande partie de l'effet des courts-circuits. Puis les températures décroissent exponentiellement jusqu'à la température ambiante, nécessitant de 0.6 à 0.7 s. Au cours de la première milliseconde, la chute de température est approximativement de 20 °C pour la *LB* et 30 °C pour la 1^{re} impulsion.

En Figure 5.6 (b) sont représentés les taux de refroidissement en fonction du temps pour la *LB*, la 1^{re} et la 2^e impulsion. Les taux étant divergents juste après la transition, les courbes n'ont été tracées qu'à partir de 1 ms suivant la fin de l'impulsion. Comme on le constate, à partir de 1 ms, le refroidissement devient moins intense pour la 1^{re} impulsion (-8 K/ms) que pour la *LB* (-16 K/ms). Ceci n'est vraisemblablement pas causé par la poursuite de la réaction. D'abord parce que le ralentissement du refroidissement se poursuit jusqu'à 45 ms. La température est alors de 440 °C, il n'y a plus de processus à activer. Ensuite, parce que le taux de chauffage de la 2^e impulsion, tracé en vert, est identique à celui de la 1^{re} impulsion, confirmant qu'il n'y a pas de lien avec la formation de phase. Par contre, ce signal correspond assez bien à la désactivation des porteurs de

charge et donc à l'atténuation des courts-circuits.

Ces mesures ne permettent pas de déterminer si la réaction se poursuit pendant les premiers instants du refroidissement. Malgré tout, si elle se poursuit, nous supposons qu'elle a un impact limité sur l'enthalpie de formation, vu le refroidissement initial à 20 K/ms. En revanche, l'impact ne sera pas faible si on a recours à une série d'impulsions pour compléter une formation de phase interrompue en début de croissance, par exemple, celle du NiSi₂ de l'expérience C7. De cette observation, nous comprenons que ces ultra-hauts taux de chauffage ont un impact sur l'achèvement de la formation de phase, puisqu'ils limitent le temps de recuit et donc la diffusion des composants.

En aparté, profitons de la Figure 5.6 (b) pour remarquer, dans le signal, la présence de l'épaulement, en tant que processus réversible, sous la forme d'une légère bosse inversée, à environ 0.075 s, c'est-à-dire 320 °C (voir la section 4.3.2).

5.3.4 Résumé

Dans la section 5.3, nous avons examiné les flux de chaleur, les mesures d'enthalpie et l'allure des premiers instants de la trempe en fin de balayage. Nos principales observations sont les suivantes :

- la transformation de phase, exothermique, se produit en 1 ou 2 étapes. Pour les couches les plus fines, 1 nm et moins, 1 seule étape est observée ;
- **sur *c*-Si, les recuits se terminent systématiquement par un processus endothermique.** Les mesures d'enthalpie suggèrent une fusion partielle du NiSi ou du NiSi₂. Les pics endothermiques s'élargissent et se décalent vers les hautes températures suivant la diminution de l'épaisseur de Ni ;
- **les enthalpies de formation sont globalement plus élevées que les enthalpies rapportées dans la littérature ;**

- la réaction est supposée être faible dès les premiers instants du refroidissement. **Mais les taux de chauffage, ultra-hauts, ont un impact sur l'achèvement de la formation de phase.**

5.4 Caractérisation de phase

Dans les sections précédentes, nous avons caractérisé les dépôts par RBS, ERD-TOF et TEM afin d'avoir une idée des conditions initiales. Nous avons aussi examiné les échanges d'énergie pendant la formation de siliciures de Ni, à l'aide de la nanocalorimétrie, sans pouvoir formellement identifier les phases sur la seule base de cette information. Dans la section qui suit, nous présentons la caractérisation structurale et en composition de ces phases, réalisées *ex situ* sur calorimètre ou sur échantillon de contrôle, et qui nous permettra d'identifier avec certitude la séquence de formation. Les techniques suivantes ont été employées : TEM, EDS, PEELS, RBS, XRD en mode balayage et en mode figure de pôles, mesure de résistance de surface et SEM.

5.4.1 TEM sur nanocalorimètre

Des analyses par microscopie électronique en transmission (TEM), en section transversale, ont été produites sur des calorimètres *c*-NC ou standards. La découpe des tranches fines à partir de calorimètres a été faite par pulvérisation en utilisant un faisceau d'ions de Ga focalisés (FIB). Des images TEM, récoltées en haute résolution, ont permis d'indexer les phases cristallines à l'aide de transformées de Fourier (FFT). Des mesures de spectroscopie dispersive en énergie (EDS) et de spectrométrie d'électrons de faible énergie à collection parallèle (PEELS) ont été effectuées afin de déterminer les éléments chimiques contenus dans les différentes couches observées.

La Figure 5.7 présente des images TEM en section transversale de la surface de calorimètres *c*-NC, de la série **C**, donc déposés par e-beam, à différentes étapes du recuit. Le profil du flux de chaleur pour chacun de ces échantillons est identique à celui de 9.3 nm

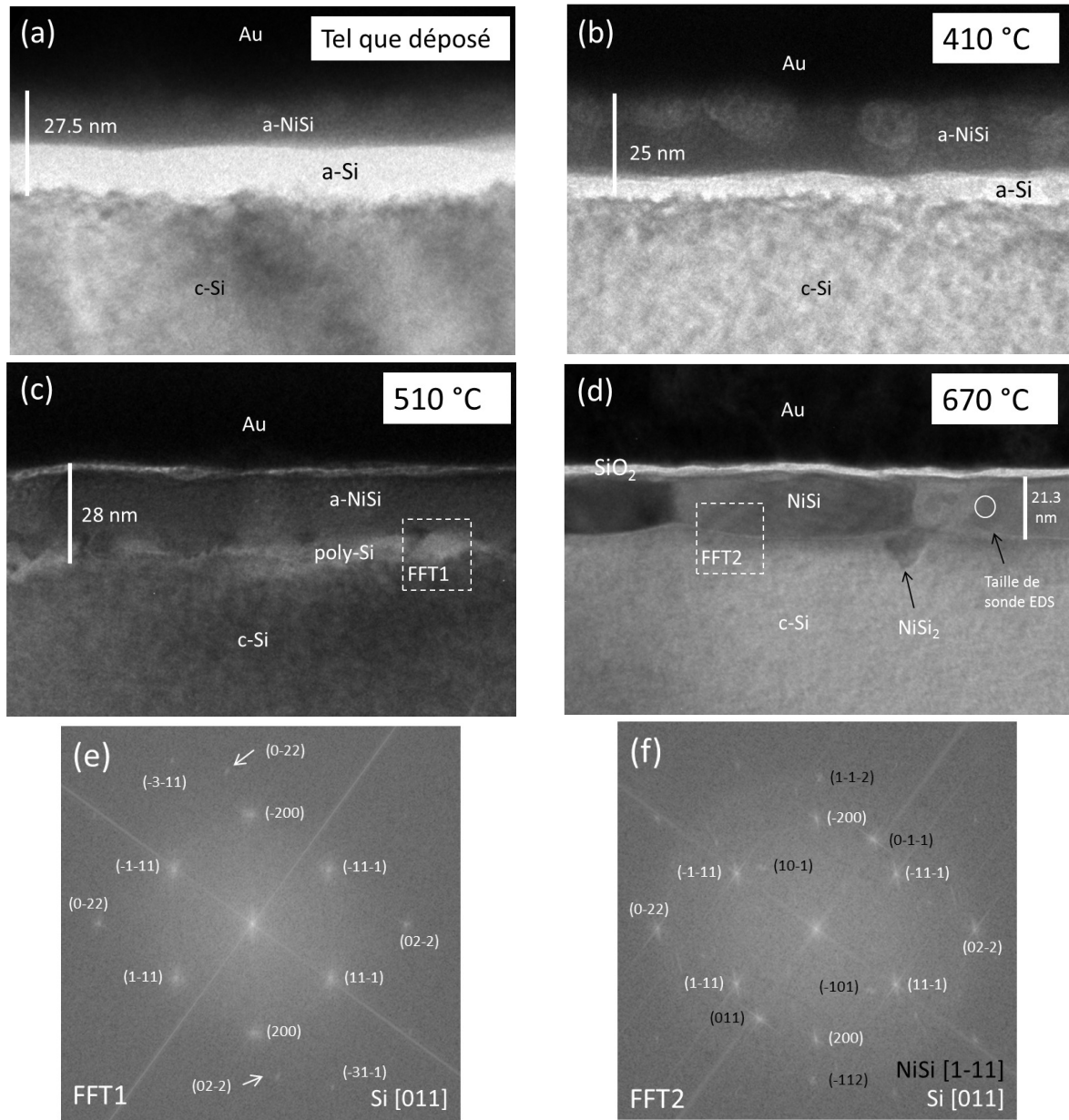


FIGURE 5.7 – Images TEM, en section transversale, de la surface d'un nanocalorimètre à différentes étapes du recuit. En (a), pour 10.3 nm de Ni tels que déposés. En (b), pour 8.9 nm après une trempe à 410 °C (T3 sur la Figure 5.5 (b)). En (c), pour 8.9 nm après une trempe à 510 °C (T4 sur la Figure 5.5 (b)) et en (d) pour 9.2 nm après une trempe à 670 °C. En (e) et (f), les transformées de Fourier d'images en haute résolution des régions encadrées des images (c) et (d).

présenté aux Figures 5.5 (b). Les températures de trempe (arrêt de l'impulsion) vont comme suit : (a) tel que déposé, (b) 410 °C (T3 sur la Figure 5.5 (b)), (c) 510 °C (T4 sur la Figure 5.5 (b)) et (d) 670 °C, donc au-delà de la courbe bleue sur la Figure 5.5 (b). Les images (e) et (f) montrent les transformées de Fourier d'images en haute résolution des régions encadrées en (c) et (d). L'Au, présent au dessus de la surface, provient de la préparation FIB.

En (a), le film de 10.3 nm de Ni est tel que déposé. Il s'agit de la même image qu'en Figure 5.4, et comme nous l'avons décrit alors, ni la couche de Ni, ni la couche claire de Si ne paraissent cristallines. Cet échantillon indique un mélange Ni-Si dès le dépôt et corrobore les observations faites par ERD-TOF et RBS sur les échantillons de contrôle. La raison d'un endommagement si grand sur les calorimètres *c*-Si demeure non clarifiée. Nous avons choisi d'identifier ces couches par *a*-NiSi et *a*-Si.

En (b), l'épaisseur initiale de Ni est de 8.9 nm et la température de trempe est de 410 °C. Si on se réfère à la Figure 5.5 (b) et son encart, on se situe juste avant la fin de la 1^{re} étape de la réaction, sur la courbe bleue. L'image TEM montre que la couche *a*-NiSi a crû en épaisseur au détriment de la couche de *a*-Si, l'épaisseur totale des deux couches n'ayant pas changé significativement. Il n'y a toujours aucune évidence de phase cristalline. Dans le *a*-NiSi, des régions blanchâtres diffusent moins les électrons. Elles sont apparemment moins denses et témoignent de l'inhomogénéité de la couche, mais nous n'avons jamais été en mesure d'y repérer la moindre cristallinité. À ce stade de la réaction, les images (a) et (b) nous suggèrent la croissance d'une phase amorphe, contrôlée par l'inter-diffusion du Ni et du Si.

En (c), l'épaisseur est aussi de 8.9 nm. La température de trempe est de 510 °C. Sur la courbe bleue de la Figure 5.5 (b), on se situe au début de la 2^e étape de la réaction, dans le front descendant du 2^e pic exothermique. Plusieurs aspects ont changés. D'abord, on distingue un liseret blanc à l'interface Au/*a*-NiSi. Il suggère la formation d'un oxyde en surface, et par sa présence, assure que la préparation FIB altère peu l'échantillon. Ensuite, l'épaisseur de la couche *a*-NiSi n'a pas vraiment changée. Il n'y a toujours pas de grain visible en son sein, bien qu'on ne puisse pas exclure le début de la germination.

Par contre, la couche *a*-Si a laissé la place à une couche de Si polycristallin dans laquelle on distingue des grains, plus sombres, en forme de pyramide inversée à l'interface avec le *a*-NiSi. La transformée de Fourier (e) d'une image en haute résolution, correspondant à la région encadrée par des tirets blancs dans l'image (c), révèle les pôles de diffraction associés au substrat de Si suivant la direction [110]. Elle révèle aussi, indiqués par des flèches, d'autres plans de la famille (220) non alignés avec le substrat. Il s'agit soit de poly-Si soit de NiSi₂, leurs paramètres de maille étant similaires. Aucune diffraction ne suggère la présence de Ni₂Si ou de NiSi.

En (d), l'épaisseur est de 9.2 nm et la température de trempe est de 670 °C. On se situe bien après le pic endothermique. Pour cet échantillon, une 2^e impulsion a été produite et une légère bosse exothermique est présente vers 600 °C, indiquant que la réaction s'est poursuivie faiblement. Première constatation, la couche *a*-NiSi a laissé la place à une couche de NiSi cristallin. Son épaisseur varie de 15.5 à 23.5 nm. Pour 9.2 nm de Ni initial, une épaisseur moyenne de 20.2 nm de NiSi est attendue [7]. La longueur des grains est de l'ordre de 80-100 nm. Leur forme, oblongue, indique qu'un phénomène de début d'agglomération a bien eu lieu et que la couche s'est réarrangée. À certains joints triples substrat-grains, on aperçoit la présence de pyramides inversées associées à la formation de NiSi₂. Aussi, le Si a entièrement recristallisé de façon épitaxiale à partir du substrat. De l'interface Au/NiSi, on constate que le liseret blanc s'est épaissi, marquant la croissance continue d'un oxyde en surface. La transformée de Fourier en (f) montre les diffractions du *c*-Si et du NiSi se situant dans l'encadré FFT2. Le *c*-Si est bien monocristallin. Les diffractions du NiSi sont indiquées en noir et le grain de NiSi présente une orientation [1-11] sur l'image.

À partir de l'échantillon présenté en Figure 5.7 (d), nous avons procédé à une analyse par spectroscopie des rayons X en dispersion d'énergie (EDS) des différents composants afin d'appuyer l'analyse TEM. Un cercle blanc a été tracé sur un grain de NiSi afin d'indiquer grossièrement la taille de la sonde électronique. La Figure 5.8 montre les spectres EDS correspondant à chacun des composants visés. Le 1^{er} spectre est tiré de la mesure vis-à-vis du substrat de Si. On trouve les raies K_α du Si à gauche et les raies K_α et K_β du

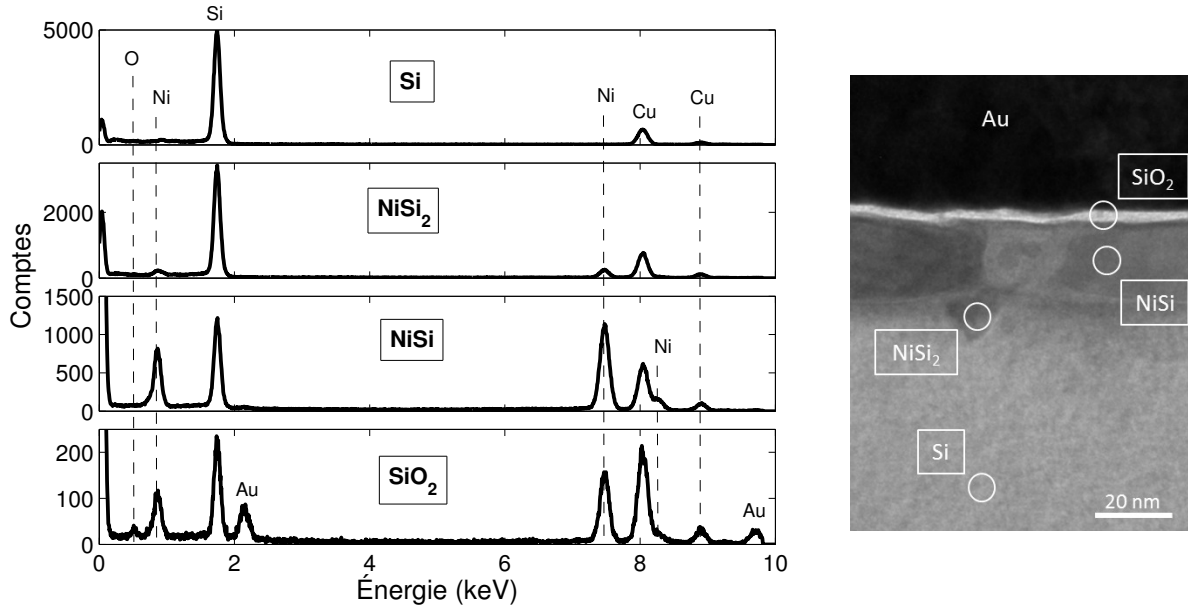


FIGURE 5.8 – À gauche, spectres EDS à partir de l'échantillon présenté en Figure 5.7 (d), 9.2 nm de Ni sur *c*-Si recuits à 670 °C. À droite, positions des sondes pour la mesure des spectres EDS.

Cu à droite. Ces dernières proviennent du porte échantillon.

Pour le 2^e spectre, la sonde visait le grain en forme de pyramide inversée au triple joint substrat-grains. Le spectre est caractéristique de la composition du disiliciure, tel que mesuré sur d'autres échantillons où le NiSi₂ a été indexé par FFT. En clair, le pic du Si a diminué par rapport au pic plasmon à l'extrême gauche et aux pics de Cu à droite. Les raies du Ni, L_α à gauche et K_α à droite, sont désormais visibles.

Le 3^e spectre est tiré d'un grain de NiSi. Le Si diminue d'autant plus comparé au Cu et au pic plasmon. Les pics du Ni, quant à eux, augmentent, attestant d'un enrichissement du composé en Ni. La raie K_β du Ni est maintenant visible à droite de la raie K_α du Cu.

Du dernier spectre, en bas, on tente d'analyser le liseret blanc à l'interface Au/NiSi. On note la présence des raies de l'Au, du Ni, du Si ainsi qu'une raie d'O à basse énergie. La sonde étant plus large que la couche elle-même, il est impossible d'éviter l'Au de surface ainsi que le NiSi. Or, en EDS, à moins de comparer ses mesures avec celles

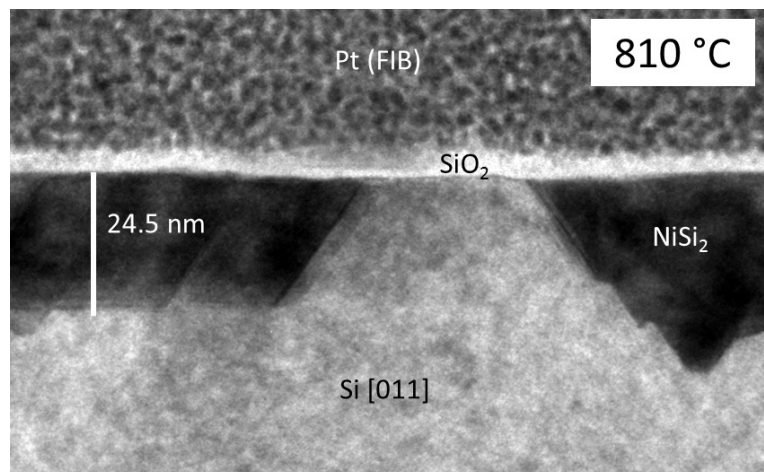


FIGURE 5.9 – Image TEM de la surface d’un calorimètres *c*-NC, après la réaction de 6.8 nm de Ni (réaction en ligne bleue, Figure 5.5 (a)). Le taux de chauffage est 102.5 kK/s et la température maximale est 810 °C.

d’échantillons standardisés, il est difficile de tirer quelques conclusions quantitatives que ce soit. Cependant, tout en restant prudent, on peut comparer les pics du Si et du Ni aux pics du Cu dont l’intensité devrait rester constante pour un déplacement limité de la sonde sur l’échantillon. On constate alors que les intensités des pics de Si et de Ni ont diminué, celle du Ni en un peu plus grande proportion. Cette observation suggère que le liseret blanc est enrichi en O et appauvri en Si et Ni, mais un peu plus appauvri en Ni. La meilleure hypothèse est donc celle du SiO₂. Si la couche avait été du NiO, elle serait plus beaucoup plus appauvri en Si et moins en Ni.

Les trois images suivantes, Figures 5.9 à 5.11, montrent les résultats de réaction de différentes épaisseurs de Ni sur Si(100), déposées par pulvérisation magnétron sur des calorimètres *c*-NC de la série **M**. La préparation des échantillons s’est faite à l’aide de Pt électro-déposé et pulvérisation FIB.

La Figure 5.9 montre le résultat pour 6.8 nm de Ni, avec un taux de chauffage de 102.5 kK/s et une température de 810 °C. Le flux de chaleur est visualisé par la courbe bleue à la Figure 5.5 (a). Le siliciure final est le NiSi₂. Il est déterminé par FFT d’une

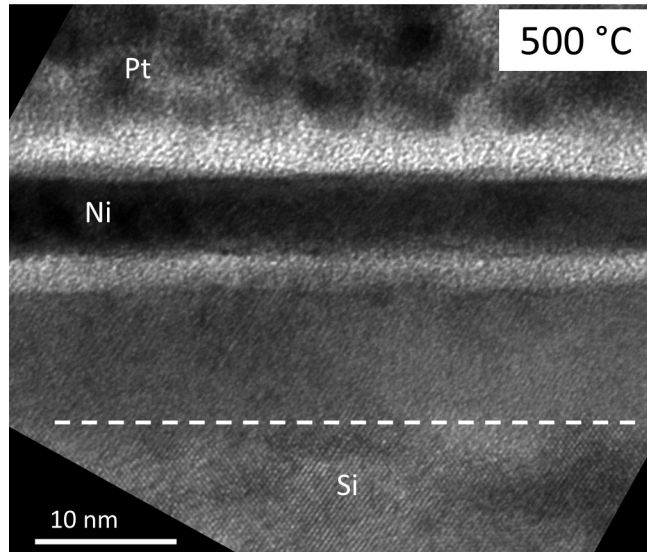


FIGURE 5.10 – Image TEM de la surface d’un calorimètre *c*-NC (éch. M4), après réaction de 5.5 nm de Ni. La température de trempe est 500 °C (équivalent au point T1 sur la Figure 5.5 (a)). Le taux de chauffage est de 195 kK/s.

région sombre de la Figure 5.9. Par comparaison avec une région claire du substrat, on constate qu’il est épitaxial au Si sous-jacent. Et tel que montré sur l’image, on voit que son épaisseur n’est pas homogène, le Si apparaît en surface à certains endroits. L’épaisseur moyenne, de 24.5 nm, est en accord avec les 6.8 nm de Ni initialement déposés. Comme pour l’échantillon de la Figure 5.7 (d) à plus haute température, une couche claire est présente en surface, suggérant là aussi la formation d’un oxyde.

Sur la Figure 5.10, l’épaisseur initiale de l’échantillon M4 est de 5.5 nm, le taux de chauffage de 195.0 kK/s et la température maximale ne dépasse pas 500 °C. Le flux de chaleur de cet échantillon n’est pas tracé sur la Figure 5.5 mais est équivalent à la courbe en tirets verts pour 6.0 nm en Figure 5.5 (a). On se trouve donc au début du front descendant du pic exothermique. Sur l’image TEM, on distingue la couche sombre de Ni et le Si dans la moitié inférieure de l’image. Entre les deux, on observe une couche blanchâtre suggérant une région de faible diffraction, possiblement amorphe. En dessous de la ligne en tirets, le Si est parfaitement cristallin, par FFT, on voit les principaux pics associés aux familles

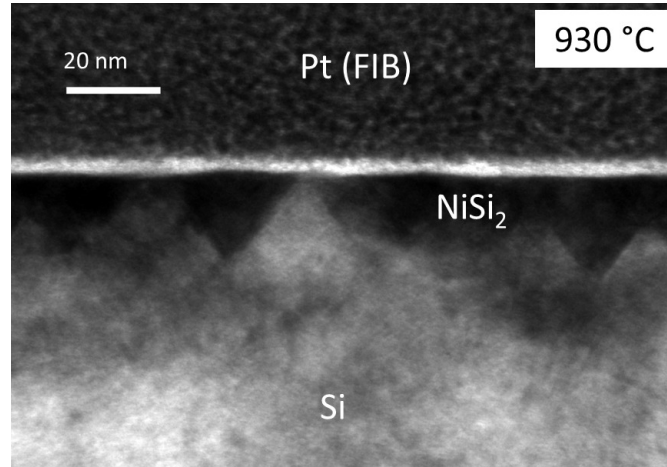


FIGURE 5.11 – Image TEM de la surface d’un calorimètre *c*-NC, après réaction de 3.5 nm de Ni. La température de trempe est 930 °C (réaction en tirets noirs, Figure 5.5 (a)). Le taux de chauffage est de 113 kK/s.

de plans (111), (200) et (220). Au-dessus de la ligne, par contre, on ne remarque plus d’ordre dans les plans, si ce n’est quelques lignes obliques dans le prolongement des plans (111). Cette partie du Si, d’une dizaine de nanomètres, paraît sévèrement endommagée. Si on compare cet échantillon avec l’échantillon de 8.9 nm déposé par e-beam et recuit à 49.8 kK/s jusqu’à 510 °C (Figure 5.7) (c), on constate que l’avancement de la réaction est moindre. Ici, la couche de Ni initiale semble encore visible, alors que pour le dépôt e-beam, elle paraît complètement mélangée avec le Si. La calorimétrie va également dans ce sens. Lorsque déposée par e-beam, la couche de Ni paraît avoir achevé une première étape de réaction tandis que par magnétron, on se situe au début du pic exothermique. Nous supposons que le taux d’impureté, plus élevé pour les dépôts par pulvérisation, est à l’origine de ce changement de comportement.

En Figure 5.11, il s’agit de 3.5 nm de Ni chauffé à 113 kK/s jusqu’à 930 °C. Cette image fait référence à la courbe en tirets noirs à la Figure 5.5 (a). À cette température, la phase finale est NiSi₂. Comme pour les deux échantillons précédents, une couche de SiO₂ est supposée présente en surface. Le Si paraît cristallin partout. Il ne semble plus y avoir

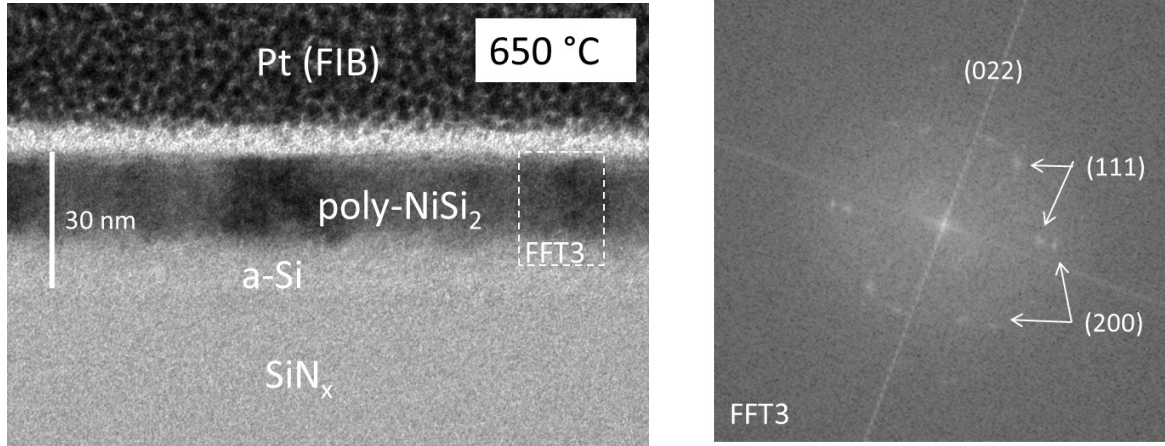


FIGURE 5.12 – Image TEM de la surface d’un calorimètres après réaction de 3.5 nm de Ni sur *a*-Si (réaction en pointillées rouges, Figure 5.5 (c)). La température finale est de 650 °C et le taux de chauffage de 82.2 kK/s. À droite, la transformée de Fourier de la région encadrée en tirets.

de région endommagée.

La Figure 5.12 présente une image TEM de la réaction de 3.5 nm de Ni avec 30 nm de Si amorphe. La température maximale atteinte est 650 °C et le taux de chauffage, à 200 °C, vaut 82.2 kK/s. Au bas de l’image, on distingue la membrane amorphe de SiN_x. Au-dessus, une partie de la couche de *a*-Si n’a pas réagit, puis, on trouve la couche de siliciure et, en surface, un liseret clair associé à l’oxydation. La transformée de Fourier, exécutée sur une image haute résolution de la région encadrée par des tirets, indique la présence de NiSi₂, caractérisé par les familles de plans (111) et (200). Aucun autre composé n’est identifié. La couche est clairement polycristalline. Les grains sont séparés par des zones semblant amorphes. Malgré la rugosité d’interface siliciure/*a*-Si, le siliciure paraît homogène en épaisseur d’un endroit à l’autre de l’échantillon. Il mesure 16±3 nm. Cette valeur est sensiblement plus élevée que ce que donnerait 3.5 nm sur Si(100), soit environ 12.6 nm. Aucun signe d’agglomération n’est relevé pour 650 °C. Le *a*-Si, en absence de substrat cristallin, n’a toujours pas recristallisé. Ces observations font penser que le Ni

et le Si ont d'abord subit une étape de mélange, contrôlée par la diffusion, avant que les grains de NiSi₂ ne germent, et croissent, par endroit. Ces deux étapes correspondraient, respectivement, aux deux pics exothermiques vus par calorimétrie.

Pour résumer cette section d'analyse TEM, il ressort d'abord qu'on ne forme presque exclusivement que du NiSi₂. Une exception apparaît pour les couches plus épaisses, d'environ 9 nm, déposées par évaporation e-beam. Aucune indication ne révèle la présence de phases riches en Ni. Plusieurs indications suggèrent un mélange amorphe précédant la formation d'une phase cristalline. Aussi, pour les échantillons *c*-NC des séries **C** et **M**, le Si apparaît endommagé sur une dizaine de nanomètres sous l'interface Ni/Si. Le recuit entraîne, à la surface de l'échantillon, la formation de ce qu'on suppose être du SiO₂.

5.4.2 RBS sur *c*-NC

L'image TEM de la Figure 5.10 expose l'échantillon M4 en début de réaction (la trempe est équivalente au point T1 sur la Figure 5.5 (a)). Bien que recuit à 500 °C, la couche de Ni, déposée par pulvérisation, est encore visible sur l'image TEM, et un phénomène de diffusion est observé dans le Si. Cet échantillon, typiquement, ne montre qu'un seul pic exothermique lors de la réaction. Afin d'avoir une idée de la composition de l'échantillon en fonction de la profondeur et de la température, nous avons fait des mesures RBS sur deux calorimètres *c*-NC, avec environ 5.3 nm de Ni, et ayant subit chacun une trempe dans les mêmes conditions que l'échantillon M4 de la Figure 5.10. La première trempe a été effectuée à 500 °C (équivalent à T1 sur la Figure 5.5 (a)), la deuxième trempe à 620 °C (équivalent à T2 sur la Figure 5.5 (a)). Les signaux calorimétriques indiquent que dans le 1^{er} cas on se situe au commencement du pic exothermique, alors que dans le 2^e, à 620 °C, on se situe juste après le pic exothermique, au début du pic endothermique. Pour les mesures RBS, une fente de laiton a été utilisée (voir la section 3.8.1). L'énergie du faisceau d'He⁺ était de 617 keV.

La Figure 5.13 présente les résultats. La ligne rouge montre la composition du calorimètre à 500 °C. À droite, on distingue le signal associé au Ni et à gauche celui du Si. Notons, au passage, que l'envolée du signal à basse énergie est causée par 2 à 3 % de Pt qui

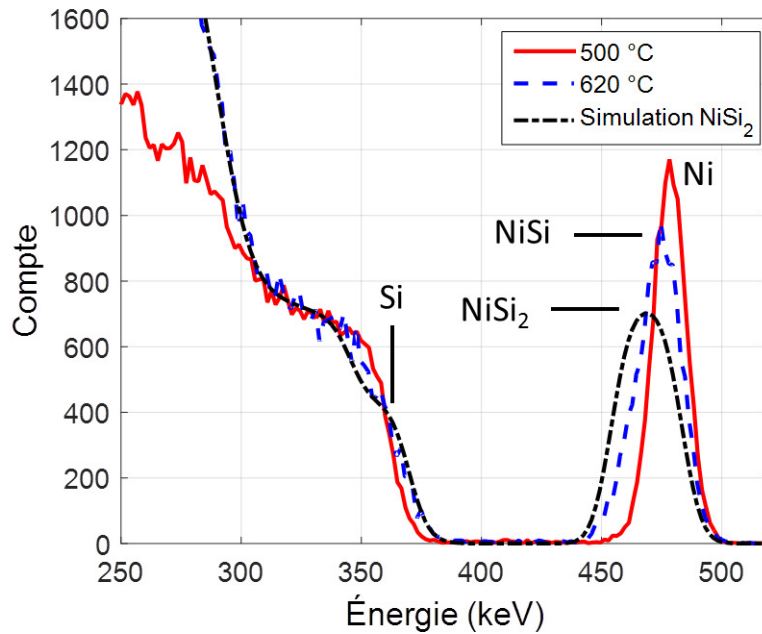


FIGURE 5.13 – Spectres de rétrodiffusion Rutherford d’environ 5.3 nm de Ni sur *c*-NC après recuit à 500 °C (éch. équivalent au point T1 sur la Figure 5.5 (a)) et 620 °C (équivalent au point T2).

ont diffusés à travers la membrane de nitrure jusqu’au *c*-Si. L’analyse SIMNRA suggère une couche de Ni d’épaisseur 48×10^{15} at/cm² (~ 5.25 nm) avec 30×10^{15} at/cm² (~ 3.3 nm) de rugosité (SIMNRA). Étant donnée que l’image TEM (Figure 5.10) ne montre pas de rugosité significative, nous concluons à un mélange des composants. La courbe en tirets bleus révèle l’état du calorimètre à 620 °C. Ici, l’analyse suggère une couche de NiSi d’environ 96×10^{15} at/cm² (~ 11.6 nm) avec 70×10^{15} at/cm² (~ 8.5 nm) de rugosité. Ici, la rugosité est, sans doute, attribuable au réarrangement de la couche ainsi qu’au début de formation de la phase NiSi₂, plutôt qu’à un mélange des composants. La courbe en tirets pointillés noirs simule un spectre RBS pour une composition NiSi₂. En examinant le pic de Ni et le front montant du signal de Si, on peut exclure la formation complète de cette phase riche en Si. Le principal pic exothermique indiquerait donc la formation de NiSi.

5.4.3 XRD balayée en température sur échantillons de contrôle

En utilisant la XRD balayée en température, nous avons deux objectifs. Le premier était d'estimer la qualité de nos dépôts en vérifiant la séquence de formation avec une technique bien connue. Le deuxième était de comparer les réactions obtenues par nanocalorimétrie à 10^5 K/s avec les réactions obtenues à faible taux de chauffage (3 K/s). Pour ce faire, nous avons recuit nos échantillons de contrôle à 3 K/s, tout en suivant la réaction par diffraction des rayons X (voir la section 3.7.2 pour la technique).

La Figure 5.14 présente les spectres XRD de la réaction avec différentes épaisseurs de Ni, comprises entre 3 et 10.6 nm, sur Si(100). L'ensemble des dépôts a été réalisé par pulvérisation, excepté en (a) où c'est l'évaporation e-beam qui a été utilisée. Pour l'indexation des pics de diffraction nous avons utilisé les cartes JCPDS (voir annexe A.3 page 147). L'image (a) montre une séquence habituelle de formation de phase pour 10 nm de Ni sur Si(100) (voir la section 2.3). Au début, on distingue le Ni par la présence du pic associés aux plans (111). Ensuite, on observe la formation de la phase Ni_2Si vers 220 °C, l'apparition de la phase θ vers 300 °C et le retour du Ni_2Si conjointement à la formation du NiSi vers 350 °C. L'image (c), avec 8 nm de Ni déposé par pulvérisation, nous montre également une séquence de formation telle que attendue. Présence du Ni, apparition de la phase θ vers 320 °C suivie de la formation du NiSi vers 350 °C. Bien que la phase Ni_2Si ne soit pas visible, on suppose sa présence étant donné que la phase θ hérite de sa texture [49].

Pour des épaisseurs similaires, 10 et 8 nm, les spectres (b) et (d) (Figure 5.14) montrent une autre séquence de formation. Dans les deux cas, le Ni, visible par ses plans (111) et (200), disparaît à plus haute température, entre 350 et 420 °C. C'est plus de 100 °C par rapport à ce qui est observé habituellement. Les phases Ni_2Si , θ et NiSi ne sont pas observées. En revanche, la phase Ni_3Si_2 semble apparaître. Elle est visible par ses plans (600), (313), (512) et (242) (voir les cartes JCPDS en annexe A.3). À 750 °C, nous supposons qu'elle se transforme en NiSi_2 , avec une croissance épitaxiale sur le Si(100), donc non visible dans la configuration d'acquisition employée. En effet, l'échantillon est incliné de quelques degrés afin d'éviter les diffractions importantes des plans (200) du Si, et qui

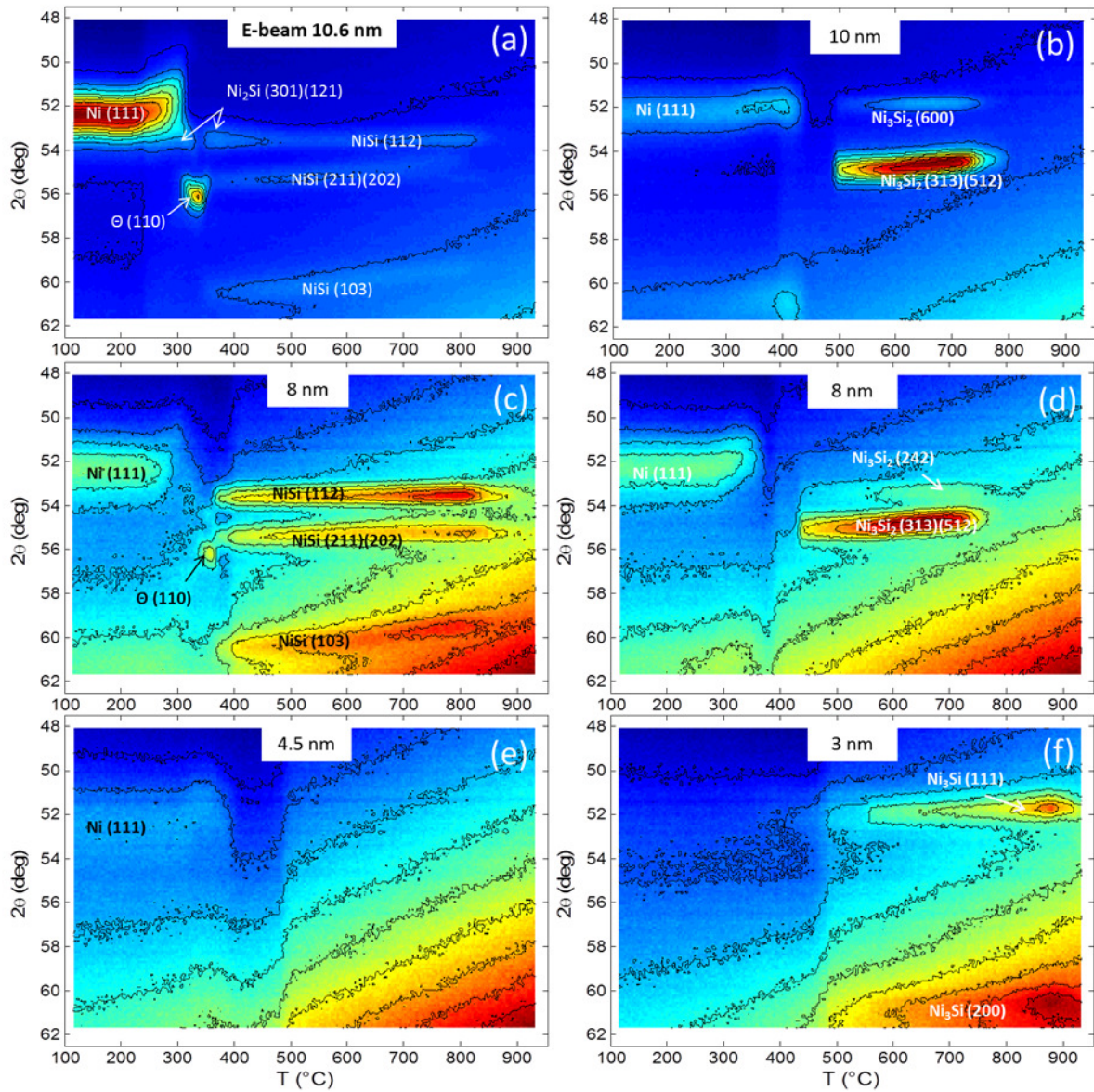


FIGURE 5.14 – Diffractions des rayons X de la réaction de Ni sur Si(100), à différentes épaisseurs, et tracées en fonction de l'angle de diffraction 2θ et de la température. Les épaisseurs sur ces échantillons de contrôle varient de 3 à 10.6 nm. Le dépôt (a) est obtenu par évaporation e-beam, les dépôts (b) à (f), par pulvérisation magnétron. À gauche, on observe la séquence de formation habituelle. À droite, la séquence semble altérée, probablement par la présence d'impuretés (voir texte).

viendraient saturer le détecteur. Ce qui est soupçonné ici pour ces séquences de formation, c'est un taux d'impureté trop élevé, en l'occurrence de l'oxygène, a formé du SiO_2 à l'interface Ni/Si et a considérablement entravé la réaction à basse température.

En (e) et (f), pour 4.5 et 3 nm de Ni respectivement, on distingue vaguement le Ni pour 4.5 nm, voire pas du tout pour 3 nm. En (e), le Ni semble disparaître un peu avant 400 °C. Aucune formation de siliciure n'est révélée. Ce résultat est similaire à ce qui a déjà été observé pour des couches de 4 nm et moins [50], et rappelle la notion d'épaisseur critique de la couche de Ni, en dessous de laquelle les phases riches Ni_2Si et θ ne sont plus observées [42, 95, 100]. Pour 3 nm, en (f), on observe cependant deux pics, qui croissent à partir de 500 °C. Nous les associons à la formation de Ni_3Si , dont les familles de plans (111) et (200) diffractent à $2\theta = 52.8^\circ$ et 61.8° respectivement (voir cartes JCPDS, annexe A.3). Là encore, on soupçonne une mauvaise qualité du dépôt, avec trop d'impuretés.

Ces mesures XRD nous ont permis de constater qu'une partie des dépôts n'était pas assez propre. Comme nous l'avons vu à la section 5.2, les dépôts par pulvérisation contiennent entre 4 et 8 % d'oxygène, d'azote ou de carbone, aboutissant au changement de séquence de formation pour les plus contaminés. Rappelons, toutefois, que les mesures de nanocalorimétrie sont faites, *in situ*, juste après le dépôt de pulvérisation. La surface du calorimètre est certainement moins contaminée que l'échantillon de contrôle qui, lui, a été caractérisé *ex situ*.

Quoi qu'il en soit, le résultat important de ces mesures XRD est que la séquence habituelle est reproduite pour certains échantillons. On peut ainsi comparer cette séquence de formation, à 3 K/s, avec la séquence produite pendant un recuit à 10^5 K/s. Nous verrons que la séquence est modifiée.

5.4.4 Mesures de résistance sur échantillons de contrôle

La Figure 5.15 (a) présente les résistances de surface des échantillons de contrôle analysés en Figure 5.14 (a,b,c et f) et tracées en fonction de la température de recuit. Les épaisseurs de Ni vont de 10.6 nm par e-beam à 3 nm par pulvérisation. Le taux de chauffage est de 3 °C/s. La Figure 5.15 (b) montre la dérivée de la résistance de surface en

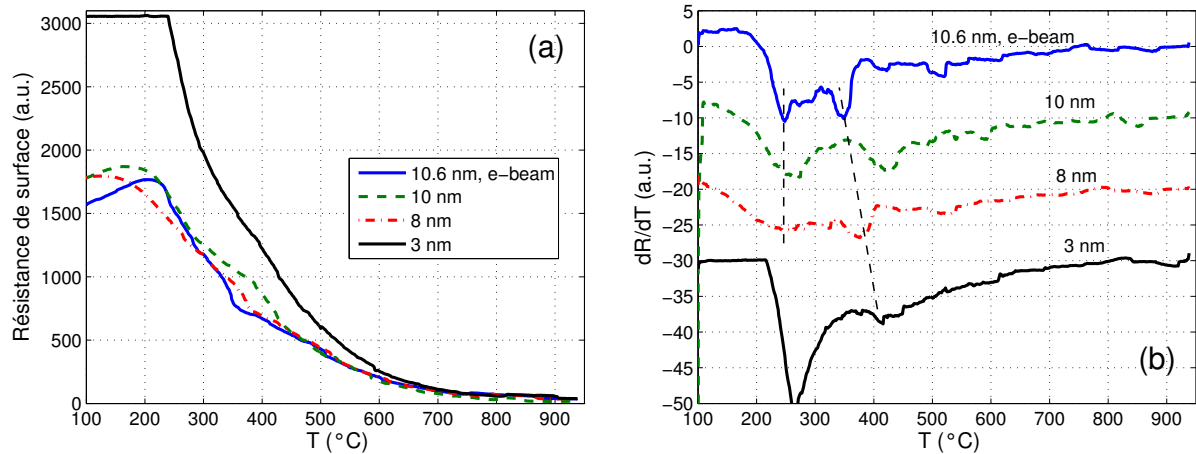


FIGURE 5.15 – (a) Résistance de surface en fonction de la température de recuit pour des échantillons de contrôle avec différentes épaisseurs de Ni. Le substrat est du Si(100) et le taux de chauffage est de 3 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$. En (b), la variation de la résistance en fonction de T tout au long du recuit. Les courbes ont été décalées pour plus de clarté.

fonction de la température. Les courbes ont été décalées afin de gagner en clarté.

Si on examine l'allure de la courbe pour 10.6 nm en (a) on retrouve ce qui est généralement observé au début du recuit : une augmentation de la résistance suivie d'une décroissance vers 200 $^{\circ}\text{C}$ marquant la formation des phases riches en Ni [42, 43, 50]. Ensuite, vers 350 $^{\circ}\text{C}$, la nouvelle pente de décroissance révèle la formation du NiSi, la phase de plus basse résistivité (10.5-18 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ [7]). Ces étapes de formation sont aussi bien visibles en (b) sous la forme des deux pics dans la dérivée de la résistance par rapport à la température. Pourtant, une différence majeure est observée. L'agglomération du NiSi ne se produit pas entre 550 et 650 $^{\circ}\text{C}$, là où on la voit généralement pour des couches épaisses, supérieures à 4-5 nm [42, 43] (voir la Figure 2.5 page 15). Dans nos mesures, aucun des échantillons ne semble subir une telle agglomération. Le comportement observé est donc inattendu pour 10.6, 10 et 8 nm. Néanmoins, nous verrons plus loin (section 5.4.6) que sur les calorimètres on constate clairement par SEM une agglomération, qui semble plus importante pour les plus grandes épaisseurs.

Sur la Figure 5.15 (b), nous avons tracé des lignes (en tirets) vis-à-vis des deux pics de formation des phases riches et du NiSi afin de suivre leurs positions en fonction de la température et de l'épaisseur de Ni. Le 1^{er} pic pour 3 nm n'est pas représentatif étant donné le comportement de la résistance jusqu'à 250 °C. Quoi qu'il en soit, deux aspects attirent notre attention. En premier lieu, les pics s'élargissent avec la diminution de l'épaisseur de Ni. Les changements de phases s'étalent donc plus en fonction de la température, indiquant un ralentissement dans la cinétique de formation. Ensuite, en se guidant des lignes en tirets, on semble remarquer un décalage du 2^{es} pic vers les hautes températures quand l'épaisseur diminue, excepté pour 10 nm par pulvérisation (tirets verts). Cette constatation suggère que la formation de NiSi est de plus en plus lente.

5.4.5 XRD en mode figure de pôles sur *c*-NC

Un schéma du montage est représenté à la Figure 5.16 (a). Le faisceau incident et le détecteur sont respectivement placés aux angles θ et 2θ . L'échantillon est disposé sur un goniomètre qui est amené à pivoter de 0 à 90° suivant les angles Ψ et Φ . Par la suite, une figure de pôles est reconstituée pour chaque distance interplanaire d , c'est-à-dire pour chaque angle 2θ mesuré. Sur la Figure 5.16 (b), on distingue les pôles de diffraction appartenant aux plans (220) du Si, pour $d = 1.92 \text{ \AA}$, tels que mesurés sur un nanocalorimètre avec 8 nm de Ni (éch. M7, équivalent à T3 sur la courbe bleue à la Figure 5.5 (b)), déposé par pulvérisation, et ayant subi un recuit jusqu'à 420 °C, à 82 kK/s. À titre de comparaison, l'échantillon de contrôle qui lui est associé est présenté à la Figure 5.14 (c), où il a été recuit à 3 K/s pendant une mesure XRD balayée en température.

La Figure 5.17 présente une vue d'ensemble des diffractions de l'échantillon, tracées en fonction de l'angle d'inclinaison Ψ et de d . L'image est reconstruite à partir des figures de pôles après intégration du signal suivant l'axe de rotation Φ . Les diffractions associées au substrat de Si sont visibles à $d = 1.65 \text{ \AA}$ et $\Psi = 73^\circ$ (311)(131) ou $\Psi = 25^\circ$ (113), à $d = 1.92 \text{ \AA}$ et $\Psi = 45^\circ$ (220) puis à $d = 3.13 \text{ \AA}$ et $\Psi = 56^\circ$ (111) (voir en annexe A.3). Ces diffractions, localisées, témoignent de la texture épitaxiale du Si. Celles associées au Ni, $d = 1.77 \text{ \AA}$ (200) et $d = 2.04 \text{ \AA}$ (111), sont présentes pour tout Ψ , signifiant une

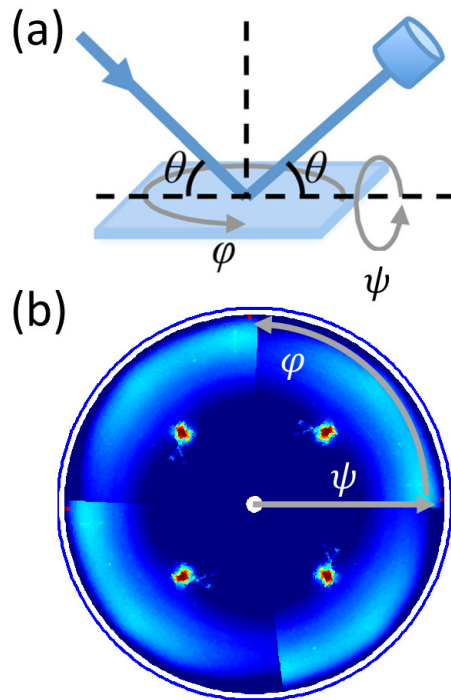


FIGURE 5.16 – (a) Schéma de principe du montage de diffraction des rayons X en mode figure de pôles. Le détecteur est placé à $\theta-2\theta$ du faisceau incident. L'échantillon pivote suivant Ψ et Φ . (b) Figure de pôle résultante de la mesure de 8 nm de Ni sur *c*-NC (éch. M7). Les 4 pôles appartiennent aux plans (220) du Si, $d = 1.92 \text{ \AA}$. Adaptée de la Fig. 2 de [55].

texture polycristalline. La courbe sombre qui s'étale le long de d entre 26 et 28° en Ψ est un artefact du détecteur, de même que l'augmentation d'intensité pour les Ψ élevés. À $d = 3.5 \text{ \AA}$, on note une bande de diffraction, désignée par Ni_xSi_y . Sa largeur suggère une large variation de d , soit du fait de petits grains ou de présence de beaucoup de dommages. De sa présence pour tout Ψ on pourrait identifier une relation avec la diffraction du Ni. La distance inter-planaire $d = 3.51 \text{ \AA}$ correspond à celle des plans (100) du Ni. Cependant, ceux-ci ne diffractent pas d'habitude à cause du facteur de structure. Ils ne devraient donc pas être visibles. Se peut-il que le mélange avec le Si fasse ressortir certains de ces

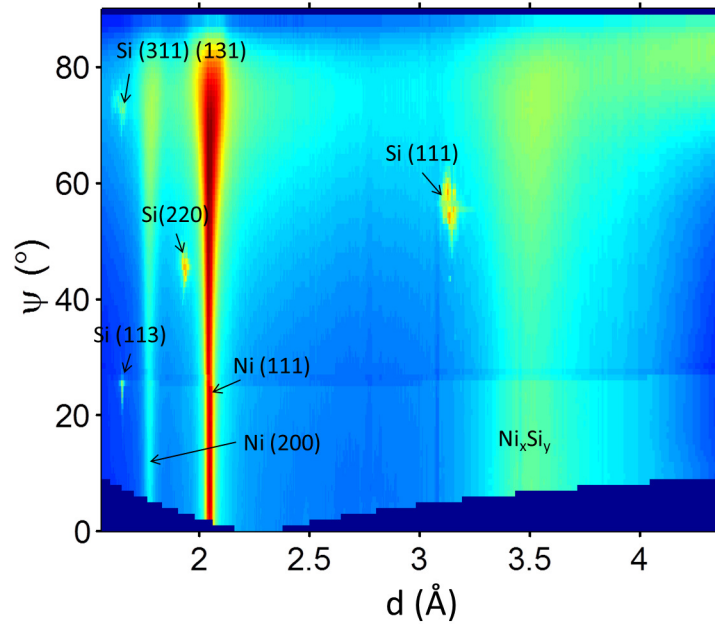


FIGURE 5.17 – Diffraction des rayons X en fonction de l’angle d’inclinaison Ψ et de la distance interplanaire d (voir la Figure 5.16) sur un échantillon de 8 nm de Ni sur Si(100) après une trempe à 420 °C (éch. M7). Suite à la mesure en mode figure de pôles, le signal est intégré suivant l’axe de rotation Φ .

plans ? Une autre possibilité viendrait de la phase Ni_3Si dont les plans (100) diffractent à $d = 3.5 \text{ \AA}$. Dans ce cas, nous devrions aussi voir les plans (110) former une ligne verticale à $d = 2.48 \text{ \AA}$, ce qui n’est pas le cas. On peut donc éliminer la présence de Ni_3Si .

De ce graphique nous n’observons pas d’autre phase. Le NiSi_2 , cubique, ayant un paramètre de maille similaire à celui du Si, pourrait éventuellement causer les diffractions prêtées au Si. Cependant, les plans (220) ne semblent pas diffracter autant que les plans (111), ce qui serait attendu avec du Si et non avec du NiSi_2 (voir l’annexe A.3 page 147). De plus, étant donné la température de trempe, 420 °C, et la présence de Ni résiduel, il est fort probable que le NiSi_2 n’est pu croître en quantité significative.

Quoi qu’il en soit, une observation attentive de chaque figure de pôles (pour chaque

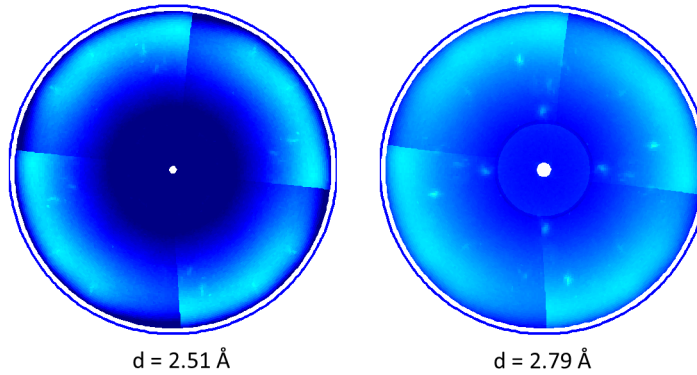


FIGURE 5.18 – Figures de pôles mesurées pour $d = 2.51$ et 2.79 \AA après la réaction de 8 nm de Ni sur Si(100) lors d’une trempe à $420 \text{ }^\circ\text{C}$.

d), nous a permis de repérer la présence d’une autre phase (voir Figure 5.18). En effet, à la Figure 5.17, nous avons intégré le signal suivant l’axe de rotation Φ , et certaines diffractions, si elles sont faibles, peuvent disparaître dans la sommation du signal. Ici, on distingue clairement des pôles de diffraction pour $d = 2.51$ et 2.79 \AA . Bien que nous n’ayons pas réussi à indexer adéquatement cette phase, ces diffractions suggèrent la présence de NiSi. Les pôles correspondraient aux plans (111)(102) et (011) du monosiliciure. Aussi, la phase est épitaxiale, et croît vraisemblablement à partir du c -Si, ce qui est compatible avec le NiSi. En revanche, les phases riches en métal telles que Ni_2Si ou θ devraient présenter des textures de fibre [49], or aucune texture semblable n’est observée.

5.4.6 SEM sur c -NC

La Figure 5.19 montre la surface, après réaction, de nanocalorimètres tels que observés par microscopie électronique à balayage (SEM). Les dépôts sont obtenus par pulvérisation magnétron et l’épaisseur de Ni varie de 3.3 à 16 nm. Aux fins de comparaison, les images sont toutes à la même échelle. La température maximale de recuit varie de 580 à 930 $^\circ\text{C}$. En tenant compte des courts-circuits à travers la membrane, on estime que l’erreur sur la

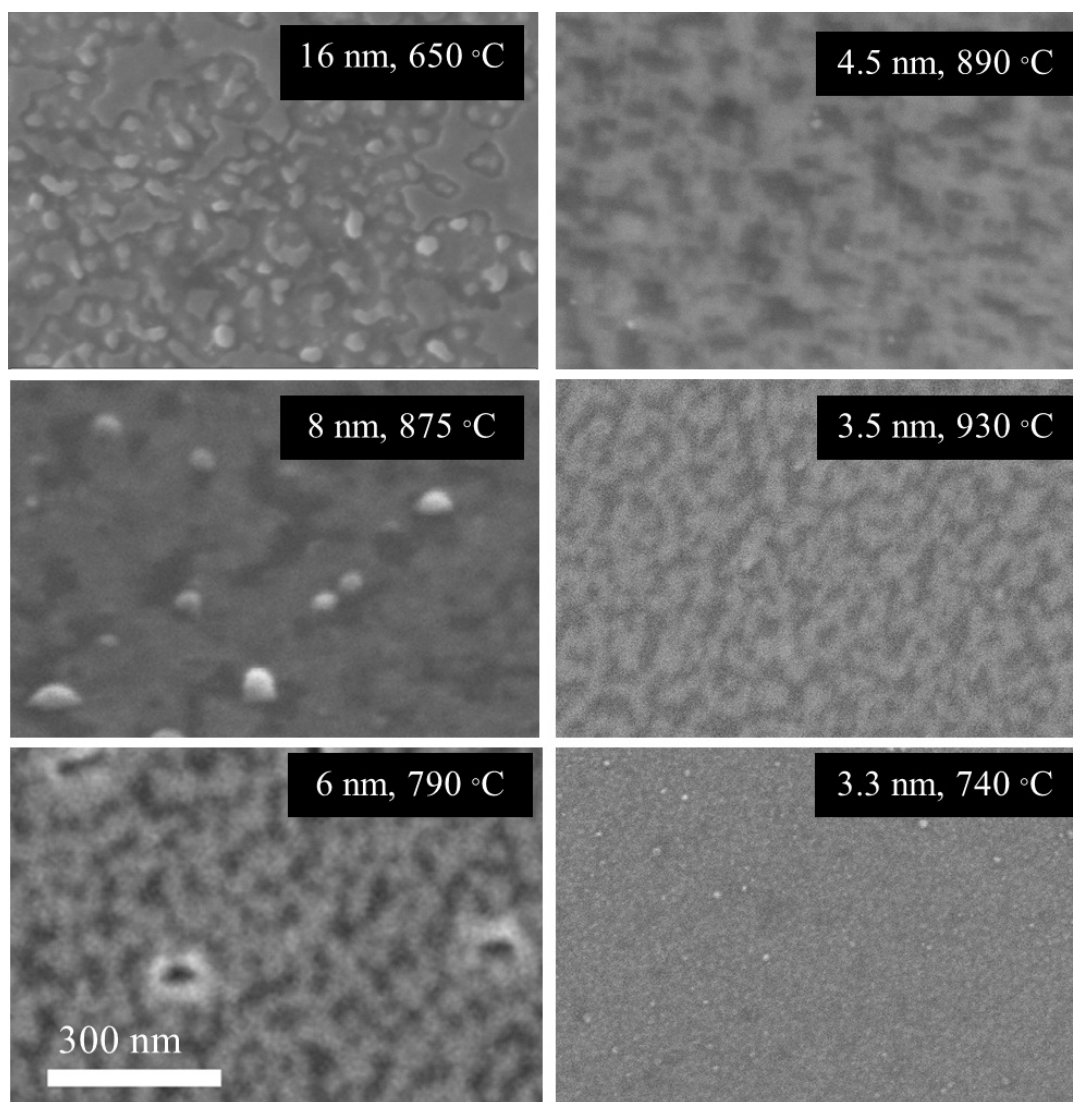


FIGURE 5.19 – Microscopie électronique à balayage (SEM) de la surface de différents nanocalorimètres, pour des épaisseurs de 3.3 à 16 nm de Ni déposé par pulvérisation. La température maximale atteinte lors de la réaction est indiquée.

température est d'autant plus grande que la couche est épaisse, et on suppose qu'elle est faible pour les couches de 3.3 et 3.5 nm.

Pour 16 nm, on constate le phénomène d'agglomération. À certains endroits, la couche initiale est encore présente, à d'autres on observe la présence de petites « billes » de teintes claires et de 50-100 nm de diamètre. Pour 8 nm de Ni, on observe encore des « billes » mais en moins grand nombre, et la couche initiale semble avoir complètement disparue. Notons que la température maximale est plus élevée. En dessous de 6 nm, les billes sont en moins grand nombre et de taille réduite, environ 10 nm.

L'agglomération se distingue par l'enchevêtrement de régions claires et sombres. En SEM, le faisceau électronique est sensible aux variations de charges. Les régions claires correspondent aux parties riches en Ni. Globalement, on observe que plus l'épaisseur de Ni diminue, plus l'enchevêtrement est fin. Ceci concorde avec les observations faites par De Keyser *et coll.* sur des couches inférieures à 10 nm [42]. Il est aussi attendu que l'agglomération soit plus sévère pour les plus hautes températures. Ainsi, la différence entre des échantillons similaires en épaisseur, 3.3 et 3.5 nm, peut s'expliquer par le fait que l'agglomération à 930 °C est plus avancée qu'à 740 °C. De même, l'échantillon de 4.5 nm paraît plus aggloméré que celui de 6 nm, cela est probablement causé par la différence de température finale, environ 100 °C. Rappelons également que nous avons un taux d'impureté non négligeable pour les dépôts par pulvérisation (voir la section 5.2). La formation d'un oxyde de silicium aura un impact sur le début de la réaction et sur sa vitesse. Il est aussi probable que les billes qui sont visibles soient le fruit de la fusion d'une couche résiduelle au-dessus d'un oxyde.

Une observation plus attentive des images SEM fait ressortir qu'il y a toujours percolation pour l'ensemble des échantillons. Le courant peut emprunter un passage non-ouvert d'un bord à l'autre. Ceci pourrait être une explication aux mesures de résistance de surface faites sur les échantillons de contrôle (voir la section 5.4.4). Pour les grandes épaisseurs, nous n'avons pas remarqué d'augmentation de la résistance causée par l'agglomération à haute température. Par SEM, on voit que, bien que les régions sombres soient plus vastes, elles ne le sont peut-être pas suffisamment pour induire un changement significatif de la

résistance.

5.4.7 Contraintes d'interface

La série d'images 5.20 montre, en section transversale, des images TEM de calorimètres *c*-NC, incluant la bande de *c*-Si. Les échantillons correspondent à ceux montrés en Figure 5.7 mais en vue élargie, afin de mieux observer la bande. Comme on l'a vu, le Ni mesure environ 9 nm initialement et réagit avec le *c*-Si pour donner du NiSi à 670 °C.

Si on s'intéresse particulièrement à l'état cristallin de la bande de *c*-Si, on observe des franges d'égale inclinaison. Elles correspondent aux cercles de diffraction de la source ponctuelle d'électrons, générée par le réseau mono-cristallin du Si. Ce qui frappe dans les images (a), (b) et (c), c'est que ces franges ne vont pas jusqu'à l'interface Ni(siliciure)/Si. Cette région sans frange révèle le caractère endommagé du Si. Inversement, pour l'échantillon en (d), les franges se terminent à l'interface NiSi/Si, témoignant de la recristallisation du Si. Par son existence, ce dernier spécimen exclut un endommagement causé par la préparation FIB. De plus, les calorimètres sont balayés plusieurs fois jusqu'à 800 °C, assurant une parfaite cristallinité de la bande *c*-Si avant le dépôt. Deux questions surgissent : pourquoi le Si est-il endommagé sur une si grande profondeur (20-40 nm) à la suite du dépôt ? Et quel impact cet endommagement va-t-il avoir sur la formation de phase ?

La 2^e question sera abordée plus loin dans la discussion. En ce qui concerne la 1^{re} question, nous n'avons actuellement aucune certitude. La couche endommagée semble être présente sur l'ensemble des dépôts. On l'observe sur tous les échantillons pour lesquels la température atteinte ne fut pas assez élevée pour initier la recristallisation. Son épaisseur varie d'un échantillon à l'autre entre 20 et 40 nm. Dans certains cas, la région paraît cristalline à haute résolution. Par exemple pour 9.9 nm de Ni tels que déposés (voir Figure 5.4 (a) page 74), en dessous de la couche amorphe de 2.5 nm, le Si semble cristallin. Cependant, à grossissement moins élevé, on observe clairement la limite à 15-20 nm sous le Ni entre une région « parfaitement » cristalline et la région mentionnée ci-dessus stressée et déviant les franges d'égale inclinaison.

Nous avons supposé qu'une température trop élevée laisserait le Ni diffuser dans le Si

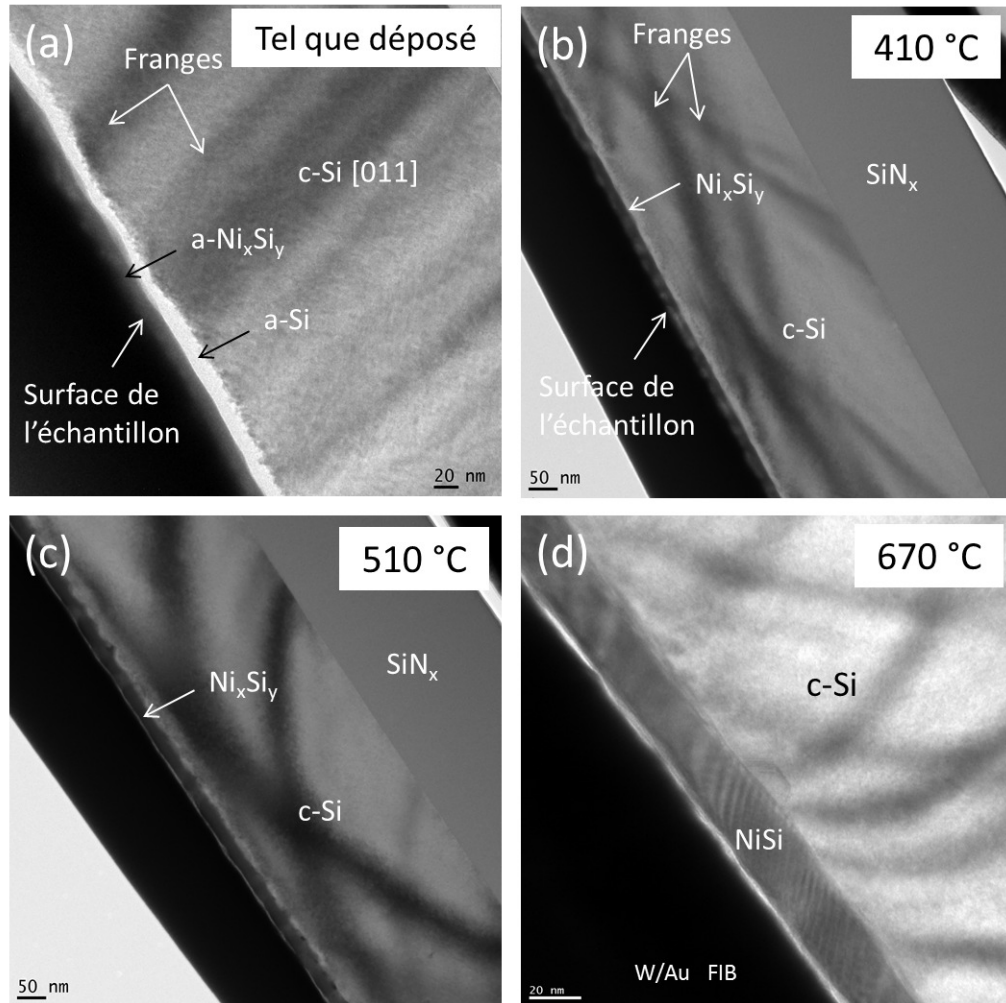


FIGURE 5.20 – Images X-TEM de calorimètres *c*-NC pour différentes étapes du recuit, similaire à la Figure 5.7 mais en vue élargie. La surface de l'échantillon est indiquée entre la couche de préparation FIB (noire) et la bande de *c*-Si repérée par les franges d'égale inclinaison.

pendant le dépôt. Une mesure de la température du porte échantillon n'a montré qu'une variation de 15 et 30 °C. De plus, si on se réfère à la section 5.3.3 sur le refroidissement de la bande, on constate que le temps de thermalisation pour passer de 600 °C à la température ambiante est largement inférieur au temps de dépôt. Ceci exclu que la bande du calorimètre chauffe exagérément. En outre, une mesure de nanocalorimétrie acquise pendant le dépôt indique une température de 35 °C pour le calorimètre. L'augmentation de la température pendant le dépôt ne semble pas être mise en cause.

Ce phénomène, visible sur les calorimètres, est-il présent sur les échantillons de contrôle de Si (100), épais de 450 μm ? Aucune image TEM n'a été obtenue pour procéder à la comparaison avec exactitude. Néanmoins, nous renvoyons le lecteur à la section 5.2.2 en page 70. Il est question de mesures RBS produites sur des échantillons de contrôle et sur lesquelles on suppose la diffusion de 0.2 % à 0.4 % de Ni à plusieurs dizaines de nanomètres sous le dépôt. On suppose aussi que la diffusion du Ni est la conséquence du dommage dans le Si et non la cause. Nous n'avons toujours pas d'idée précise sur la cause.

5.4.8 Résumé

Nous avons caractérisé les produits de réactions sur calorimètres et sur échantillons de contrôle. Nous avons procédé à l'aide des techniques TEM, RBS, SEM, EDS, de mesure de résistance et d'XRD en mode balayage et en mode figure de pôles. Nous avons fait les constatations suivantes :

- sur *c*-NC, les TEM montrent un mélange des composants dès le dépôt, accompagné d'un endommagement du *c*-Si sous-jacent ;
- **sur *c*-NC, la phase NiSi se forme pour les couches épaisses (9 nm de Ni).** Les couches plus fines exhibent la phase NiSi₂ comme phase finale ;
- **sur *c*-NC, la XRD en mode figure de pôles suggère la présence d'un mélange Ni-Si au début de la réaction exothermique.** La phase NiSi commence probablement à apparaître. **Les phases Ni₃Si, Ni₂Si ou θ ne sont pas observées ;**

- sur *c*-NC, les SEM montrent qu'un processus d'agglomération a lieu pendant le recuit ;
- sur *c*-NC, de sévères contraintes dans le *c*-Si sont présentes dès le dépôt à l'interface Ni/Si ;
- sur échantillons de contrôle, les XRD balayées en température à 3 K/s montrent la présence des phases δ -Ni₂Si, θ et NiSi, pour 10.6 et 8 nm ;
- sur échantillons de contrôle, les résistances de surface décroissent avec la température, mais ne révèlent pas d'effet d'agglomération à haute température.

5.5 Discussion

Précédemment, nous avons exposé nos résultats expérimentaux. Par la suite, nous allons analyser l'ensemble et tenter d'interpréter sous un aspect global l'évolution des formations de siliciures de Ni pour des couches très minces et à ultra-haut taux de chauffage. Tout d'abord, nous reviendrons sur l'interprétation des courbes de nanocalorimétrie, puis sur les effets que peuvent avoir dans nos expériences les impuretés et le dommage du Si. Ensuite, nous parlerons des mécanismes de formation et de l'agglomération de la couche. Enfin, les dernières sections feront un retour sur la séquence de formation ainsi que sur l'impact du taux de chauffage dans la séquence.

5.5.1 Interprétation du signal de nanocalorimétrie

Revenons sur les courbes de nanocalorimétrie. À l'aide de la Figure 4.1, nous avons expliqué que le signal dH/dT , associé à la réaction de formation de phase, provenait de la différence nette entre les signaux C_x des impulsions 1 et 2, C_x étant la différence de capacité calorifique entre les calorimètres *Ech* et *Ref*. La Figure 5.21 reprend la mesure de 9.3 nm de Ni sur *c*-Si et présente ces différents signaux. Le signal dH/dT , en tiret-pointillés, est négatif jusqu'à 590 °C. La réaction est donc exothermique et en accord avec une transformation de phase. Par contre, si on s'attarde sur les 1^{re} et 2^e impulsions, on constate que le signal brut est endothermique. Bien que c'est la différence entre les signaux qui importe, il demeure essentiel de comprendre cette augmentation de capacité calorifique afin de justifier l'application de la méthode de calcul.

Précédemment, nous avons soumis l'idée que des courts-circuits modifient la résistance équivalente du calorimètre et donnent au signal global l'allure endothermique qu'on lui voit (tirets verts). Si cette allure est présente dès la 1^{re} impulsion (ligne bleue pleine), alors elle est convoluée avec un signal exothermique qui a pour origine la réaction de formation. Maintenant, si on examine les variations abruptes dans le signal global, on se rend compte en s'appuyant sur le modèle des courts-circuits qu'elles ne peuvent provenir

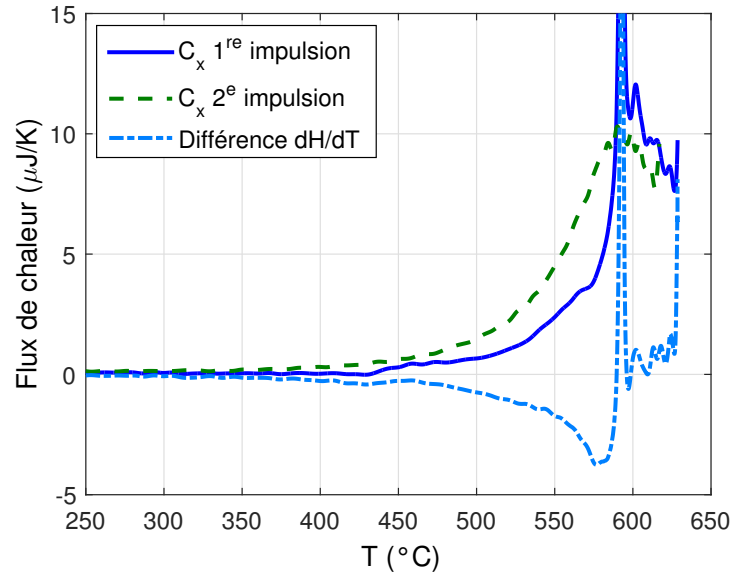


FIGURE 5.21 – Différence des capacités E_{ch} et R_{ef} en fonction de T pour la 1^{re} et la 2^e impulsion (ligne bleue pleine et tirets verts) et différence dH/dT des 2 impulsions (tiret-pointillés cyans) pour 9.3 nm de Ni sur c -Si.

de changements de résistance d'un siliciure en formation. D'autant plus pour le pic endothermique à 590 °C qui apparaît alors qu'il n'y a pas de transformation de phase.

Ce dernier pic peut, par contre, être interprété comme une transition de phase, de fusion par exemple. Cependant, une transition de phase étant réversible, pourquoi le pic n'apparaît-il pas à chaque impulsion ? La raison que nous invoquons, bien qu'avec réserve, est que la couche de siliciure se réarrange à partir du substrat sous-jacent. La fusion s'opère à 600 °C mais l'échantillon est ensuite porté jusqu'à 670 °C. La morphologie lors du refroidissement n'est donc pas la même. Nous supposons qu'il faudrait chauffer à plus haute température pour retrouver le pic de fusion. D'autres expériences et analyses devraient être menées pour confirmer cette hypothèse.

La décroissance du signal brut (non soustrait) à partir de 600 °C, pendant chaque impulsion, reste un point à éclaircir. Du point de vue de la mesure de calorimétrie, cette décroissance est associée à une augmentation de la résistance. Or, d'après le modèle des

courts-circuits établit, la résistance équivalente doit diminuer avec l'activation des porteurs de charges, qui augmente exponentiellement avec la température. L'explication réside probablement dans l'augmentation graduelle de la résistance de la couche de siliciure, ou de son contact avec le *c*-Si. La simulation des courts-circuits a montré que pour des résistances élevées de la couche, la résistance équivalente s'écartait peu de la résistance de la bande chauffante de Pt.

5.5.2 Effet des impuretés

L'effet des impuretés ou d'alliage dans la formation des siliciures métalliques en phase solide a largement été étudié [36, 47, 48, 50–52, 101–103]. Ces études traitent du ralentissement de la réaction, de la croissance épitaxiale assistée par l'oxydation (OME), de la stabilisation des siliciures à haute température ou de la relaxation de stress dans les couches. De la présence de quelques pourcents d'impureté dans le dépôt peut ainsi résulter de multiples phénomènes.

La caractérisation de nos dépôts a été montrée en section 5.2. Nous estimons alors à 2 % ou 3 % le taux d'oxygène dans la couche, avec 4-6 % de carbone et d'azote en plus lors d'un dépôt par pulvérisateur. L'oxygène peut ralentir voire empêcher la réaction. Les métaux réfractaires ont tendance à réagir avec le SiO₂ et former des oxydes métalliques [7]. Les liens sont très forts et la couche formée devient une barrière de diffusion empêchant la poursuite de la réaction. Pour d'autres métaux de transition, on sait que la formation de siliciures peut être ralenti par la présence d'oxygène, comme c'est le cas du Co avec un oxyde d'interface. Le Ni est connu pour ne pas être trop affecté [7]. En effet, dans le cas du Co, c'est le Si qui diffuse [15], il est donc stoppé par l'oxyde, tandis que dans le cas du Ni, c'est ce dernier qui diffuse.

Au cours de nos expériences on constate qu'une couche de SiO₂ se forme durant le recuit (voir Figure 5.7). Le fait qu'elle apparaisse durant le recuit suggère qu'elle se forme par diffusion de l'oxygène et du Si vers la surface au fur et à mesure que le Ni réagit plus en profondeur. Cependant, on peut aussi arguer que le Si diffuse vers la surface et réagit en grande partie avec l'oxygène ambiant dans la chambre. Or, la couche de SiO₂ en Figure 5.7

(d) de la page 90 mesure environ 2.5 nm d'épaisseur, ce qui demande un apport d'oxygène de approximativement 5×10^{15} molécules/cm². Si on calcule le flux d'oxygène durant le temps d'impulsion de 10 ms sous un vide d'environ 5×10^{-7} Torr, on arrive à une quantité de 2.5×10^{11} molécules/cm². Donc moins de 4 ordres de grandeur de ce qui est nécessaire. En revanche, si on considère les 3 % d'impureté dans la couche de 9.3 nm de Ni, cela donne approximativement 0.28 nm d'O, soit une monocouche atomique comprenant de l'ordre de 10^{15} atomes/cm², qui est du bon ordre de grandeur. C'est donc bien à partir de l'oxygène enfoui dans le dépôt que la couche d'oxyde croît en surface. Cela implique également la diffusion du Si à travers le Ni ou le siliciure en formation.

Pour certaines échantillons, on observe une forte agglomération du Ni ou du siliciure formant des billes en surface (voir Figure 5.19). Pour d'autres échantillons (voir Figure 5.14 (b), (d) et (f) page 101), la séquence diffère de la séquence habituelle, en produisant les phases Ni₃Si₂ ou Ni₃Si. Il semble assez évident ici que la quantité d'impureté a atteint un niveau tel qu'elle entrave la diffusion des espèces. On suspecte qu'une couche d'oxyde se forme sous la surface séparant une partie du siliciure amorphe du substrat. Rappelons que ces échantillons sont caractérisés *ex situ* et qu'aucune couche de surface, comme du TiN, n'a été ajoutée afin de les soustraire à la poursuite de l'oxydation. Il est fort probable que les mesures *in situ*, réalisées par nanocalorimétrie, soient plus représentatives de la réaction étudiée.

Quoi qu'il en soit, remarquons aussi que plusieurs de nos échantillons exhibent la « bonne » séquence de formation. Par exemple, les échantillons de contrôle de 10.6 et 8 nm déposés par évaporation et pulvérisation et recuits à 3 °C/s présentent les phases Ni₂Si, θ et NiSi suivi de l'agglomération vers 800 °C. Nous pouvons donc légitimement supposer que, même si nos conditions de dépôt ne sont pas parfaites - les pressions de base variant entre 4×10^{-8} et 6×10^{-8} Torr, certaines de nos mesures permettent d'apprécier les différences dans la réaction entre des recuits à bas taux de chauffage et des recuits à ultra-haut taux de chauffage.

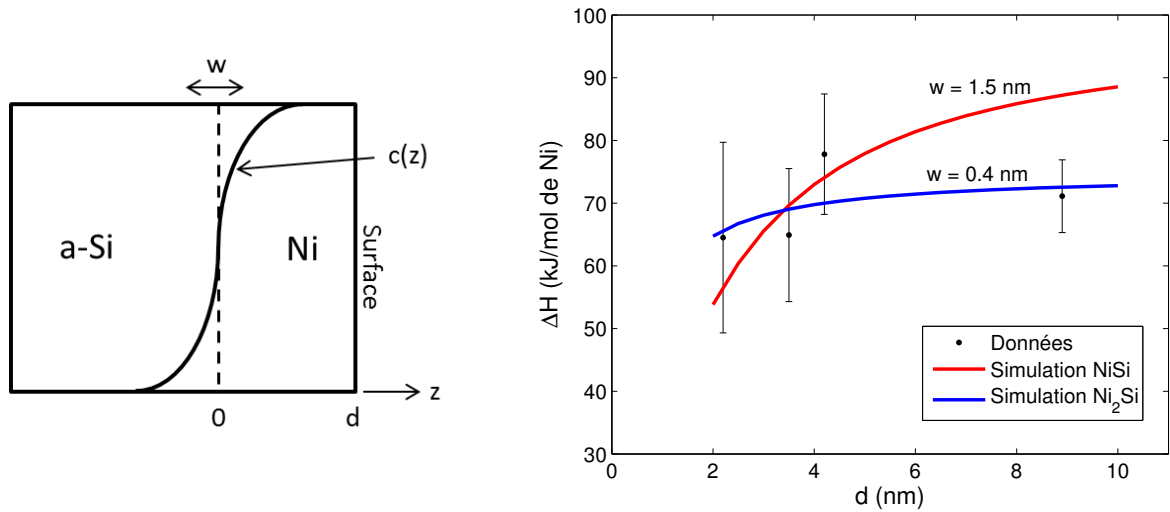


FIGURE 5.22 – À gauche, profil de concentration $c(z)$ du Ni à l’interface Ni/*a*-Si. La variable d est l’épaisseur du dépôt de Ni et w est la largeur de la région mélangée. À droite, simulation de l’enthalpie de formation ΔH en fonction de l’épaisseur d du dépôt et de la phase en formation, Ni₂Si ou NiSi. Les données correspondent aux mesures d’enthalpie des 1^{er} pic de la série **A** (voir le tableau 5.2).

5.5.3 Effet du profil de composition sur ΔH

À la section 5.3.2, nous avons argué que la phase qui se forme pendant la 1^{re} étape des expériences sur *a*-Si est probablement la phase Ni₂Si. Nous avons supposé aussi qu’il puisse s’agir du NiSi en considérant qu’une partie de l’enthalpie de réaction n’est pas mesurée car se produisant pendant le dépôt. Michaelsen *et coll.* ont d’ailleurs observé que plus la couche est fine plus l’écart entre l’enthalpie mesurée et sa valeur réelle est grand [104]. Les mêmes auteurs proposent un modèle pour déterminer la valeur qu’on devrait observer pour ΔH en fonction de la portion qui aurait déjà réagit. Nous allons utiliser ce modèle afin de voir qu’elle formation de phase, Ni₂Si ou NiSi, s’ajuste le mieux aux enthalpies ΔH mesurées. Ce modèle suppose un mélange des composants à l’interface Ni/*a*-Si avec un profil de concentration $c(z)$ en fonction de la profondeur, comme illustré

sur le schéma à gauche de la Figure 5.22. L'interface Ni/Si se situe à $z = 0$. Le dépôt de Ni a une épaisseur d et son profil de concentration $c(z)$ est caractérisé par w la largeur de la région de mélange. L'enthalpie observable ΔH s'écrit en fonction de l'enthalpie de formation ΔH_f de la phase considérée, de l'épaisseur d du Ni et de $c(z)$:

$$\Delta H = \frac{\Delta H_f}{d} \int_0^d c(z) dz. \quad (5.4)$$

La concentration $c(z)$ est déterminée en fonction de w , la largeur de la région de mélange :

$$c(z) = 1 - \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{2 \ln 2}{w} z\right). \quad (5.5)$$

La Figure 5.22, à droite, présente les simulations de ΔH en fonction de d et de la phase choisie, Ni₂Si ou NiSi. Nous avons ajouté les valeurs d'enthalpies mesurées (points noirs) en fonction de l'épaisseur du dépôt (voir tableau 5.2). Les simulations ont été ajustées par la méthode des moindres carrés aux enthalpies mesurées. Si on suppose la formation de Ni₂Si (ligne bleue), $\Delta H_f = 74.8$ kJ/mol de Ni, la simulation s'ajuste mieux avec $w = 0.4$ nm pour la largeur de la région de mélange à l'interface. Si c'est le NiSi qui est supposé (ligne rouge), et $\Delta H_f = 99.4$ kJ/mol de Ni, on obtient $w = 1.5$ nm. Les simulations tendent à favoriser l'hypothèse Ni₂Si. En effet, même si leurs incertitudes sont grandes, les enthalpies mesurées semblent varier peu autour de 70 kJ/mol. Or les simulations nous montrent que l'effet de l'épaisseur d du dépôt est d'autant plus important que l'enthalpie de formation ΔH_f est grand. Quand d diminue, ΔH chute beaucoup pour le NiSi, comparé au Ni₂Si, dont la variation est moins grande. Les valeurs de w semble aussi abonder dans ce sens. Étant donné que le dépôt a été réalisé par évaporation e-beam, la largeur de la région de mélange devrait être assez faible. La valeur de $w = 0.4$ nm, associée à la simulation du Ni₂Si paraît donc la plus réaliste. Par contre, cela contredit les observations faites par RBS sur les échantillons de contrôle (voir section 5.2.2). Elles suggéraient un mélange important des composants, de l'ordre de la couche. Rappelons toutefois que la RBS manque de résolution en profondeur pour ces épaisseurs, et que les substrats (lamelles de verre) ne se prête pas à une très bonne analyse.

5.5.4 Mécanismes de formation

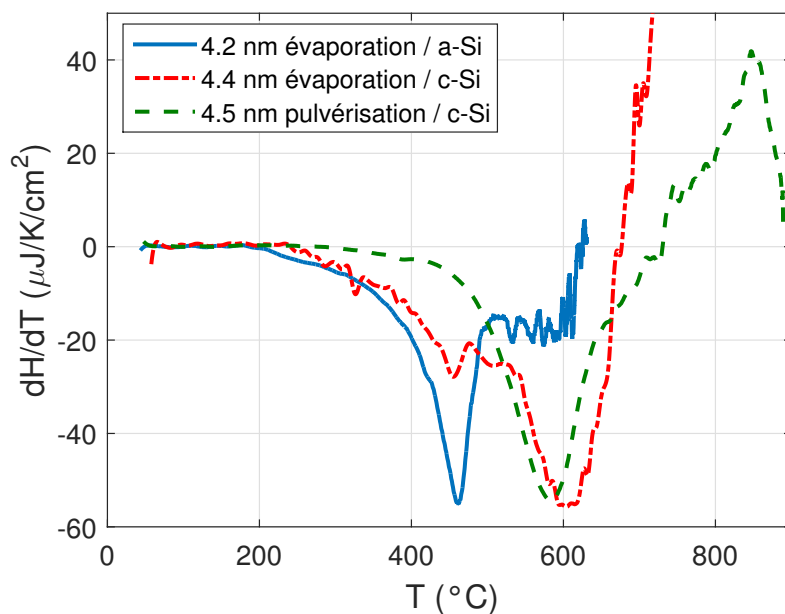


FIGURE 5.23 – Flux de chaleur en fonction de la température. L'épaisseur est comprise entre 4.2 et 4.5 nm. Le dépôt est effectué soit par évaporation e-beam soit par pulvérisation magnétron. Le substrat est *a*-Si ou *c*-Si. Les flux sont normalisés par la surface de dépôt.

La Figure 5.23 présente les flux de chaleur de trois expériences, avec des épaisseurs similaires (4.2, 4.4 et 4.5 nm), pour des techniques de dépôt différentes et des substrats différents. Ici, on suppose que l'effet des courts-circuits est réduit en raison de la finesse des couches. Comme nous l'avons déjà remarqué en section 5.3, chaque combinaison technique/substrat aboutit à un séquence de formation distincte. Ainsi, pour 4.2 nm sur *a*-Si, la réaction principale se situe avant 500 $^{\circ}\text{C}$ mais semble se poursuivre jusqu'à 630 $^{\circ}\text{C}$. La phase finale observée est du NiSi_2 polycristallin. Pour 4.5 nm par pulvérisation magnétron sur *c*-Si, la réaction majeure est centrée à 600 $^{\circ}\text{C}$ et se poursuit au-delà de 700 $^{\circ}\text{C}$. Les observations ne révèlent aucun composé cristallin à 500 $^{\circ}\text{C}$ (voir l'image 5.10 p. 95). Pour 4.4 nm sur *c*-Si par évaporation e-beam, nous observons un léger pic à 450 $^{\circ}\text{C}$ et un pic plus important centré sur 600 $^{\circ}\text{C}$. La phase finale est identifiée comme étant du NiSi_2

épitaxial.

Dans les sections qui suivent, nous allons tenter de déterminer les mécanismes qui mènent à ces résultats et voir s'ils sont en accord avec les formations usuellement rapportées. Au sujet de l'analyse elle-même, plusieurs facteurs doivent être considérés. D'abord, nous sommes à ultra-haut taux de chauffage, plus de 60×10^3 K/s. Si la séquence change drastiquement, il est possible que les modèles, élaborés pour des taux de chauffage de l'ordre de 1 K/s, ne s'appliquent pas du tout. Ensuite, plusieurs méthodes d'analyse ne peuvent être employées car elles supposent soit un recuit isotherme soit un taux de chauffage constant. C'est le cas de l'analyse de la dépendance du taux de croissance $\dot{x} \sim \beta(T) \cdot dH/dT$ en fonction du temps. Si $\dot{x} \sim 1/\sqrt{t}$ alors c'est la diffusion, si \dot{x} est constant alors ce sont les réactions aux interfaces. Cette analyse s'applique en mode isotherme mais pas en mode balayage. Également, nous ne pouvons pas appliquer la méthode de Kissinger [105,106], souvent utilisée pour déterminer les énergies E_a d'activation. Cette méthode consiste à produire une série de mesures à différents taux de chauffage β . En traçant $\ln(\beta/T_{pic}^2)$ en fonction de $(1/kT_{pic})$ pour chaque expérience, avec T_{pic} la température au sommet du pic de formation, on obtient une droite dont E_a est la pente. Il y a deux conditions : que le taux de chauffage soit constant, ce qui n'est pas le cas en nanocalorimétrie, et que les conditions initiales soient parfaitement les mêmes d'une expérience à l'autre, ce qui est difficilement garanti dans le cadre de notre étude. Quoiqu'il en soit, Molina-Ruiz *et coll.* ont appliqué la méthode de Kissinger à l'étude de la formation du Pd₂Si sur des calorimètres *c*-NC [57], et déterminent une énergie d'activation leur permettant de modéliser la formation, contrôlée par des processus de germination/croissance à l'interface Pd/Si, vers 400 °C, suivie par la croissance verticale de la couche par diffusion. Dans le cadre de notre étude, nous procéderons également à l'aide de modèles et nous discuterons du degré d'accord entre les processus simulés et nos observations expérimentales.

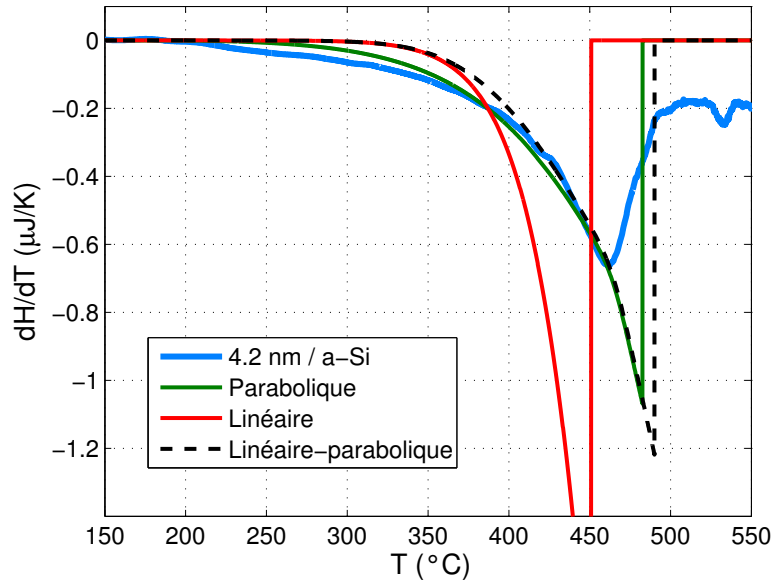


FIGURE 5.24 – Simulations de la réaction de 4.2 nm de Ni sur *a*-Si suivant un modèle linéaire (rouge), parabolique (vert) et linéaire-parabolique (tirets noirs).

Croissance non linéaire-parabolique

Nous avons mentionné auparavant que la croissance pouvait être contrôlée soit par la diffusion, soit par les réactions aux interfaces ou encore par la germination. La Figure 5.23 montre que dans les trois expériences le flux de chaleur dH/dt change graduellement et non abruptement. Ceci nous permet d'exclure de prime abord la germination comme processus initial. Concernant les autres processus, Nemouchi [107] et Hoummada [108] observent pour les couples Ni/*a*-Si et Pd/*a*-Si une croissance linéaire-parabolique, soit contrôlée et par les réactions aux interfaces et par la diffusion. Ils déterminent aussi une transition d'un régime à l'autre en fonction de l'épaisseur du siliciure et de la température. Ainsi, au regard de nos conditions expérimentales et de taux de chauffage aussi élevés que 65×10^3 K/s, nous nous attendons à ce que les réactions aux interfaces soit le processus contrôlant. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons simulé la croissance de 4.2 nm de Ni déposé par évaporation sur *a*-Si à l'aide de trois modèles : linéaire (contrôlé par

les réactions aux interfaces), parabolique (contrôlé par la diffusion) et linéaire-parabolique (compétition entre les réactions aux interfaces et la diffusion) (voir la section 2.2). Suivant le modèles linéaire l'épaisseur z de couche en fonction du temps croît comme suit :

$$\frac{dz}{dt} = K = K_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \quad (5.6)$$

avec K_i le coefficient pré-exponentiel et E_i l'énergie d'activation pour les réactions aux interfaces. Suivant le modèle parabolique, l'épaisseur évolue de la façon suivante :

$$\frac{dz}{dt} = \frac{D}{z} = \frac{D_0}{z} \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right), \quad (5.7)$$

avec D_0 le pré-facteur et E_d l'énergie d'activation pour la diffusion. Enfin, le régime linéaire-parabolique est simulé par le modèle développé par Gösele et Tu [13, 104, 109] en 1D (section 2.2) :

$$\frac{dz}{dt} = \frac{K}{1 + K \cdot z/D}. \quad (5.8)$$

La Figure 5.24 expose les résultats pour $K_i = 4 \times 10^7$ cm/s, $E_i = 1.5$ eV, $D_0 = 4$ cm²/s et $E_d = 1.5$ eV, ainsi qu'avec l'enthalpie de formation du Ni₂Si puisque c'est la phase la plus probable d'après l'analyse en section 5.3.2. Les paramètres sont, au départ, pris dans la littérature. Ils valent $K_i = 0.25$ cm/s, $E_i = 0.8$ eV [107], $D_0 = 0.09-0.32$ cm²/s et $E_d = 1.4-1.5$ eV [10, 99, 107, 110]. Puis, ils sont ajustés pour simuler au mieux l'expérience. On constate que l'ajustement est important pour K_i et E_i . L'idée est avant tout de montrer qu'aucun des trois régimes ne s'ajuste adéquatement à la courbe de données en bleue. Il est clair que les processus linéaires (courbe rouge) conduisent à une augmentation abrupte de la réaction et ne peuvent donc pas expliquer l'évolution modérée entre 200 et 400 °C. Et, en outre, les valeurs prises pour K_i et E_i diffèrent beaucoup de la littérature. Les processus paraboliques de diffusion (courbe verte) s'ajustent beaucoup mieux, les valeurs prises pour D_0 et E_d restant proches de la littérature. Cependant, ces processus n'arrivent tout de même pas à reproduire la courbure de la réaction ni la symétrie du pic. Dans ce modèle, l'épaisseur croît parallèlement à l'interface et quand le Ni est consommé en totalité, la réaction stoppe abruptement. Soulignons que la distribution en température ne peut pas

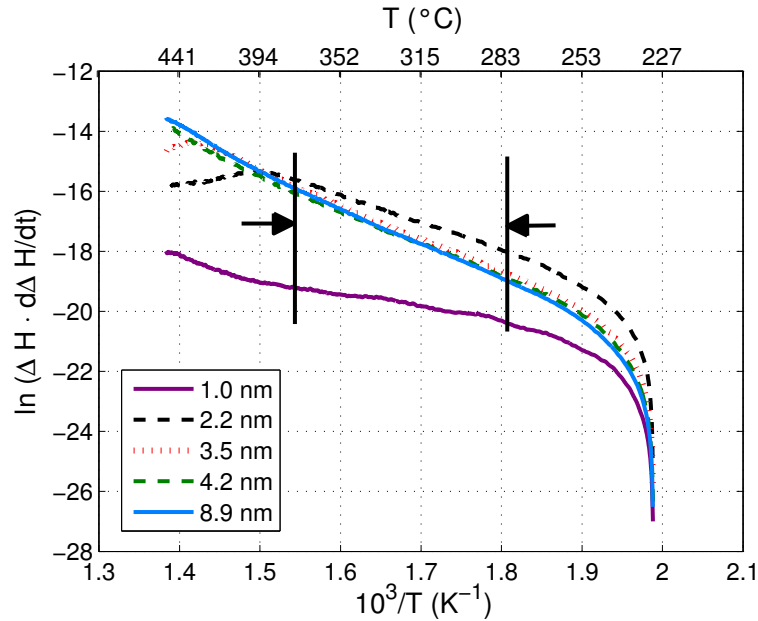


FIGURE 5.25 – Graphique de $\ln(\Delta H \cdot d\Delta H/dt)$ en fonction de l'inverse de la température pour les signaux de flux de chaleur des échantillons sur a -Si. Les lignes noires indiquent l'intervalle de mesure de l'énergie d'activation E_a .

être responsable de la forme du pic, l'incertitude valant de 3 à 5 °C en dessous de 660 °C (voir la section 4.4). Le modèle linéaire-parabolique (courbe en tirets noirs) combine les deux autres modèles et par le fait même s'éloigne de la courbe mesurée. En conclusion, une croissance 1D qui considère exclusivement ou non la diffusion et les réactions aux interfaces ne convient pas plus que la germination afin d'expliquer la réaction observée. Si on revient sur la Figure 5.23, on constate que pour l'ensemble des expériences, la croissance débute modérément et que les pics sont relativement symétriques dans la région du maximum de la réaction. Nous reviendrons sur cet aspect plus loin.

Croissance 1D et 2D

Tout d'abord, on constate que la diffusion est probablement le processus limitant le début de la réaction. Cette constatation est appuyée par les observations TEM et

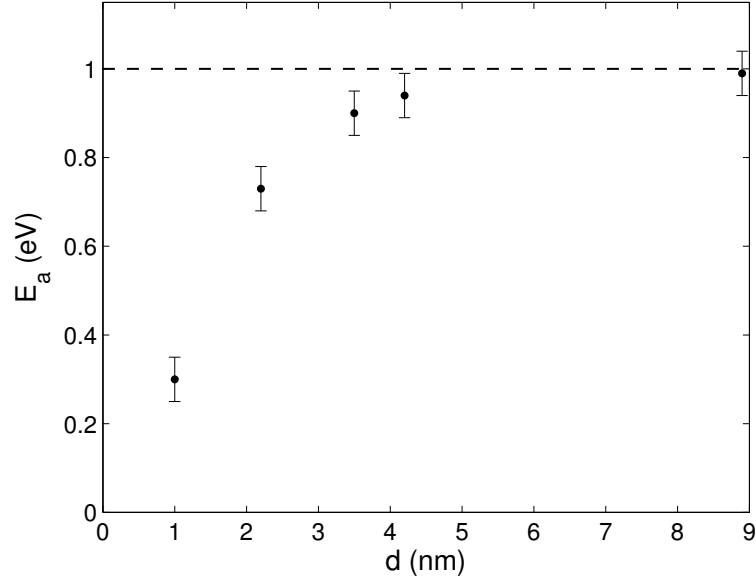


FIGURE 5.26 – Énergie d’activation en fonction de l’épaisseur de Ni, déposé sur un substrat de a -Si par évaporation e-beam.

RBS (pages 90, 95 et 99) qui, en dessous de 500 °C, démontrent une forte tendance au mélange Ni-Si sans, pour autant, révéler la présence de grain. Le mélange paraît uniforme. Néanmoins, la valeur de 1.5 eV pour l’énergie E_d de la formation du Ni_2Si est sans doute trop élevée. Nous avons alors tenté d’appliquer la méthode utilisée par Highmore [111] pour mieux déterminer cette énergie d’activation. Dans son étude, Highmore caractérise la réaction amorphe en phase solide du couple Ni/Zr. Il suppose une croissance contrôlée par la diffusion. Ainsi :

$$z \frac{dz}{dt} = D. \quad (5.9)$$

En supposant que l’enthalpie de formation ΔH_f est constante tout au long de la réaction et que le changement de capacité calorifique est négligeable en comparaison de l’évolution d’enthalpie ΔH , on multiplie de chaque côté par $(A \cdot \Delta H_f)^2$ et on obtient :

$$\Delta H \cdot \frac{d\Delta H}{dt} = (A \cdot \Delta H_f)^2 \cdot D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \quad (5.10)$$

où A correspond à l'aire du dépôt et ΔH à l'aire sous la courbe de flux de chaleur. Enfin, en traçant $\ln(\Delta H \cdot d\Delta H/dt)$ en fonction de $1/T$ (voir Figure 5.25), on obtient une droite dont la pente est E_d . La Figure 5.26 représente E_d tracée en fonction de l'épaisseur du dépôt. L'incertitude sur les valeurs représente la variation de l'énergie en fonction du choix des températures initiale et finale (ici 280 °C et 380 °C) pour l'intervalle de mesure de E_a (entre les lignes noires sur la Figure 5.25). On observe une dépendance de l'énergie d'activation en fonction de l'épaisseur de Ni, avec une asymptote vers 1.0 eV. La variation montre que considérer uniquement le processus de diffusion dans le cas des couches très fines n'est pas justifié. En revanche, pour les couches épaisses, l'asymptote indique que la diffusion peut être considérée comme le processus principal et, par ce fait, justifier la méthode de Highmore. En outre, l'énergie semble être majorée à 1.0 eV, ce qui est inférieur à 1.5 eV pour la formation du Ni₂Si. Le début de la réaction ne serait donc pas liée à la formation habituelle du Ni₂Si par diffusion, mais, comme nous pouvons le supposer, à l'accroissement d'une phase amorphe telle que décrite par Coffey *et coll.* [110] ou Clevenger *et coll.* [99], suivie d'une cristallisation.

La Figure 5.27 présente une nouvelle simulation pour l'expérience de 4.2 nm de Ni sur *a*-Si. Des processus de diffusion en 1D, perpendiculaire à la surface, sont pris en considération, avec $E_d = 0.94$ eV et $D_0 = 3 \times 10^{-4}$ cm²/s tels que déterminés par la méthode de Highmore. On constate que la simulation épouse mieux la mesure dans la 1^{re} partie de la courbe. Par contre, le pic n'est toujours pas bien simulé, ce qui suggère que la croissance de la phase Ni₂Si passe par plusieurs processus. L'aspect symétrique de la réaction à 450 °C peut, entre autres, être le résultat d'une réaction en 2D ou 3D. La Figure 5.28 schématise une évolution possible de la croissance. En (a), la phase amorphe *a*-NiSi croît suivant une diffusion en 1D, puis en (b), des grains de Ni₂Si se développent radialement en suivant une croissance 2D. Lors de cette dernière étape, la fraction de volume ayant réagi X_v est décrite par le modèle de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) [112–115] :

$$X_v = 1 - \exp(-X_{ex}). \quad (5.11)$$

Le volume X_{ex} représente la fraction de volume étendu qui ne tient pas compte de l'empie-

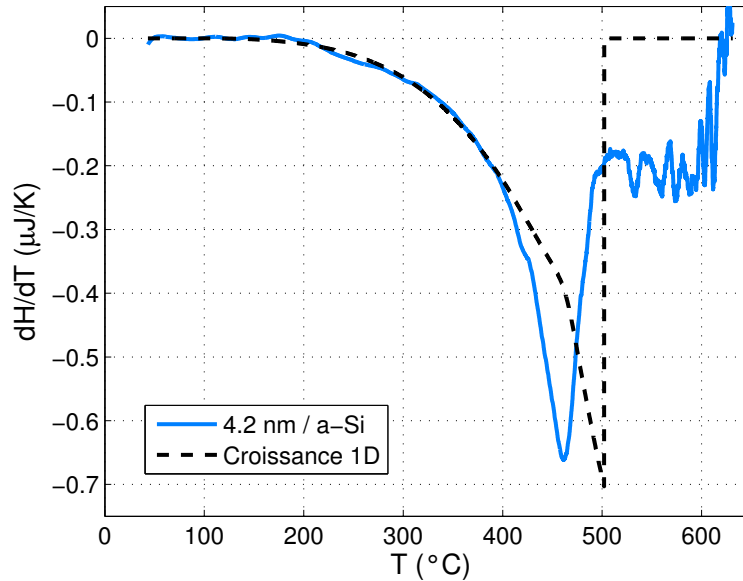


FIGURE 5.27 – Simulation de 4.2 nm de Ni sur *a*-Si en considérant un processus de diffusion, avec $E_d = 0.94$ eV et $D_0 = 3 \times 10^{-4}$ cm²/s.

tement des grains. Dans un 1^{er} temps la fraction de volume augmente, et par conséquent l'enthalpie fait de même. Dans un 2^e temps, la fraction diminue car moins de composé reste à réagir. Les pics de formation apparaissent symétriques. Enfin, le signal observé après 500 °C peut être attribué à la transformation en NiSi ou NiSi₂. L'enthalpie de transformation vaut approximativement $\Delta H = -29.1$ kJ/mol de Ni, en accord avec la différence d'enthalpies de formation déterminées au tableau 5.1, soit -24.6 kJ/mol de Ni pour le NiSi et -39.5 kJ/mol de Ni pour le NiSi₂. En faveur du NiSi, il y a les observations de Kumamuru *et coll.* faites sur la réaction de 17 nm de Ni sur *a*-Si par nanocalorimétrie [56]. Ils voient la formation du NiSi, mais le ratio Ni:Si est de 1.2, et la phase NiSi₂ ne peut pas se former. Ici, en faveur du NiSi₂, nous avons les TEM (Figure 5.12). Une phase NiSi₂ polycristalline semble s'être formée. La formation du NiSi₂, dès 500 °C, irait également dans le sens des observations faites par Guihard *et coll.* sur une couche de 10 nm de Ni qui réagit sur du Si amorphisé par implantation ionique [40]. Alors, l'intervalle d'existence

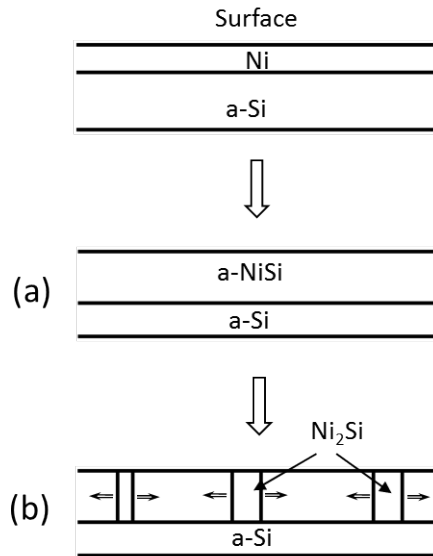


FIGURE 5.28 – Schéma de principe de la formation du Ni_2Si sur $a\text{-Si}$.

du NiSi est considérablement réduit, environ $50\text{ }^\circ\text{C}$, et le NiSi_2 apparaît dès $400\text{ }^\circ\text{C}$.

La Figure 5.29 présente la simulation de la réaction de 4.5 nm de Ni sur $c\text{-Si}$ (en tirets verts sur la Figure 5.23) et formant, comme on le suppose, la phase NiSi . Le pic centré à $580\text{ }^\circ\text{C}$ exhibe une symétrie caractéristique d'un processus de croissance $> 1\text{D}$. La courbe en tirets noirs simule cette croissance pour $n = 7.8 \times 10^{10}$ germes/ cm^2 , $K_i = 16\text{ cm/s}$, $E_i = 0.65\text{ eV}$ et $\Delta H_f = -87.5\text{ kJ/mol}$ l'enthalpie associée à la formation du NiSi . La supposition de cette phase se justifie d'une part par les températures atteintes et d'autre part par la mesure RBS d'un échantillon similaire (voir page 99). Le nombre de germes est déterminé approximativement à partir des images TEM, comme pour l'échantillon de 3.5 nm page 96. Enfin, la simulation décrit une croissance radiale des grains limitée par les réactions aux interfaces. Il est possible de considérer la diffusion. La simulation résultante demeure convenable mais, pour une énergie d'activation $E_a = 1.65\text{ eV}$ plus élevée, le pic est plus étroit et s'ajuste moins bien.

Comparativement à la réaction sur $a\text{-Si}$, la réaction sur $c\text{-Si}$ ne montre pas de croissance 1D en début de formation. Seul un léger signal entre 300 et $450\text{ }^\circ\text{C}$ semble se distinguer de la simulation. L'étape (a) décrite au schéma 5.28 pour la formation du Ni_2Si semble

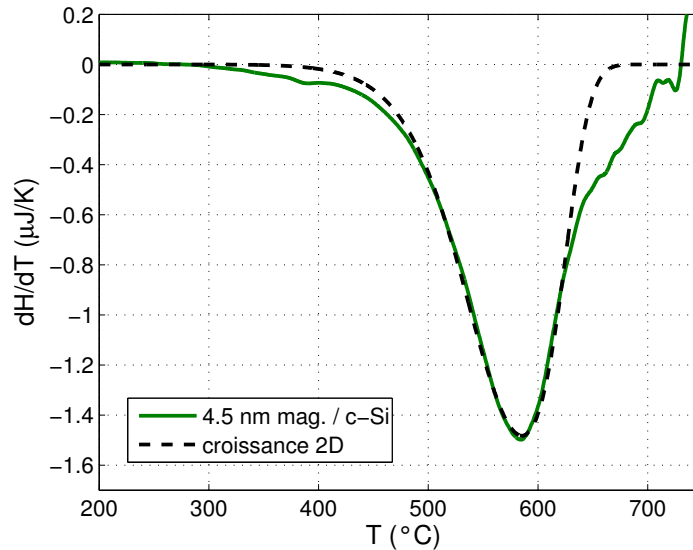


FIGURE 5.29 – Simulation de la formation de la phase NiSi à partir de 4.5 nm de Ni pulvérisés sur *c*-Si.

inexistante. La croissance suivrait alors un processus en 3D. Dans sa thèse, Fouet [95] présente une image TEM (reproduite et adaptée à la Figure 5.30) sur la formation du NiSi à partir de 3 nm de Ni sur Si(100), recuit à 2 °C/s jusqu'à 200 °C. L'échantillon présente une couche de surface d'environ 5.2 nm d'épaisseur avec des régions amorphes. De l'interface avec le Si, on distingue la phase NiSi qui croît, présentant des grains de forme triangulaires (voir Figure 5.30). Cela est en accord avec l'évolution du relâchement de chaleur qu'on observe. Le signal après 630 °C sur la Figure 5.29 ne peut provenir qu'en partie de la transformation en NiSi₂. En effet, l'enthalpie mesurée, -12.8 kJ/mol de Ni, est environ 4 fois plus élevée que ce qui est attendu pour cette transformation sur *c*-Si.

Croissance limitée par la germination

La réaction pour 4.4 nm de Ni déposés par e-beam sur *c*-Si montre un léger pic à 450 °C. Si on suppose qu'il s'agit de la formation de Ni₂Si comme dans cas précédent, l'énergie relâchée est alors trop faible. De plus, l'encart de la Figure 5.5 (b) montre que

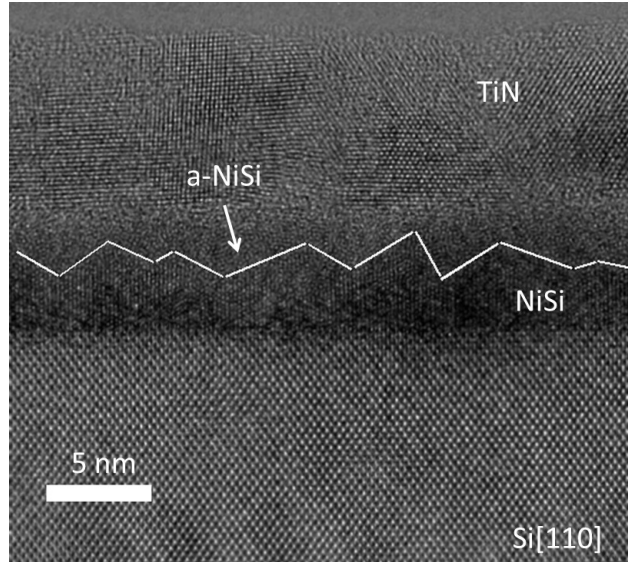


FIGURE 5.30 – Image TEM haute résolution de 3 nm de Ni sur Si(100), recuit à 2 °C/s jusqu'à 200 °C. Tirée de la thèse de J. Fouet [95]. La ligne brisée a été rajoutée ainsi que la désignation *a*-NiSi.

l'amplitude du pic ne dépend pas de l'épaisseur de Ni. En revanche, ce comportement est décrit par Coffey *et coll.* quand la croissance est limitée par la germination suivi d'une diffusion 1D en profondeur [99, 110]. On suppose alors que la réaction débute par la germination à l'interface avec une croissance latérale des germes selon le modèle JMA. Par la suite, les grains croissent en profondeur suivant un régime parabolique. Dernièrement, Molina-Ruiz *et coll.* ont utilisé ce modèle pour expliquer la formation de Pd₂Si par nanocalorimétrie [57]. Nous allons suivre leur exemple et essayer de simuler la croissance à partir de l'échantillon de 9.3 nm sur *c*-Si. Cet échantillon est bien caractérisé et montre clairement une phase NiSi comme phase finale. Ainsi, la fraction d'interface X_a ayant réagi est donnée par :

$$X_a = 1 - \exp(-n\pi r^2), \quad (5.12)$$

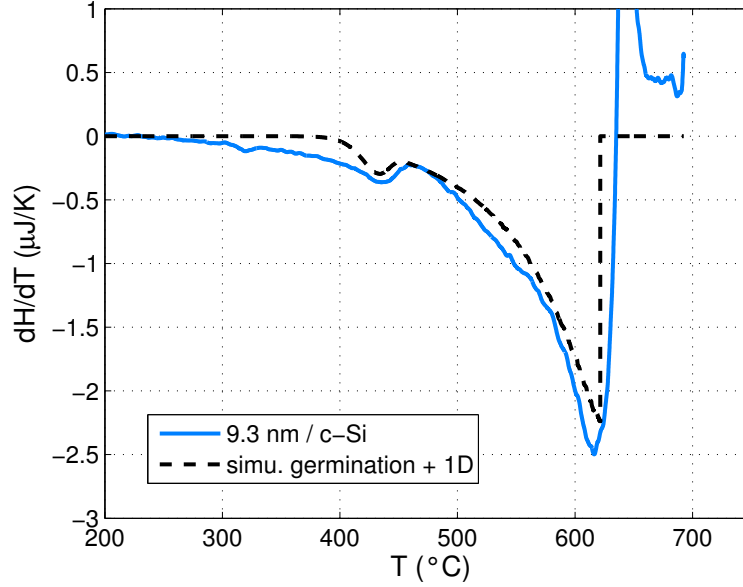


FIGURE 5.31 – Simulation de la réaction de 9.3 nm de Ni sur *c*-Si formant la phase NiSi lors d’une croissance contrôlée par la germination.

où n est le nombre de germes et r leur rayon moyen. On déduit le flux de chaleur en fonction de la température :

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dH}{dt} \cdot \beta = \Delta H_f \cdot A \cdot \left[\frac{dX_a}{dt} \cdot z + \frac{dz}{dt} \cdot X_a \right] \cdot \beta, \quad (5.13)$$

avec $\beta = dT/dt$ le taux de chauffage, ΔH_f l’enthalpie de formation du NiSi, exprimée en kJ/cm^3 , et A l’aire du dépôt. La variation de X_a en fonction du temps s’écrit :

$$\frac{dX_a}{dt} = 2n\pi r \cdot \exp(-n\pi r^2) \cdot \frac{dr}{dt}, \quad (5.14)$$

avec r qui suit une croissance linéaire :

$$\frac{dr}{dt} = K_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right). \quad (5.15)$$

L’épaisseur z du nouveau composé est contrôlée quant à elle par la diffusion et sa variation dans le temps est donnée par :

$$\frac{dz}{dt} = \frac{D_0}{z} \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right). \quad (5.16)$$

La Figure 5.31 présente la simulation de la réaction de 9.3 nm de Ni déposés par évaporation e-beam sur *c*-Si. Le signal mesuré est corrigé pour les courts-circuits en considérant la limite inférieure, tel que discuté au chapitre précédent. Le taux de chauffage β est tiré directement de l'expérience. Le nombre n de germes est estimé à partir d'images SEM produites sur des calorimètres après réaction et vaut approximativement $1.5 \pm 2.0 \times 10^{10}$. L'exposant doit être modifié de deux ordres de grandeur, soit 10^{12} , pour que des changements apparaissent. Le nombre de germes est également choisis fixe tout au long de la réaction. Nous avons fait des tests en introduisant dn/dt dans le modèle sans détecter de changement dans la simulation. Le rayon initial des germes r_0 n'a pas d'influence tant qu'il n'est pas de l'ordre du nanomètre, ce qu'on exclut d'après les observations faites par TEM. On choisit r_0 , et incidemment z_0 , comme négligeables, de l'ordre d'une fraction d'angström. Suivant la procédure de Coffey *et coll.*, nous prenons $nK_i^2 = 10^{28}$ [110]. Les paramètres n et K_i étant corrélés on peut déterminer K_i . La meilleure simulation de la réaction exothermique est obtenue pour $E_i = 1.50 \pm 0.02$ eV, $D_0 = 0.9 \pm 0.1$ cm²/s et $E_d = 1.52 \pm 0.02$ eV. Ces valeurs sont en accord avec celles trouvées dans la littérature sachant que ces dernières varient entre 1.35 et 1.65 eV [10, 52, 110, 116]. En outre, l'enthalpie de formation utilisée est celle du NiSi sur Si(100), soit $\Delta H = -87.5$ kJ/mol. Cependant, l'enthalpie calculée pour la réaction sur *a*-Si $\Delta H = -99.4$ kJ/mol (voir tableau 5.1) donne un meilleur ajustement. Ceci supporterait les observations TEM d'une amorphisation en phase solide.

Nous avons testé la simulation en prenant le signal corrigé (limite supérieure de la correction) ou non corrigé pour les courts-circuits. Dans les deux cas, les résultats demeurent acceptables mais les amplitudes des pics sont incorrectes d'au moins 20 %. Au demeurant, les énergies d'activation, $E_i = 1.48$ ou 1.5 eV et $E_d = 1.5$ ou 1.62 eV, restent dans les limites des valeurs connues.

Dans cette expérience, une conclusion apportée par ce modèle est que la croissance est limitée par la germination. Notons que la simulation ne représente pas bien le début de la réaction entre 200 et 400 °C. Même si les images TEM appuient la formation de germes à l'interface *a*-NiSi/poly-Si (image 5.7 (c) à 510 °C), elles suggèrent également

qu'une réaction d'amorphisation en phase solide s'est produite précédemment (images 5.7 (a) et (b)). L'enthalpie de formation en ce début de réaction paraît trop faible pour être attribuer à la formation de la phase cristalline Ni₂Si.

Si nous revenons à l'expérience de 4.4 nm sur *c*-Si, présenté à la Figure 5.23, nous sommes tenté d'associer le 1^{er} pic à l'amorphisation ainsi qu'à la germination à l'interface d'une phase NiSi. Cependant, le pic à 600 °C) ne semble pas être attribuable à la croissance par diffusion du NiSi mais plus à celle du NiSi₂, ce qui est conforté par des images TEM faites sur d'autres échantillons ayant des profils de flux de chaleur similaires.

5.5.5 Agglomération

Pour les échantillons sur *c*-Si, l'ensemble des mesures présente un pic endothermique en fin de réaction. Comme nous l'avons mentionné en section 5.3.2, les enthalpies mesurées sont comparables, bien que inférieures, aux enthalpies de fusion du NiSi ou du NiSi₂. Par exemple, dans le cas de 9.3 nm de Ni (voir Figure 5.31) l'enthalpie associée au pic à 630-640 °C équivaut à 28.8 kJ/mol de Ni. C'est un peu moins de la moitié de l'enthalpie de fusion du NiSi (65.1 kJ/mol de Ni) donnée au tableau 5.1 page 83. Néanmoins, plusieurs éléments contredisent le fait qu'il s'agisse d'une fusion partielle de la couche. En premier lieu, un point de fusion serait visible à chaque impulsion à la même température, ce qui n'est pas le cas. Ensuite, l'eutectique le plus bas du système Ni-Si se situe vers 964 °C et tout en considérant la dépression du point de fusion pour les couches fines, l'écart en température paraît considérable au regard d'une couche de siliciure dont l'épaisseur est d'environ 20 nm. En outre, nous avons constaté que la position du pic, en température, augmente en sens inverse de la diminution de l'épaisseur de Ni, allant à l'encontre de l'éventuelle observation de la dépression du point de fusion.

Par contre, aux températures où le signal endothermique apparaît, 550 à 750 °C, un phénomène d'agglomération est observé dans les couches minces (voir section 2.4). Il est d'ailleurs responsable de l'augmentation de résistance de surface. L'agglomération et le réarrangement nécessitent beaucoup de mobilité de la part des composants ou des molécules. C'est pourquoi les énergies impliquées dans le processus sont du même ordre

de grandeur que celles pour la fusion.

L'agglomération a été examinée dans le cadre de la stabilité thermique des siliciures de Ni [42, 45, 50, 102]. En 2010, De Keyser *et coll.* l'étudient pour des couches ultra-minces, de 1 à 10 nm de Ni sur Si(100) et recuit à 3 K/s [42]. Ils trouvent une épaisseur critique, environ 4 nm, au-dessus de laquelle la couche de NiSi agglomère. En dessous, ils observent la formation d'un siliciure épitaxial stable à plus haute température. Parallèlement, en 2009, Boragno *et coll.* étudient l'agglomération de fines couches de Ni sur SiO₂ pour des températures inférieures à 425 °C [100]. Ils concluent à deux régimes différents en fonction de l'épaisseur de Ni. Au-dessus de 5 nm, la croissance possible des grains conduit à l'agglomération de la couche, tandis qu'en dessous, la croissance des grains est inhibée et l'agglomération n'est plus possible. Saxena *et coll.* observent également le phénomène en 2005, mais pour des fines couches de Cu sur SiO₂, les températures allant jusqu'à 630 °C [85]. Ils proposent que l'agglomération se produit en deux étapes : la germination des vides par diffusion aux joints de grains puis la croissance des vides et des îlots par diffusion de surface. Pour les films les plus minces, la dernière étape est limitée car la tranchée entre les grains rejoint rapidement le substrat et la diffusion en surface du substrat est moins aisée. Pour les films épais, les vides s'initient aux joints de grains en surface du film et à l'interface du substrat. Quand la tranchée se forme finalement, les îlots sont déjà largement séparés.

Dans ces deux dernières études, la disposition est différente de De Keyser [42] ou de la nôtre. La couche n'est pas enfouie dans le Si mais réside en surface d'un substrat peu réactif. Quoi qu'il en soit, on peut imaginer le même principe pour les siliciures ultra-fins. Nous pouvons illustrer le principe à l'aide du schéma de la Figure 5.32. Supposons la formation préalable d'une couche de NiSi ou d'un mélange homogène Ni_xSi_y. Plus la couche est fine (schémas de droite) plus elle a tendance à former de multiples îlots lors de l'agglomération, les courbures de joints de grains se rejoignant rapidement. Cela produit autant de sites pour la germination du NiSi₂, telle qu'observée pour 3.5 nm à la Figure 5.11 page 96. Lors de la croissance de cette dernière phase, les cristaux atteignent vite la surface. Le réarrangement atomique est alors ralenti dû à la diffusion difficile entre les grains. En

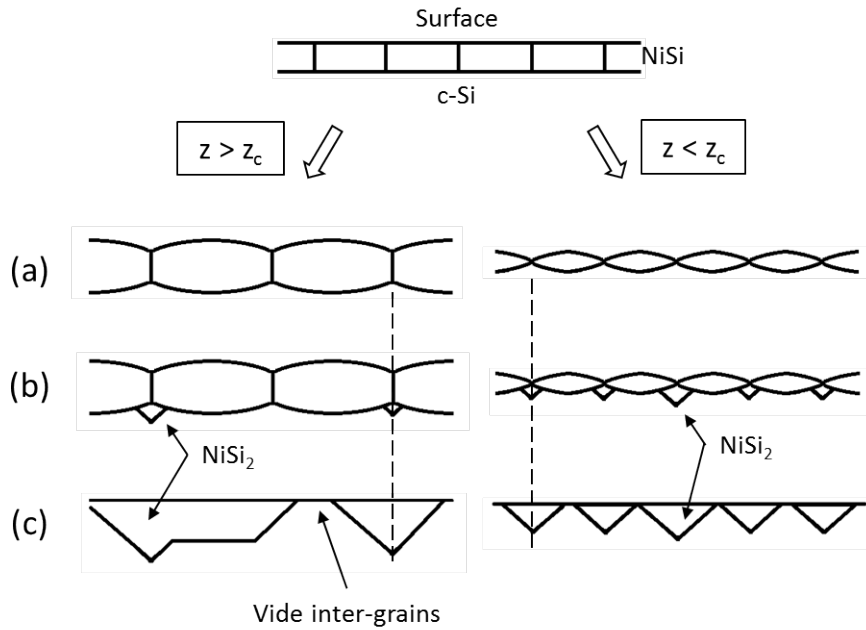


FIGURE 5.32 – Schéma de principe de l’agglomération et de la formation du NiSi_2 en fonction de l’épaisseur critique z_c de la couche précurseur de NiSi .

revanche, si la couche est suffisamment épaisse (schémas de gauche), la croissance des grains est encore possible lors de l’agglomération, la diffusion aux joints de grains étant élevée (voir Figure Figure 5.7 (d) page 90). Ensuite, les germes de NiSi_2 apparaissent aux triples jonctions, largement espacés les uns des autres. En fin de croissance, les nouveaux cristaux laissent des vides inter-grains importants. Il existe donc une épaisseur critique z_c au-dessus de laquelle la couche de NiSi formée, en agglomérant, conduit à la formation de vides inter-grains alors qu’en dessous les vides sont minimales. Cette épaisseur critique semble se situer entre 4 et 6 nm de Ni [42, 95, 100].

D’autres de nos observations appuient cette théorie. Les images SEM sur nanocalorimètres, page 108, montrent que l’agglomération est globalement moins sévère pour des couches de plus en plus fines, les grains sont plus petits et les vides (régions sombres) de moins grande taille. Les mesures de résistances sur échantillons de contrôle, page 103, montrent également que la résistance ne réaugmente pas à plus haute température, in-

diquant qu'il existe toujours un chemin de courant de surface et que par conséquent les grains restent proches les uns des autres.

En nanocalorimétrie, le décalage des pics endothermiques vers les hautes températures, quand l'épaisseur de Ni diminue, pourrait également trouver une explication ici. Le siliciure est enfoui dans du *c*-Si sous forme de grains. Comme nous l'expliquons ci-avant pour les couches très fines (schéma de droite à la Figure 5.32), plus les grains sont petits plus la diffusion est difficile à travers le substrat, ralentissant le réarrangement, et donc étalant et décalant les pics endothermiques vers les plus hautes températures.

Concernant les expériences sur *a*-Si, si on remarque quelques pics endothermiques, ceux-ci n'ont pas l'amplitude observée sur *c*-Si. L'explication proposée fait état des trop basses températures atteintes en fin de recuit. L'image 5.12 page 97 montre que le Si en dessous du siliciure est toujours amorphe, il n'y a pas eu recristallisation. Le NiSi₂ est également toujours polycristallin. L'étape de réarrangement n'a pas réellement débutée.

5.5.6 Impact du taux de chauffage

Dans cette section et les suivantes, nous revenons sur l'ensemble de nos observations et, reconstituons et discutons les séquences de formation à ultra-haut taux de chauffage, en fonction du substrat, de la technique de dépôt et de l'épaisseur de la couche.

Séquences de formation

Sur *a*-Si, par évaporation e-beam, nous supposons que ce sont les dépôts les plus propres. De 8.9 nm jusqu'à 2.2 nm, les mesures semblent indiquer la formation de Ni₂Si, suivi du NiSi ou du NiSi₂ entre 450 et 600 °C (voir la section 5.5.4). La formation débute vraisemblablement par une amorphisation en phase solide suivi par la croissance latérale de grains de Ni₂Si. L'amorphisation est contrôlée par la diffusion comme il a été rapporté pour le couple Ni-Zr [111]. Le signal calorimétrique (voir Figure 5.5 (c)) indique la croissance en séquence du NiSi ou du NiSi₂, suite à la formation complète du Ni₂Si. Les images TEM montrent, en fin de recuit vers 650 °C, la présence de NiSi₂ polycristallin.

Sur Si(100), par évaporation e-beam, on constate la formation de NiSi après 400 °C. La réaction débute par un processus de diffusion 1D formant, d'après les TEM (Figure 5.7) et l'enthalpie à basse température (Figure 5.31), un composé *a*-NiSi. Elle se poursuit par la germination et la croissance latérale des grains de NiSi à l'interface *a*-NiSi/*c*-Si. Une fois l'interface complétée, le NiSi croît en épaisseur suivant un processus de diffusion. Enfin, vers 600 °C, les germes de NiSi₂ apparaissent aux triples jonctions du NiSi et Si. Aucun indice d'une phase riche en métal n'est détecté avant la formation du NiSi. De plus, l'enthalpie exothermique à basse température exclue la croissance d'une telle phase.

Sur Si(100), par pulvérisation magnétron, nous supposons que ces dépôts ont le plus d'impuretés. Nous supposons aussi une inter-diffusion en début de réaction, mais moins importante que dans les autres expériences. À 420 °C, les mesures XRD en mode figure de pôles suggèrent l'apparition d'une phase épitaxiale supposée être du NiSi. Pour 4.5 nm, la simulation propose que la croissance se poursuit par la germination et la croissance 2D (Figure 5.29 (b)) ou 3D (Figure 5.30) du NiSi. À hautes températures et pour 6.8 et 3.5 nm, les images TEM font état de la phase NiSi₂ (Figures 5.9 et 5.11) comme phase finale. De nouveau, la formation de phase riche en métal n'est pas détectée.

Épaisseurs critiques

Dans la formation de phase de couches très fines de siliciures de Ni, des études récentes [50, 51, 95] ont mis en évidence l'existence d'une épaisseur critique z_c , d'environ 4 nm, en dessous de laquelle la séquence de formation change. Les phases riches en métal comme Ni₂Si et θ ne sont, dès lors, plus observées. En outre, Zhang [50] et Luo [51] observent entre 500 et 750 °C un siliciure épitaxial avec le substrat, de composition différente de NiSi₂. Luo l'identifie NiSi_{2-y} et suppose une structure dans laquelle les atomes de Ni occuperaient les 4 sites vacants du *c*-Si. Fouet analyse un échantillon de 3 nm de Ni sur Si(100) et suggère qu'une phase NiSi apparaît dès 100 °C [95]. À 400 °C, cette phase coexiste bien avec du NiSi₂. Fait important, en dessous de cette épaisseur critique, on constate une meilleure stabilité du siliciure en fonction de la température.

Pour nos échantillons de contrôle sur Si(100), nous observons aussi cette incidence

de l'épaisseur sur la séquence de phase. Recuits à 3 K/s, nos échantillons se comportent comme décrit précédemment. Pour les couches les plus épaisses, 10.6 et 8 nm, et le moins d'impuretés possible, la séquence se déroule comme espérée : δ -Ni₂Si, θ et NiSi (Figure 5.14 (a) et (c)). Pour 4.5 nm, proche de l'épaisseur critique z_c , aucune de ces phases n'est désormais plus visibles par XRD (Figure 5.14 (e)). En revanche, par nanocalorimétrie, avec des taux de chauffage de l'ordre de 80×10^3 à 110×10^3 K/s, la séquence paraît débiter par une amorphisation en phase solide suivie de la formation du NiSi ou du NiSi₂ vers 400 °C, quel que soit l'épaisseur considérée entre 9.3 et 3.5 nm, sur *c*-Si ou *a*-Si. La séquence ne permet pas de mettre en évidence une épaisseur critique basée sur la disparition des phases δ -Ni₂Si et θ .

Néanmoins, nous utilisons cette notion d'épaisseur critique pour justifier les processus d'agglomération visibles par nanocalorimétrie, SEM (Figure 5.19) et TEM. L'analyse calorimétrique permet de dire que le processus d'agglomération est plus lent pour les couches les plus fines. L'analyse TEM, elle, montre une différence de morphologie du NiSi₂ final entre les couches fines (3.5 nm, Figure 5.11) et les couches plus épaisses (6.8 nm, Figure 5.9). Nous élaborons alors un modèle qui, à partir d'une épaisseur critique z_c , explique l'augmentation de stabilité ainsi que le maintien d'une résistance de surface peu élevée.

Qui plus est, nous distinguons une autre épaisseur critique, que nous situons vers 1 nm. Les courbes de naocalorimétrie montrent clairement que pour 1 et 0.3 nm (voir Figures 5.5, la séquence n'arbore plus que le pic de formation du NiSi₂ vers 600 °C. On peut, dès lors, supposer que la couche de Ni est complètement mélangée depuis le dépôt. Pendant le recuit, le Ni se retrouve dans un environnement très riche en Si et le NiSi₂ est la seule phase ayant la possibilité de croître.

Amorphisation en phase solide

De notre étude, nous déduisons que le taux de chauffage a un impact sur la formation de phase des siliciures de Ni. Un des effets est qu'il inhibe la formation des phases riches en métal, excepté sur substrat de Si amorphe où le Ni₂Si semble toujours se former. Kummamuru *et coll.* font également cette observation lors de l'étude par nanocalorimé-

trie – avec des taux de chauffage similaires – de 17 nm de Ni sur *a*-Si [56]. Ils détectent la présence de la phase θ , donc par conséquent la phase δ -Ni₂Si puisqu’elles sont liées structurellement [49]. Sur Si(100), la diffusion du Ni est mise en évidence par la Figure 5.10 page 95 où on distingue encore les plans (111) du Si à 500 °C. À 10⁵ K/s, la réaction favorise le mélange des composants. C’est ce qu’on suppose aussi pour le *a*-Si (Figure 5.5 (c)) où une amorphisation en phase solide, telle que décrite par Clevenger dans les multicouches Ni/*a*-Si [99] ou Highmore dans le système Ni-Zr [111], semble prendre le pas sur la croissance par diffusion de la phase Ni₂Si, en tout cas dans les premiers instants de la réaction.

Rappelons que essentiellement trois facteurs sont nécessaires pour favoriser une amorphisation en phase solide [24, 25, 31] : (1) une enthalpie de mélange négative comme force motrice, (2) que l’un des composants diffuse beaucoup plus vite que l’autre à basse température et enfin (3) que la réaction se produise à suffisamment basse température afin d’éviter la germination et la croissance de phases cristallines. Le 1^{er} facteur est vérifié pour le système Ni-Si [99], le 2^e aussi, le Ni étant essentiellement l’élément qui diffuse dans les siliciures de basses températures Ni₂Si ou NiSi. Le 3^e facteur est moins évident. Le taux de chauffage étant très élevé, on peut s’attendre à ce que des températures suffisamment élevées pour faire germer des phases cristallines soient atteintes assez vite. Cela ne devrait donc pas favoriser la formation d’une phase amorphe. Un autre facteur nous paraît alors essentiel au vu de nos constatations. Outre l’existence de sites de germination, c’est l’existence d’un support sur lequel la phase puisse croître. Que cela soit pour nos couches fines ou épaisses, les dépôts de Ni ne montrent pas de réelles structures cristallines. Ceci est probablement relié à l’endommagement décrit page 110. Quoi qu’il en soit, l’absence d’une couche cristalline de Ni, a fortiori pour les couches ultra-fines où les composants sont mélangés, est peut-être l’absence de guide pour la croissance de la phase Ni₂Si. Dans ces conditions la phase amorphe est la seule pouvant croître.

5.6 Résumé

Nous avons analysé la formation de phase à ultra-haut taux de chauffage de siliciures de Ni ultra-minces, sur *a*-Si et Si(100). Nos principales conclusions sont les suivantes :

- **la séquence de formation de phase est modifiée à ultra-haut taux de chauffage.** Même en considérant les impuretés dans le dépôt, un changement de séquence est observé entre des échantillons recuits à 3 K/s et d'autres recuits à 10^5 K/s. Les phases Ni_2Si et θ ne sont pas détectées sur Si(100). Sur *a*-Si, le Ni_2Si réussit vraisemblablement à croître ;
- **la cinétique de formation semble débiter par une amorphisation en phase solide, contrôlée par la diffusion.** Sur Si(100), elle est suivie d'une croissance du NiSi , contrôlée par la germination à l'interface et par une croissance 1D pour les couches les plus épaisses, et par une croissance supérieure à 1D pour les couches les plus fines ;
- **2 épaisseurs critiques pour les dépôts, 4 nm et 1 nm, sont décrites.** La première épaisseur, déjà répertoriée dans la littérature, marque une transition dans la morphologie du siliciure à haute température. Au-dessus de 4 nm, l'agglomération conduit à des vides importants entre les grains. En dessous, les grains, plus petits, restent adjacents, et la couche gagne en stabilité en fonction de la température. La deuxième épaisseur est proche de 1 nm. En dessous de cette valeur, seule la phase NiSi_2 paraît se former ;

Chapitre 6

Conclusion

À l'aide de la nanocalorimétrie, nous avons étudiés, *in situ*, la formation de phase des siliciures de Ni à ultra-haut taux de chauffage (10^5 K/s), impliquant des couches ultra-minces (< 10 nm) de Ni déposées sur *a*-Si ou Si(100). Grâce aux calorimètres de type *c*-NC, nous avons pu présenter des mesures inédites de flux de chaleur de la réaction Ni/Si(100). Afin de mettre ces résultats en perspective, nous avons procédé à des mesures comparatives à l'aide de la diffraction des rayons X balayée en température à un taux de chauffage de 3 K/s. L'ensemble des échantillons a ensuite été caractérisé par différentes techniques : TEM, SEM, RBS, ERD-TOF, XRD en mode figure de pôles.

Rétrospectivement, la thèse peut être découpée en deux volets principaux. Le premier a rapport avec la problématique de courts-circuits dans les calorimètres *c*-NC, rencontrée à haute température. Le second traite spécifiquement de la formation de phase des siliciures de Ni à ultra-haut taux de chauffage.

6.1 Courts-circuits dans les *c*-NC

Dans un premier temps, nous nous sommes heurtés à un défi de taille concernant l'utilisation, à haute température, de calorimètres *c*-NC, appliqués à l'étude d'échantillons métalliques. Un artefact, sous la forme d'un signal endothermique anormal, était présent dans le signal de mesure. Une partie du projet a donc consisté à déterminer l'origine du

phénomène. En définitive, nous avons trouvé que la membrane des calorimètres, en SiN_x , comportait des microdéfauts et perdait son caractère isolant. Ajoutée à cela, l'activation des porteurs de charges intrinsèques à la bande de c -Si, à partir de 400 °C, générait des courts-circuits entre la métallisation de Pt et l'échantillon métallique. Ainsi, le signal endothermique anormal apparaîtrait sous deux conditions :

- que l'échantillon étudié soit conducteur et,
- que la température dépasse 400 °C.

Nous avons alors construit un modèle simple afin de reproduire le phénomène et, à partir de ce modèle, nous avons montré qu'il était possible de corriger le signal de calorimétrie avec une incertitude de ± 12 °C, pour 9.3 nm de Ni. Le phénomène diminue avec l'épaisseur de l'échantillon. Ainsi, nous avons pu tirer une compréhension des mesures faites à propos de la formation de phase des siliciures de Ni.

Concernant les microdéfauts dans la membrane de SiN_x , nous avons essayé de résoudre le problème lors de l'étape de fabrication en changeant la couche d'adhérence de la métallisation, du Mo à la place du Cr, ou en améliorant certains paramètres de dépôt – épaisseur, vitesse de dépôt et pression de travail – ou encore en protégeant la métallisation du HF lors des étapes de gravure humide. Malheureusement, cela n'a pas amélioré la stabilité des calorimètres ni évité la présence de courts-circuits. La poursuite du projet pourrait se faire suivant 3 axes. D'abord procéder à une analyse plus approfondie de la formation des défauts dans la membrane de SiN_x . La question est ici d'examiner la stabilité d'un composé non stoechiométrique, $\text{Si}_3\text{N}_{3.1}\text{H}_{0.05}$, comportant des microdéfauts et exposé pendant des heures à l'action du TMAH. Y a-t-il une réorganisation des composants localement suivie d'une décomposition par la solution basique ? Cela fournirait une meilleure compréhension du problème et ainsi de meilleures pistes pour solutionner le problème. En attendant, suivant un autre axe, il serait avantageux de modifier la méthode de fabrication en protégeant adéquatement la couche de métallisation lors de la gravure TMAH, voire à revenir à la métallisation comme dernière étape de fabrication, et ce, malgré le faible taux de fabrication des calorimètres. Enfin, une autre piste à exploiter serait

de chercher un composé plus stable à haute température pour la métallisation, soit sous forme d'une meilleure barrière de diffusion entre le SiN_x et le Pt, soit en tant qu'alliage de Pt (par exemple $\text{Pt}_x\text{Ir}_{1-x}$), stable à haute température et avec une bonne adhérence sur la membrane.

6.2 Siliciuration à ultra-haut taux de chauffage

Nous avons étudié les réactions de couches Ni comprises entre 0.3 nm et 9.3 nm, déposées par évaporation e-beam ou pulvérisation magnétron, sur des substrats de a -Si ou Si(100), et recuits à des taux de chauffage de l'ordre de 10^5 K/s. Nous avons comparé ces échantillons à des échantillons recuits à 3 K/s. Nos observations principales sont les suivantes :

- **la séquence de phase sur Si(100) est modifiée à ultra-haut taux de chauffage.** Ainsi, les phases riches en métal comme la δ - Ni_2Si ou la phase θ ne sont plus observées, quel que soit l'épaisseur de la couche initiale de Ni. En revanche, sur a -Si, la phase Ni_2Si réussit toujours à croître ;
- **la cinétique de formation débute par une amorphisation en phase solide (SSAR).** Sur c -Si, un mélange des composants est directement observé par TEM ;
- **les enthalpies de formation sont globalement plus élevées (jusqu'à 66 %) que celles rapportées pour les composés volumique du Ni-Si.** Mais il faut considérer les incertitudes sur les épaisseurs déposées et l'impact de courts-circuits sur le signal. Une confirmation est nécessaire, avec une meilleure caractérisation de la masse déposée et des calorimètres stables sur l'intervalle de température du recuit.

Nous devons cependant rappeler un point important concernant les dépôts. Nous avons mesuré de 2 à 8 % d'impuretés dans la couche de Ni, nos dépôts sur a -Si étant les plus propres. De l'ensemble de nos expériences, nous avons vu que la réaction était inhibée sur les échantillons les moins propres. D'autres mesures, impliquant de meilleurs vides,

devraient être faites afin d'évaluer l'impact de 1 ou 2 % d'impureté sur la vitesse de réaction.

D'autres observations, bien que non liées uniquement au taux de chauffage, méritent d'être mentionnées. Notamment :

- **un signal endothermique est systématiquement mesuré à haute température**, rentrant en compétition avec la fin de la formation de phase. Il témoigne d'un processus d'agglomération et de réarrangement de la couche. Aussi, plus la couche est fine, plus le signal s'étale à température élevée ;
- **2 épaisseurs critiques du dépôt sont décrites**. La première épaisseur, répertoriée entre 4 et 6 nm de Ni, marque une transition dans la stabilité de la couche de siliciure face à l'agglomération. Nous avons tenté de relier, à l'aide d'un modèle, cette notion de stabilité au décalage des signaux endothermiques, en montrant que plus les grains sont petits, plus la diffusion, et ainsi le réarrangement entre les grains, sont rendus difficiles.

La deuxième épaisseur critique est estimée proche de 1 nm de Ni. En dessous, une seule phase semble se former vers 400-500 °C, telle que le montre la nanocalorimétrie. Nous pensons qu'il s'agit du NiSi₂.

Une autre observation, qui nous paraît importante, est celle sur la diffusion du Ni, à hauteur de 0.2 à 0.4 %, qui se produit dans le Si dès le dépôt. Pourtant, nous devons rester prudents. Les quantités sont faibles, et nous nous appuyons uniquement sur la RBS, avec une résolution en profondeur de 10 nm approximativement. Et l'origine de cette diffusion n'a pas été éclaircie. Néanmoins, si cette diffusion est avérée, nous pensons qu'elle peut influencer singulièrement le début de la réaction.

Concernant les siliciures métalliques en général, en raison des difficultés que nous avons rencontrées avec les courts-circuits dans les *c*-NC, nous n'avons malheureusement pas eu le temps d'étendre notre étude à d'autres systèmes M-Si. Cette étude montre bien la complexité de la cinétique de formation pour des couches aussi minces à des taux de chauffage aussi élevés. Il aurait été intéressant, notamment, de comparer le début de la formation

en fonction de l'espèce qui diffuse, et compléter les expériences avec Pd ou Co. Un autre aspect qui mérite plus d'attention est l'agglomération. Peut-on tirer plus d'information de la nanocalorimétrie (enthalpie de réaction) afin de sonder plus précisément les mécanismes impliqués dans le transport de matière et la réorganisation de la couche ?

Annexe A

A.1 Chaleurs spécifiques

Le tableau A.1 expose les coefficients polynomiaux de la fonction de la chaleur spécifique des matériaux composant les calorimètres *c*-NC. La fonction est de la forme :

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 + FT^5. \quad (\text{A.1})$$

TABLE A.1 – Coefficients associés à la chaleur spécifique des matériaux du *c*-NC.

Matériau	A (J/g/K)	B (J/g/K ²)	C (J/g/K ³)	D (J/g/K ⁴)	E (J/g/K ⁵)	F (J/g/K ⁶)
Si*	-3.37	123.55×10 ⁻³	-210.60×10 ⁻⁶	165.67×10 ⁻⁹	-47.74×10 ⁻¹²	4.11×10 ⁻¹⁸
Si ₃ N _{3.1} **	0.80	7.88×10 ⁻⁴	-3.46×10 ⁻⁷	-	-	-
Pt†	0.125	0.27×10 ⁻⁴	-0.02×10 ⁻⁷	-	-	-
Ni†	0.252	5.88×10 ⁻⁴	13.84×10 ⁻⁷	-	-	-

* extrapolé d'un graphique d'après Okhotin *et al* [117].

** d'après Anahory *et al* [1].

† d'après Hajra [118].

A.2 Diagramme de phase su système Ni-Si

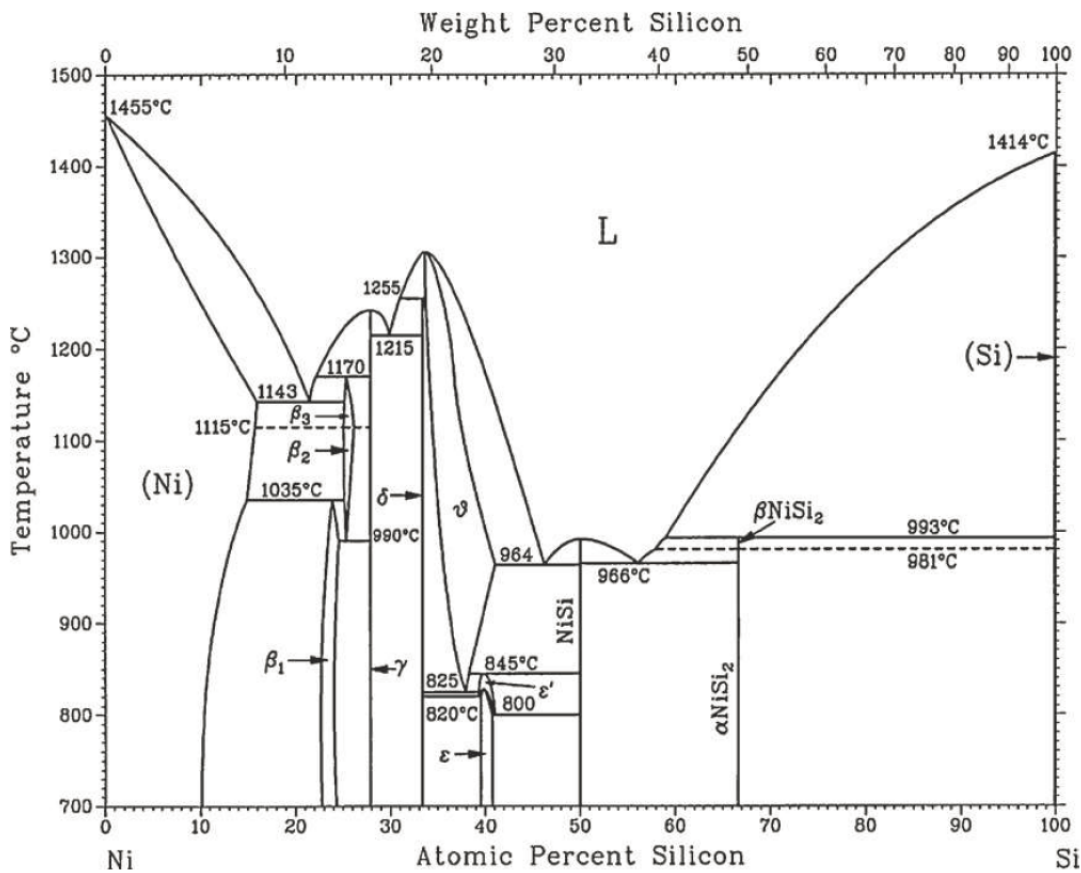


FIGURE A.1 – Diagramme de phase du système Ni-Si.

A.3 Diffractions XRD des composés Ni-Si

Voir le tableau [A.2](#) ci-après.

TABLE A.2 – Sélections des diffractions les plus intenses du système Ni-Si

Phase	structure (groupe)	Plans h k l	Int. (%)	d (Å)	2θ ($\lambda = 1.797$) (°)	Réf. JCPDS
Ni	Cubic (Fm3m)	1 1 1	100	2.03	52.43	04-0850 [61]
		a : 3.5238 2 0 0	42	1.76	61.32	
Ni ₃ Si	Cubic (Pm3m)	1 0 0	30	3.50	29.75	06-0690 [62]
		a : 3.5056 1 1 0	30	2.48	42.25	
		1 1 1	100	2.02	52.82	
		2 0 0	70	1.75	61.75	
Ni ₂ Si	Orth. (Pbnm)	2 1 1	37	2.32	46.46	73-2092 [64]
		a : 7.06 3 0 1	100	2.02	53.72	
		b : 4.99 1 2 1	100	2.02	53.72	
		c : 3.72 0 0 2	31	1.96	57.77	
θ	Hex. (P63/mmc)	1 0 1	18	2.73	38.39	80-2283 [65]
		a : 3.805 1 0 2	100	1.96	54.46	
		c : 4.89 1 1 0	91	1.90	56.36	
		2 0 2	20	1.37	82.23	
Ni ₃ Si ₂	Orth. (Cmc21)	6 0 0	100	2.04	52.32	17-0881 [66]
		a : 12.229 2 4 2	100	2.01	53.08	
		b : 10.805 3 1 3	100	1.97	54.12	
		c : 6.924 5 1 2	80	1.96	54.42	
		3 5 0	80	1.91	56.12	
NiSi	Orth. (Pnma)	0 1 1	77	2.82	37.12	38-0844 [67]
		a : 5.233 2 0 0	36	2.61	40.18	
		b : 3.258 1 1 2	88	1.98	54.03	
		c : 5.659 2 1 1	100	1.92	55.84	
		1 0 3	33	1.77	60.82	
NiSi ₂	Cubic (Fm3m)	1 1 1	100	3.12	33.48	43-0989 [68]
		a : 5.416 2 2 0	100	1.91	55.93	
		3 1 1	20	1.63	66.90	
Si	Cubic (Fd3m)	1 1 1	100	3.13	33.37	77-2111 [69]
		a : 5.4198 2 2 0	55	1.92	55.93	
		3 1 1	30	1.63	66.71	

Bibliographie

- [1] Y. Anahory, M. Guihard, D. Smeets, R. Karmouch, F. Schiettekatte, P. Vasseur, P. Desjardins, Liang Hu, L.H. Allen, E. Leon-Gutierrez, and J. Rodríguez-Viejo. Fabrication, characterization and modeling of single-crystal thin film calorimeter sensors. *Thermochimica Acta*, 510(1-2) :126 – 136, 2010.
- [2] C. Lavoie, F.M. d’Heurle, C. Detavernier, and Jr. Cabral, C. Towards implementation of a nickel silicide process for CMOS technologies. *Microelectronic Engineering*, 70(2-4) :144 – 57, 2003.
- [3] F.M. d’Heurle. Nucleation of a new phase from the interaction of two adjacent phases : some silicides. *Journal of Materials Research*, 3(1) :167 – 95, 1988.
- [4] F.M. d’Heurle. Nucleation of new solid phases from chemical interactions at an interface. *Journal of Vacuum Science Technology A*, 7(3) :1467 – 71, 1989.
- [5] D.A. Porter and K.E. Easterling. *Phase Transformations in Metals and Alloys*. Taylor & Francis Group, second edition, 2004.
- [6] F.M. d’Heurle. Silicide interfaces in silicon technology. *Journal of Electronic Materials*, 27(11) :1138 – 47, 1998.
- [7] L.J. Chen. *Silicide Technology for Integrated Circuits*. The Institution of Electrical Engineers, 2004.
- [8] D. Gupta. *Diffusion Processes in Advanced Technological Materials*. William Andrew, first edition, 2005.

- [9] K-N. Tu. *Electronic Thin-Film Reliability*. Cambridge, 2011.
- [10] P. Gas and F.M. d'Heurle. *Diffusion in Semiconductors and Non-Metallic Solids*. Landolt-Bornstein, 1998.
- [11] G.V. Kidson. Some aspects of the growth of diffusion layers in binary systems. *Journal of Nuclear Materials*, 3(1) :21 – 29, 1961.
- [12] B.E. Deal and A.S. Grove. General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon. *Journal of Applied Physics*, 36(12) :3770, 1965.
- [13] U. Gosele and K.N. Tu. Growth kinetics of planar binary diffusion couples : ‘thin-film case’ versus ‘bulk cases’. *Journal of Applied Physics*, 53(4) :3252 – 60, 1982.
- [14] J.W. Christian. *The Theory of Transformations in Metals and Alloys Part 1 Equilibrium and General Kinetic Theory*. Pergamon Press, 2nd edition, 1975.
- [15] S.S. Lau, J.W. Mayer, and K.N. Tu. Interactions in the Co/Si thin-film system. I. kinetics. *Journal of Applied Physics*, 49(7) :4005 – 10, 1978.
- [16] K.N. Tu, G. Ottaviani, R.D. Thompson, and J.W. Mayer. Thermal stability and growth kinetics of Co_2Si and CoSi in thin-film reactions. *Journal of Applied Physics*, 53(6) :4406 – 4410, 1982.
- [17] D. Smeets. Nucleation, diffusion and texture during growth of CoNi-silicides. *PhD thesis, University of Leuven, Leuven, Belgium*, 2007.
- [18] M.H. Wang and L.J. Chen. Phase formation in the interfacial reactions of ultra-high vacuum deposited titanium thin films on (111)Si. *Journal of Applied Physics*, 71(12) :5918 – 25, 1992.
- [19] J.A. Kittl, M.A. Pawlak, C. Torregiani, A. Lauwers, C. Demeurisse, C. Vrancken, P.P. Absil, S. Biesemans, C. Coia, C. Detavernier, J. Jordan-Sweet, and C. Lavoie. Transient and end silicide phase formation in thin film Ni/polycrystalline-Si reactions for fully silicided gate applications. *Applied Physics Letters*, 91(17), 2007.

- [20] R.M. Walser and R.W. Bene. First phase nucleation in silicon-transition-metal planar interfaces. *Applied Physics Letters*, 28(10) :624 – 5, 1976.
- [21] R. Pretorius. Prediction of silicide formation and stability using heats of formation. *Thin Solid Films*, 290-291 :477 – 84, 1996.
- [22] R. Pretorius, C.C. Theron, A. Vantomme, and J.W. Mayer. *Compound Phase Formation in Thin Film Structures*, volume 24. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 1999.
- [23] R.W. Cahn and W.L. Johnson. Review : the nucleation of disorder. *Journal of Materials Research*, 1(5) :724 – 32, 1986.
- [24] R.B. Schwarz and W.L. Johnson. Formation of an amorphous alloy by solid-state reaction of the pure polycrystalline metals. *Physical Review Letters*, 51(5) :415 – 18, 1983.
- [25] L.J Chen. Solid state amorphization in metal/Si systems. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 29(5) :115 – 152, 2000.
- [26] M. Van Rossum, M.-A. Nicolet, and W.L. Johnson. Amorphization of Hf-Ni films by solid-state reaction. *Physical Review B, Condensed Matter*, 29(10) :5498 – 503, 1984.
- [27] Y.-T. Cheng, W.L. Johnson, and M.-A. Nicolet. Dominant moving species in the formation of amorphous NiZr by solid-state reaction. *Applied Physics Letters*, 47(8) :800 – 2, 1985.
- [28] Bruce M. Clemens. Solid-state reaction and structure in compositionally modulated zirconium-nickel and titanium-nickel films. *Phys. Rev. B*, 33(11) :7615–7624, 1986.
- [29] A.M. Vredenberg, J.F.M. Westendorp, F.W. Saris, N.M. van der Pers, and Th.H. de Keijser. Evidence for a nucleation barrier in the amorphous phase formation by solid-state reaction of Ni and single-crystal Zr. *Journal of Materials Research*, 1(6) :774 – 80, 1986.

- [30] E. Ma, W.J. Meng, W.L. Johnson, M.-A. Nicolet, and M. Nathan. Simultaneous planar growth of amorphous and crystalline Ni silicides. *Applied Physics Letters*, 53(21) :2033 – 5, 1988.
- [31] K. Holloway, R. Sinclair, and M. Nathan. Amorphous silicide formation by thermal reaction : a comparison of several metal-silicon systems. *Journal of Vacuum Science Technology A (Vacuum, Surfaces, and Films)*, 7(3) :1479 – 83, 1989.
- [32] Hong Qiu, Yue Tian, and M. Hashimoto. Evolution of interface diffusion and structure of Ni films sputter-deposited on Si(001). *Vacuum*, 70(4) :493 – 7, 2003.
- [33] J.-F. Wen, L.-B. Wang, C.-H. Liu, H.-H. Lee, J. Hwang, C.-P. Ouyang, T.-W. Pi, J.-W. Hwang, and C.-P. Cheng. Solid state amorphization at the room temperature deposited NiSi (100) interface. *Journal of Vacuum Science and Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 23(4) :1659 – 1663, 2005.
- [34] K. Hoummada, E. Cadel, D. Mangelinck, C. Perrin-Pellegrino, D. Blavette, and B. Deconihout. First stages of the formation of Ni silicide by atom probe tomography. *Applied Physics Letters*, 89(18) :181905, 2006.
- [35] Lin Zhang and D.G. Ivey. A kinetic model for silicide formation through thin-film metal-silicon reactions. *Journal of Applied Physics*, 71(9) :4314 – 28, 1992.
- [36] C. Coia. Microstructure and Growth Kinetics of Nickel Silicide Ultra-thin Films Synthesized by Solid-state Reactions. *PhD thesis, École Polytechnique de Montréal, Montréal, Canada*, 2009.
- [37] Byeong-Joo Lee. Thermodynamic analysis of solid-state metal/Si interfacial reactions. *Journal of Materials Research*, 14(3) :1002 – 17, 1999.
- [38] M. Nathan. Solid phase reactions in free-standing layered M-Si (M=Ti, V, Cr, Co) films. *Journal of Applied Physics*, 63(11) :5534 – 40, 1988.

- [39] B.S. Lim, E. Ma, M.-A. Nicolet, and M. Natan. Kinetics and moving species during Co_2Si formation by rapid thermal annealing. *Journal of Applied Physics*, 61(11) :5027 – 30, 1987.
- [40] M. Guihard, P. Turcotte-Tremblay, S. Gaudet, c. Coia, S. Roorda, P. Desjardins, C. Lavoie, and F. Schiettekatte. Controlling nickel silicide phase formation by Si implantation damage. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 267 :1285 – 89, 2009.
- [41] E.G. Colgan, J.P. Gambino, and Q.Z. Hong. Formation and stability of silicides on polycrystalline silicon. *Materials Science and Engineering*, R16 :43 – 96, 1996.
- [42] K. De Keyser, C. Van Bockstael, R. L. Van Meirhaeghe, C. Detavernier, E. Verleyesen, H. Bender, W. Vandervorst, Jean Jordan-Sweet, and C. Lavoie. Phase formation and thermal stability of ultrathin nickel-silicides on si(100). *Applied Physics Letters*, 96(17) :173503–1, 2010.
- [43] C. Detavernier, K. De Keyser, C. Van Bockstael, J. Jordan-Sweet, and C. Lavoie. Phase formation and stability of Ni silicide contacts-scaling to ultra-thin films. *Solid-State and Integrated Circuit Technology*, pages 1502–1505, 2010.
- [44] E.G. Colgan, J.P. Gambino, and B. Cunningham. Nickel silicide thermal stability on polycrystalline and single crystalline silicon. *Materials Chemistry and Physics*, 46 :209 – 214, 1996.
- [45] D. Deduytsche, C. Detavernier, R.L. Van Meirhaeghe, and C. Lavoie. High-temperature degradation of NiSi films : agglomeration versus NiSi_2 nucleation. *Journal of Applied Physics*, 98(3) :033526, 2005.
- [46] D. Mangelinck, J.Y. Dai, J. Pan, and S.K. Lahiri. Enhancement of thermal stability of NiSi films on (100)Si and (111)Si by Pt addition. *Applied Physics Letters*, 75(12) :1736 – 8, 1999.

- [47] C. Lavoie, C. Detavernier, Jr. Cabral, C., F.M. d'Heurle, A.J. Kellock, J. Jordan-Sweet, and J.M.E. Harper. Effects of additive elements on the phase formation and morphological stability of nickel monosilicide films. *Microelectronic Engineering*, 83(11-12) :2042 – 54, 2006.
- [48] D. Deduytsche, C. Detavernier, and R.L. Van Meirhaeghe. Formation and morphological stability of NiSi in the presence of W, Ti, and Ta alloying elements. *Journal of Applied Physics*, 101(4) :044508–1, 2007.
- [49] S. Gaudet, C. Coia, P. Desjardins, and C. Lavoie. Metastable phase formation during the reaction of Ni films with Si(001) : The role of texture inheritance. *Journal of Applied Physics*, 107(9), 2010.
- [50] Zhen Zhang, Shi-Li Zhang, Bin Yang, Yu Zhu, Stephen M. Rossnagel, Gaudet Simon, Kellock Andrew J., Jean Jordan-Sweet, and Christian Lavoie. Morphological stability and specific resistivity of sub-10 nm silicide films of Ni_{1-x}Pt_x on Si substrate. *Applied Physics Letters*, 96(7) :071915–1, 2010.
- [51] Jun Luo, Zhijun Qiu, Chaolin Zha, Zhen Zhang, Dongping Wu, Jun Lu, Johan Akerman, Mikael Ostling, Lars Hultman, and Shi-Li Zhang. Surface-energy triggered phase formation and epitaxy in nanometer-thick Ni_{1-x}Pt_x silicides films. *Applied Physics Letters*, 96(3) :031911–3, 2010.
- [52] J. Demeulemeester, D. Smeets, C.M. Comrie, N.P. Barradas, A. Vieira, C. Van Bockstael, C. Detavernier, K. Temst, and A Vantomme. On the growth kinetics of Ni(Pt) silicide thin films. *Journal of Applied Physics*, 113(16) :163504–1, 2013.
- [53] C. Detavernier, A.S. Ozcan, J. Jordan-Sweet, E.A. Stach, J. Tersoff, F.M. Ross, and C. Lavoie. An off-normal fibre-like texture in thin films on single-crystal substrates. *NATURE*, 246 :641–645, 2003.

- [54] S. Gaudet, P. Desjardins, and C. Lavoie. The thermally-induced reaction of thin Ni films with Si : Effect of the substrate orientation. *Journal of Applied Physics*, 110(11), 2011.
- [55] P Turcotte-Tremblay, M Guihard, S Gaudet, M Chicoine, C Lavoie, P Desjardins, and F Schiettekatte. Thin film Ni-Si solid-state reactions : Phase formation sequence on amorphized Si. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 5 :1 – 10, 2013.
- [56] R.K. Kummamuru, L. De La Rama, L. Hu, M.D. Vaudin, M.Y. Efremov, M.L. Green, D.A. LaVan, and L.H. Allen. Measurement of heat capacity and enthalpy of formation of nickel silicide using nanocalorimetry. *Applied Physics Letters*, 95(18) :181911, 2009.
- [57] M. Molina-Ruiz, A.F. Leopandía, M. Gondzález-Silveira, Y. Anahory, M. Guihard, G. Garcia, M.T. Clavaguera-Mora, F. Schiettekatte, and J. Rodríguez-Viejo. Formation of Pd₂Si on single-crystalline Si(100) at ultrafast heating rates : An *in-situ* analysis by nanocalorimetry. *Applied Physics Letters*, 102(14) :143111, 2013.
- [58] R. Karmouch, J.-F. Mercure, and F. Schiettekatte. Nanocalorimeter fabrication procedure and data analysis for investigations on implantation damage annealing. *Thermochimica Acta*, 432(2) :186 – 191, 2005.
- [59] Norme DIN EN 60751 des spécifications des thermomètres à résistance (RTD) de platine.
- [60] S. Swann. Magnetron sputtering. *Physics in Technology*, 19(2) :67 – 75, 1988.
- [61] Ni : carte JCPDS 04-0850, ICDD.
- [62] Ni₃Si : carte JCPDS 06-0690, ICDD.
- [63] Ni₃₁Si₁₂ : carte JCPDS 71-0638, ICDD.
- [64] Ni₂Si : carte JCPDS 73-2092, ICDD.

- [65] Phase θ : carte JCPDS 80-2283, ICDD.
- [66] Ni_3Si_2 : carte JCPDS 17-0881, ICDD.
- [67] NiSi : carte JCPDS 38-0844, ICDD.
- [68] NiSi_2 : carte JCPDS 43-0989, ICDD.
- [69] Si : carte JCPDS 77-2111, ICDD.
- [70] M. Mayer. SIMNRA Version 6.06, RESOLNRA Version 1.3, 2007-2011.
- [71] S.L. Lai, J.Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, and L.H. Allen. Size-Dependent Melting Properties of Small Tin Particles : Nanocalorimetric Measurements. *Physical Review Letters*, 77(1) :99, 1996.
- [72] M. Yu. Efremov, F. Schiettekatte, M. Zhang, E.A. Olson, A.T. Kwan, R.S. Berry, and L.H. Allen. Discrete periodic melting point observations for nanostructure ensembles. *Physical Review Letters*, 85(17) :3560 – 3563, 2000.
- [73] M. Zhang, M.Yu. Efremov, F. Schiettekatte, E.A. Olson, A.T. Kwan, S.L. Lai, T. Wisleder, J.E. Greene, and L.H. Allen. Size-dependent melting point depression of nanostructures : Nanocalorimetric measurements. *Physical Review B*, 62(15) :10548, 2000.
- [74] Mikhail Yu. Efremov, Eric A. Olson, Ming Zhang, Francois Schiettekatte, Zishu Zhang, and Leslie H. Allen. Ultrasensitive, fast, thin-film differential scanning calorimeter. *Review of Scientific Instruments*, 75(1) :179 – 191, 2004.
- [75] E.A. Olson, M.Yu. Efremov, M. Zhang, Z. Zhang, and L.H. Allen. Size-dependent melting of Bi nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 97(3) :034304, 2005.
- [76] A.F. Lopeandía and J. Rodríguez-Viejo. Nanocalorimetric analysis of the ferromagnetic transition in ultrathin films of nickel. *Applied Physics Letters*, 92(12) :122503, 2008.

- [77] M.Yu. Efremov, E.A. Olson, Ming Zhang, Zishu Zhang, and L.H. Allen. Glass transition in ultrathin polymer films : calorimetric study. *Physical Review Letters*, 91(8) :085703, 2003.
- [78] R. Karmouch, J.-F. Mercure, Y. Anahory, and F. Schiettekatte. Concentration and ion-energy-independent annealing kinetics during ion-implanted-defect annealing. *Applied Physics Letters*, 86(3) :31912, 2005.
- [79] J.-F. Mercure, R. Karmouch, Y. Anahory, S. Roorda, and F. Schiettekatte. Dependence of the structural relaxation of amorphous silicon on implantation temperature. *Physical Review B*, 71(134205), 2005.
- [80] J. Zikovsky, L. MacQueen, A. Yelon, E. Sacher, J.-F. Mercure, and R. Karmouch. Nanocalorimetric investigation of light-induced metastable defects in hydrogenated amorphous silicon. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351 :3630–3633, 2005.
- [81] L.K. Béland, Y. Anahory, D. Smeets, M. Guihard, P. Brommer, J.F. Joly, J-C. Pothier, L.J. Lewis, N. Mousseau, and F. Schiettekatte. Replenish and Relax : Explaining Logarithmic Annealing in Ion-Implanted *c*-Si. *Physical Review Letters*, 111(10) :105502, 2013.
- [82] M.Yu. Efremov, E.A. Olson, M. Zhang, S.L. Lai, F. Schiettekatte, Z.S. Zhang, and L.H. Allen. Thin-film differential scanning nanocalorimetry : heat capacity analysis. *Thermochimica Acta*, 412 :13 – 23, 2004.
- [83] J.-F. Mercure. Relaxation du silicium amorphe étudiée par nanocalorimétrie. *UdeM Thèse (M.Sc.)*, QC 3 U54 2005 v.009, 2004.
- [84] A. Garraud, P. Combette, and A. Giani. Thermal stability of Pt/Cr and Pt/Cr₂O₃ thin-film layers on a SiN_x/Si substrate for thermal sensor applications. *Thin Solid Films*, 540 :256 – 260, 2013.

- [85] R. Saxena, M.J. Frederick, G. Ramanath, W.N. Gill, and J.L. Plawsky. Kinetics of voiding and agglomeration of copper nanolayers on silica. *Physical Review B*, 72(11) :115425, 2005.
- [86] H. Galinski, T. Ryll, P. Elser, J.L.M. Rupp, A. Bieberle-Hütter, and L.J. Gauckler. Agglomeration of Pt thin films on dielectric substrates. *Physical Review B*, 82(23), 2010.
- [87] W-H. Chuang. MemS-based silicon nitride thin film materials and devices at cryogenic temperatures for space applications. *PhD thesis, University of Maryland, College Park, USA*, pages 81–85, 2005.
- [88] Thermo-Kinetics Company Limited. Resistance Temperature Detectors, Probes and Assemblies. <http://www.thermo-kinetics.com/documents/RTDs.pdf>, 2001.
- [89] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Thomson Learning, 1976.
- [90] A. Tolmatchev and V. Siklitsky. Electronic archive : New Semiconductor Materials. Characteristics and Properties. <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/>, 2001.
- [91] A.A. Istratov, P. Zhang, R.J. McDonald, A.R. Smith, M. Seacrist, J. Moreland, J. Shen, R. Wahlich, and E.R. Weber. Nickel solubility in intrinsic and doped silicon. *Journal of Applied Physics*, 97(2) :023505, 2005.
- [92] Gi Bum Kim, Do-Joon Yoo, Hong Koo Baik, Jae-Min Myoung, Sung Man Lee, Sang Ho Oh, and Chan Gyung Park. Improved thermal stability of Ni silicide on Si (100) through reactive deposition of Ni. *Journal of Vacuum Science and Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 21(1 SPEC.) :319 – 322, 2003.
- [93] L.R. Zheng, L.S. Hung, and Mayer. Silicide formation in lateral diffusion couples. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 1(2) :758 – 761, 1983.

- [94] C. Van Bockstael, K. De Keyser, R.L. Van Meirhaeghe, C. Detavernier, J.L. Jordan-Sweet, and C. Lavoie. Influence of a transient hexagonal phase on the microstructure and morphological stability of NiSi films. *Applied Physics Letters*, 94(3), 2009.
- [95] J. Fouet. Contribution to the study of silicide (Pd, Ni) thin films. *PhD thesis, Aix-Marseille Université, France*, 2012.
- [96] F. Liu, Y. Chen, G. Yang, Y. Lu, Z. Chen, and Y. Zhou. Competitions incorporated in rapid solidification of the bulk undercooled eutectic Ni_{78.6}Si_{21.4} alloy. *Journal of Materials Research*, 22(10) :2953 – 2963, 2007.
- [97] D.F. Wilson, J.H. DeVan, and M. Howell. High-Temperature Thermal Storage Systems for Advanced Solar Receivers Materials Selection. *Oak Ridge National Laboratory report*, 1990.
- [98] E.P. Donovan, F. Spaepen, D. Turnbull, J.M. Poate, and D.C. Jacobson. Calorimetric studies of crystallization and relaxation of amorphous Si and Ge prepared by ion implantation. *Journal of Applied Physics*, 57(6) :1795 – 1804, 1985.
- [99] L.A. Clevenger and C.V. Thompson. Nucleation-limited phase selection during reactions in nickel/amorphous-silicon multilayer thin films. *Journal of Applied Physics*, 67(3) :1325 – 33, 1990.
- [100] C. Boragno, F. Buatier de Mongeot, R. Felici, and I. K. Robinson. Critical thickness for the agglomeration of thin metal films. *Phys. Rev. B*, 79(15) :155443, 2009.
- [101] R.T. Tung. Oxide mediated epitaxy of CoSi₂ on silicon. *Applied Physics Letters*, 68(24) :3461–3, 1996.
- [102] D. Deduytsche. An *in situ* study of the stability of thin Ni-silicide layers. *PhD thesis, University of Gent, Belgium*, 2006.
- [103] M. Putero and D. Mangelinck. Effect of Pd on the Ni₂Si stress relaxation during the Ni-silicide formation at low temperature. *Applied Physics Letters*, 101(11) :111910–1, 2012.

- [104] C. Michaelsen, K. Barmak, and T.P. Weihs. Investigating the thermodynamics and kinetics of thin film reactions by differential scanning calorimetry. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 30(23) :3167 – 3186, 1997.
- [105] H.E. Kissinger. Variation of Peak Temperature with Heating Rate in Differential Thermal Analysis. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 57(4) :217 – 221, 1956.
- [106] H.E. Kissinger. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry*, 29(11) :1702–1706, 1957.
- [107] F. Nemouchi, D. Mangelinck, C. Bergman, P. Gas, and Ulf Smith. Differential scanning calorimetry analysis of the linear parabolic growth of nanometric Ni silicide thin films on a Si substrate. *Applied Physics Letters*, 86(4) :041903, 2005.
- [108] K. Houmada, A. Portavoce, C. Perrin-Pellegrino, D. Mangelinck, and C. Bergman. Differential scanning calorimetry measurements of kinetic factors involved in silicide process. *Applied Physics Letters*, 92(13), 2008.
- [109] U. Gosele and K.N. Tu. Critical thickness of amorphous phase formation in binary diffusion couples. *Journal of Applied Physics*, 66(6) :2619 – 26, 1989.
- [110] K.R. Coffey, L.A. Clevenger, K. Barmak, D.A. Rudman, and C.V. Thompson. Experimental evidence for nucleation during thin-film reactions. *Applied Physics Letters*, 55(9) :852 – 4, 1989.
- [111] R.J. Highmore, J.E. Evetts, A.L. Greer, and R.E. Somekh. Differential scanning calorimetry study of solid-state amorphization in multilayer thin-film Ni/Zr. *Applied Physics Letters*, 50(10) :566 – 8, 1987.
- [112] W.A. Johnson and R.F. Mehl. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *American Institute of Mining and Metallurgical Engineers – Transactions*, 135 :416 – 442, 1939.

- [113] M. Avrami. Kinetics of Phase Change. i. General Theory. *Journal of Chemical Physics*, 7 :1103 – 1122, 1939.
- [114] M. Avrami. Kinetics of Phase Change. ii. Transformation-time relations for random distribution of nuclei. *Journal of Chemical Physics*, 8 :212 – 224, 1940.
- [115] M. Avrami. Kinetics of Phase Change. iii. Granulation, phase change and microstructure. *Journal of Chemical Physics*, 9 :177 – 184, 1941.
- [116] F.M. d’Heurle and P. Gas. KINETICS OF FORMATION OF SILICIDES : A REVIEW. *Journal of Materials Research*, 1(1) :205 – 221, 1986.
- [117] A. S. Okhotin, A. S. Pushkarskii, and V. V. Gorbachev. Thermophysical Properties of Semiconductors. *Atom Publ. House*, 1972.
- [118] J. P. Hajra. A new formalism for representation of heat capacities of metals. *Bull. Mater. Sci.*, 9(3) :241 – 247, 1987.