

**Direction des bibliothèques**

**AVIS**

Ce document a été numérisé par la Division de la gestion des documents et des archives de l'Université de Montréal.

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

**NOTICE**

This document was digitized by the Records Management & Archives Division of Université de Montréal.

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal

Étude de phase des systèmes Ni/Si-endommagé et Ni/a-Si, par  
XRD résolue en temps et nanocalorimétrie

par

Matthieu Guihard

Département de physique

Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures  
en vue de l'obtention du grade de  
Maître Ès sciences (M.Sc.)  
en physique

Décembre 2008

©Matthieu Guihard, 2008



**Université de Montréal**  
**Faculté des études supérieures**

**Ce mémoire intitulé :**

**Étude de phase des systèmes Ni/Si-endommagé et Ni/a-Si, par  
XRD résolue en temps et nanocalorimétrie**

**présenté par :**

**Matthieu Guihard**

**a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :**

**Richard MacKenzie**  
président-rapporteur

**François Schiettekatte**  
directeur de recherche

**Sjoerd Roorda**  
codirecteur

**Remo A. Masut**  
membre du jury

## Résumé

Ce travail présente deux études complémentaires sur la formation de phase du système Ni-Si lors d'une réaction en phase solide.

Dans la première étude, on examine la réaction d'une couche mince de Ni (10 ou 30 nm) déposée sur du Si(100) endommagé par des ions de Si (30 ou 60 keV). La diffraction de rayons-x (XRD) résolue en temps, les figures de pôle en XRD et la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) sont utilisées pour la caractérisation. En outre, on cherche à savoir si l'excès d'enthalpie, emmagasiné dans le Si, pourrait aider la phase NiSi à se former à plus basse température. On verra que la formation de phase est largement modifiée à partir d'une fluence d'implantation de  $1 \times 10^{14}$  Si/cm<sup>2</sup>. Il sera aussi montré que le début de la formation du NiSi n'est pas avancé mais retardé de  $\sim 35^\circ\text{C}$ , alors que la formation de la phase NiSi<sub>2</sub> commence plus tôt à  $\sim 380^\circ\text{C}$  pour une couche de 10 nm de Ni et  $\sim 450^\circ\text{C}$  pour 30 nm. Finalement, pour 10 nm de Ni, on verra que la température du début de la formation du NiSi croît linéairement avec la fluence d'implantation.

Dans la deuxième étude, on regarde la réaction exothermique lors d'un recuit d'une couche mince de Ni, cette fois, sur du Si amorphe. La technique de caractérisation est la nanocalorimétrie. Elle génère des taux de chauffages variant de  $10^4$  à  $10^6$  K/s. On peut ainsi mesurer la chaleur relâchée pendant la réaction avec une sensibilité de l'ordre du nJ/K. On montrera, de part la forme des traces, de part l'énergie impliquée dans la réaction et de part l'analyse cristallographique qu'on n'observe pas la formation de Ni<sub>2</sub>Si mais vraisemblablement celle d'un siliciure amorphe  $\alpha$ -NiSi. On lui mesure une enthalpie de formation de  $12 \pm 5$  kJ/mol.

Mots clés : siliciures de nickel,  $\alpha$ -Si, c-Si, NiSi

## Abstract

This thesis presents two related studies about the Ni-Si system phase formation during a solid phase reaction.

In the first one, using X-ray diffraction (XRD), XRD pole figures and Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) techniques we investigated the formation of the NiSi phase from the deposition of a thin Ni film (10 and 30 nm) on top of a damaged (100) Si substrate by Si ions (30 and 60 keV). It is hypothesized that the excess of enthalpy stored in the damage can accelerate the NiSi phase formation. We will see that the silicidation behaviour changes significantly from a threshold implantation fluence of  $1 \times 10^{14}$  Si/cm<sup>2</sup>. For these damages, we will also see that the monosilicide formation onset temperature is delayed by about 35°C while the NiSi<sub>2</sub> formation starts at ~380°C with a 10 nm Ni layer and ~450°C in the 30 nm case. We will finally see that the NiSi formation onset temperature increases linearly with the amount of damage.

In the second study, we observe the exothermic reaction of a thin Ni film (< 10 nm) when annealed with an amorphous Si substrate by mean of a nanocalorimetry technique. Here, heating rates range between 10<sup>4</sup> and 10<sup>6</sup> K/s, and give a sensitivity of 1 nJ/K to the mesure of the heat flow. We will see, from the shape of the mesure and from the amount of heat of reaction and from the crystallography analysis that we observe the formation of a amorphous silicide a-NiSi and not the Ni<sub>2</sub>Si phase formation. We have found a heat of formation of 12±5 kJ/mol.

Keywords : nickel silicides, a-Si, c-Si, NiSi

# Table des matières

Resumé	i
Abstract	ii
Table des matières	iii
Liste des tableaux	v
Liste des figures	vi
Remerciements	xi
<b>1 Introduction</b>	<b>1</b>
1.1 Les siliciures de nickel . . . . .	1
1.2 Apparition de la phase NiSi . . . . .	3
1.3 Premiers stades de formation des siliciures de nickel . . . . .	7
1.4 Objectifs . . . . .	11
<b>2 Réaction du système Ni/Si-endommagé vue par XRD</b>	<b>13</b>
2.1 Introduction . . . . .	15
2.2 Experimental . . . . .	17
2.3 Results and discussion . . . . .	18
2.4 Conclusion . . . . .	27
2.5 Acknowledgements . . . . .	27
2.6 Compléments sur l'analyse RBS . . . . .	29

2.7	Signification des résultats . . . . .	30
<b>3</b>	<b>Réaction du système Ni/a-Si vue par nanocalorimétrie</b>	<b>32</b>
3.1	Introduction . . . . .	33
3.1.1	La nanocalorimétrie . . . . .	33
3.1.2	La mesure . . . . .	34
3.2	Procédure expérimentale . . . . .	37
3.3	Analyse . . . . .	40
3.4	Résultats . . . . .	49
3.5	Discussion . . . . .	58
3.6	Comparaison avec le système Ni/Si-endommagé . . . . .	62
3.7	Conclusion . . . . .	63
<b>4</b>	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>64</b>
<b>A</b>	<b>Techniques de caractérisation utilisées</b>	<b>67</b>
A.1	Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) . . . . .	67
A.2	Diffraction des rayons-x (XRD) résolue en temps . . . . .	69
A.3	Figures de pôle en XRD . . . . .	71
	<b>Références</b>	<b>79</b>

## Liste des tableaux

- 1 Épaisseurs et taux de dépôt pour les huit recuits . . . . . 39
- 2 Résultats expérimentaux. Colonnes 2 et 3 : épaisseurs déposées de Si et Ni mesurées par RBS. Col. 4 : aire du dépôt déterminée par microscopie optique. Col. 5 : taux de chauffage mesuré. Col. 6 : chaleur relâchée pendant l'expérience. Col. 7 : calcul de la chaleur qui aurait été relâchée si on avait formé du  $\text{Ni}_2\text{Si}$  sur c-Si . . . . . 54



## Liste des figures

- 1 Schéma d'un transistor de type MOSFET vu en coupe transversale. Moitié droite, sans siliciure, le connecteur métallique diffuse à travers la jonction. Moitié gauche, le siliciure agit comme barrière de diffusion 2
- 2 Diagramme de phase du système Ni-Si . . . . . 4
- 3 Résistance de surface des systèmes Ni/c-Si et Co/c-Si en fonction de la température de recuit pour un taux de chauffage de 3°K/s. Les courbes ont été décalées pour plus de clarté. Figure tirée de *Microelectronic Engineering*, 70(2-4) : 144-57, 2003. Auteurs : *C. Lavoie et coll* . . . 5
- 4 Courbes calorimétriques mesurées par DSC lors de la réaction de multicouches Ni/a-Si. Le taux de chauffage est constant, 20 K/min. Les graphiques montrent la germination et la croissance de la phase Ni<sub>2</sub>Si pour des épaisseurs de Ni de 12.5 et 50 nm en a) et de 7 et 50 nm en b).  $Z_{max}$  et  $\lambda$  correspondent à la période d'empilement des couches. Le rapport de concentration atomique Ni :Si est 2 :1. Figure a) tirée de *Applied Physics Letters*, 55(9) : 852-4, 1989. Auteurs : *Coffey et coll*. Figure b) tirée de *Journal of Applied Physics*, 67(3) : 1325-33, 1990. Auteurs : *Clevenger et coll* . . . . . 10
- 5 RBS-channeling spectra along the <100> axis of SOI samples for which the Si top layer has been implanted with 30 keV <sup>28</sup>Si<sup>+</sup> ions at fluences ranging from 1x10<sup>13</sup> to 3x10<sup>15</sup> ions/cm<sup>2</sup> . . . . . 19
- 6 Time-resolved XRD of 10 nm Ni deposited on SOI during ramp-anneals at 3°C/s for three different angle ranges . . . . . 21

- 7 RBS spectra of 10 nm samples, implanted with 30 keV Si ions at fluence of  $1 \times 10^{15}$  /cm<sup>2</sup>, and annealed at 3°C/s up to 269, 350, 465 and 575°C . . . . . 23
- 8 Semi-log plots of the onset temperature in a) and of the disappearance temperature in b) of the NiSi phase, both as a function of the implantation damage dose . . . . . 25
- 9 Analyses RBS d'échantillons avec une couche de 10 nm de Ni sur SOI, ayant subit un recuit à 3°C/s et une trempe à 269°C (spectre de gauche) et 575°C (spectre de droite). Les données brutes sont représentées par des points noirs, la simulation, en rouge . . . . . 29
- 10 Visualisation schématique en a) d'un calorimètre recto verso, et en b) du circuit de mesure. Durant la mesure le circuit est « flottant » et les sources se déchargent à travers leur boucle respective. Pour chaque calorimètre, « échantillon » et « référence », un courant I, mesuré à l'aide d'une résistance calibrée, circule le long de la bande de platine et fait chauffer cette dernière. Une chute de potentiel V est mesurée aux deux points de contact sur la bande (voir schéma a) recto). On détermine ainsi la résistance R de la bande de Pt et donc sa température, fonction de R . . . . . 35
- 11 Procédure expérimentale réalisée « in situ », avec à droite, l'évolution schématique des dépôts sur le calorimètre échantillon. La couche Si<sub>3</sub>N<sub>x</sub> représente la membrane du calorimètre. . . . . 38
- 12 Résultats successifs obtenus lors de l'analyse. Ici, on regarde 10 nm de Ni réagissant avec 60 nm de a-Si, durée : 10 ms . . . . . 41

- 13 Les pertes thermiques, telles que calculées à partir des données brutes (en bleu) et ajustées par une régression polynomiale (en rouge) . . . . 43
- 14 Différents résultats intermédiaires montrant les données brutes du taux de chauffage en a), de  $dI/dT$  en b), de  $d\Delta V/dt$  en c) et de  $\nu_E/\nu_R$  en d) pour une réaction de 10 nm Ni sur 60 nm de a-Si . . . . 45
- 15 Comparaison des résultats finaux des taux de chaleur  $dH/dT$  lorsque  $dT/dt$  et  $d\Delta V/dt$  ont été lissés avec des fonctions Gaussiennes ou substitués par des fonctions splines lors du calcul d'analyse. Réaction de 10 nm de Ni sur 60 nm de a-Si, durée : 10 ms . . . . . 48
- 16 Relaxation du a-Si, en bleu, obtenue dès le 1<sup>er</sup> balayage après le dépôt de 60 nm de Si. La courbe verte représente le signal obtenu lors du 2<sup>eme</sup> balayage. Les ondulations observées dans les deux courbes sont des artefacts causés par  $\Delta C_p$  *Echantillon* et  $\Delta C_p$  *Pertes thermiques* pendant le calcul d'analyse . . . . . 50
- 17 Taux de chaleur relâchée en fonction de la température lors des deux premiers balayages. Réaction de 10 nm de Ni déposé sur a-Si, durée : 10 ms . . . . . 51
- 18 Courbes des taux de chaleur relâchée pour 1, 3, 4, 5 et 10 nm de Ni déposé. Les courbes originales ont été décalées et ajustées par des splines pour plus de clarté . . . . . 52

- 19 Image optique du dépôt Ni/Si vis-à-vis de la bande de Pt d'un calorimètre. L'aire du dépôt est déterminée à partir de cette image. Avec cette image, on réalise aussi pourquoi il est difficile d'obtenir une bonne mesure RBS, moyennant un diamètre de faisceau d'environ 1 mm; le dépôt n'est que partiel, vis-à-vis de la bande de Pt et le faisceau déborde sur la membrane de nitrure . . . . . 55
- 20 Mesure XRD après réaction de 10 nm de Ni sur 60 nm de a-Si. Les pics de Pt sont associés à la bande du calorimètre . . . . . 57
- 21 Évolution de l'épaisseur de la couche de Ni<sub>2</sub>Si en fonction de la température pour des taux de chauffage de 10 K/min et 55x10<sup>3</sup> K/s tel que calculé avec l'Éq. (14) . . . . . 60
- 22 Schéma de principe de la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford. Géométrie de la collision en a) où un ion du faisceau incident entre dans le matériau, collisionne un noyau atomique à une profondeur  $\Delta x$  et ressort en direction du détecteur où il déposera son énergie de recul. Cinématique de la collision en b) . . . . . 67
- 23 Spectre RBS d'une matériau volumique. On trace le compte d'évènements détectés en fonction de l'énergie. Un dessin du matériau cible est superposé au spectre RBS afin de visualiser la contribution des ions rétrodiffusés suivant la profondeur à laquelle s'est produite la collision . . . . . 68
- 24 Schéma de montage expérimental de la XRD résolue en temps . . . . . 69

25 Premier graphique à partir du haut : courbe de résistance de surface lors de la réaction pendant un recuit à 3°C/s d'une couche de 30 nm de Ni sur c-Si sur isolant. Graphiques suivants : spectres XRD résolus en temps pour la même réaction. Trois recuits sont suffisants pour couvrir un intervalle  $2\theta$  allant de 22° à 62°. L'échelle d'intensité de diffraction est représentée en couleur (rouge pour le maximum et bleu pour le minimum) et équivaut au  $\log(\log(\log(\text{Intensité mesurée})))$  70

26 Schéma de montage expérimental de la mesure de figures de pôle en XRD . . . . . 72

## Remerciements

En premier lieu, je voudrais remercier mon directeur de recherche, François Schiettekatte. D'une part pour son enseignement et son soutien permanent tout au long du projet, mais aussi pour ses qualités humaines qui participent à créer un environnement agréable et motivant au sein de son équipe. Finalement, je remercie François de me renouveler sa confiance pour la poursuite de mes études.

Ensuite, je tiens à remercier mes collègues de travail. Yonathan Anahory, pour son amitié, pour son aide et sa collaboration dans les travaux de calorimétrie ainsi que pour toutes les discussions scientifiques et non scientifiques que nous avons eu. Pierre Turcotte-Tremblay pour sa collaboration substantielle au projet, Martin Chicoine et Peng Wei pour tous leurs conseils.

Je voudrais aussi remercier mon co-directeur, Sjoerd Roorda. Pour la qualité de son enseignement et pour son exigence scientifique. Merci de nous pousser, nous les étudiants, à être plus précis dans nos propos, à faire de la Science.

Je n'oublie pas non plus Louis Godbout et Xavier Perraton, pour l'excellence de leur travail, et pour toutes les aides et contributions techniques qu'ils ont apporté à ce projet de recherche.

Je remercie aussi Teodor Veres ainsi que François Normandin de l'Institut des Matériaux Industriels à Boucherville, pour leur contribution aux mesures de nanocalorimétrie. Merci aussi à Olivier Grenier, Marie-Hélène Bernier ainsi que Philippe Vasseur de l'École Polytechnique de Montréal pour leur contributions et expertises à la fabrication des nanocalorimètres. Merci à Simon Gaudet et Cédrik Coïa pour leur aide dans l'analyse.

Enfin, merci aux diverses institutions qui ont permis financièrement la réalisation de ce projet : les Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT), le Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG), NanoQuébec et le Département de L'énergie des États-Unis (DOE).

# 1 Introduction

Dans ce premier chapitre, j'introduis tout d'abord les siliciures de nickel et je parle de l'intérêt qu'ils suscitent pour la recherche et leurs applications technologiques. J'expose ensuite la problématique liée au premier volet de ce travail, soit l'apparition et la stabilisation de la phase NiSi formée à partir d'un substrat de Si endommagé partiellement ou amorphisé. Dans la section suivante, je présente la problématique liée au deuxième volet de notre recherche concernant les premiers stades de formation des siliciures de nickel formés sur un substrat de  $\alpha$ -Si obtenu par évaporation. Je conclus ce chapitre en décrivant les objectifs fixés pour ce travail ainsi que les méthodologies employées.

## 1.1 Les siliciures de nickel

Au milieu du siècle dernier le silicium faisait son apparition dans le domaine de l'électronique. En couplant ce semi-conducteur à des matériaux métalliques, on réalisait des circuits intégrés aux dimensions réduites. L'aluminium, pour ses propriétés électriques et son coût d'utilisation, fut le métal de choix pour les premières générations de composants. Servant de connecteur métallique, il était directement déposé sur le Si avec lequel il formait un contact Schottky. Par la suite, afin d'augmenter la fréquence de fonctionnement des composants tout en diminuant leur puissance consommée, on entreprit de réduire leurs dimensions. Cependant, arrivé à une certaine échelle, on observa un phénomène de « spiking », c'est-à-dire un court-circuit entre les connecteurs métalliques et le silicium à travers les jonctions p-n ou n-p (voir le cas du MOSFET à la Fig. 1). Ce phénomène, lié à l'interdiffusion du Si et de l'Al pendant les phases de recuit [1], devenait néfaste dans la poursuite de réduction d'échelle. La parade à ce problème fut l'introduction des siliciures métalliques



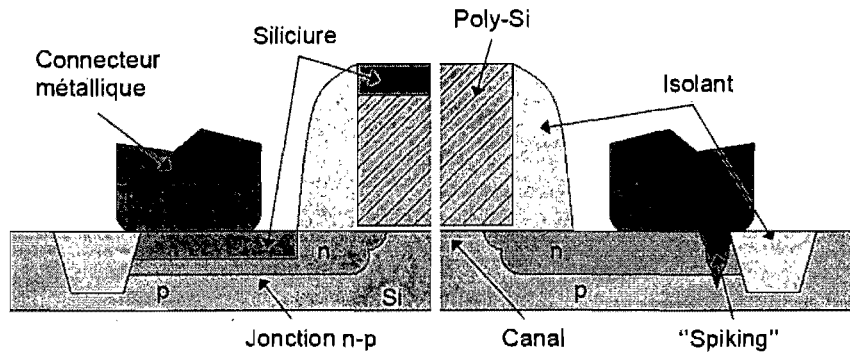


FIG. 1 – Schéma d'un transistor de type MOSFET vu en coupe transversale. Moitié droite, sans siliciure, le connecteur métallique diffuse à travers la jonction. Moitié gauche, le siliciure agit comme barrière de diffusion.

utilisés alors comme barrière de diffusion. D'intenses recherches furent engagées sur l'étude de leurs propriétés physiques (résistivité, adhésion au Si, hauteur de barrière Schottky, stabilité thermique, résistance à l'oxydation, formation possible à basse température...). Ainsi, dès les années 1980, l'industrie électronique avait recours, entre autre, au  $\text{TiSi}_2$  dans sa phase C54 [2]. Ce dernier présenta un obstacle de taille, à nouveau lié à la réduction d'échelle. Lors de la formation de phase, le  $\text{TiSi}_2$ -C54 germe sur les joints de grains de la phase  $\text{TiSi}_2$ -C49 qui la précède. Or, dans des couches minces dont les dimensions sont de l'ordre de la taille d'un grain ( $< 200$  nm), de telles joints ne se présentent plus [2]. Le disiliciure de Ti fut alors remplacé par le disiliciure de cobalt ( $\text{CoSi}_2$ ) qui a permis d'atteindre des dimensions de 100 nm. Ce dernier, toujours utilisé, montre à son tour ses limites dans la faisabilité de couches inférieures à 50 nm, entre autre pour des raisons d'agglomération. Depuis quelques années, l'industrie électronique s'étant attaquée à la réalisation de composants CMOS de technologie « 65 nm », avec des épaisseurs de siliciures  $< 10$

nm, a opté pour les possibilités qu'offrent les siliciures de nickel ( $\text{Ni}_x\text{Si}_y$ ). Ceux-ci ont été largement étudiés pendant les 30 dernières années. Cependant, avec l'intérêt démontré par l'industrie électronique pour ce matériau, la recherche se poursuit activement. Et les objectifs demeurent autant pratiques que théoriques. En effet, si la manipulation d'un tel matériau est guidée par le progrès technologique, le comportement de la matière à l'échelle atomique relève aussi d'un intérêt fondamental de la physique. Citons en exemple, les effets de tailles sur les propriétés physiques de la matière.

## 1.2 Apparition de la phase NiSi

Le diagramme de phase du système Ni-Si<sup>1</sup>, présenté à la Fig. 2, indique l'existence d'au moins neuf phases dont six sont stables à température ambiante (RT). Parmi celles-ci, on peut regrouper les phases riches en métal,  $\text{Ni}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  (aussi répertoriée comme  $\text{Ni}_5\text{Si}_2$ ),  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ . Les deux phases restantes sont le monosiliciure de nickel NiSi et le disiliciure de nickel  $\text{NiSi}_2$ . On constate aussi que le Ni ne se dissout pratiquement pas dans le Si [4].

Si on dépose une couche de Ni en phase vapeur sur un substrat de Si, procédé qu'on retrouve en industrie, et si on recuit l'ensemble, on provoque la formation de siliciures de nickel ( $\text{Ni}_x\text{Si}_y$ ) lors d'une « réaction en phase solide » (SPR). Ces réactions ont été étudiées à l'état volumique (couches > 100 nm) [5, 6], mais aussi dans des couches minces (< 100 nm) [7, 8, 9, 10, 11]. En règle générale, dans le cas du système Ni/Si en couches minces et sans contamination (c'est-à-dire sans barrière de diffusion), la séquence de formation de phase couramment rapportée est la

---

<sup>1</sup>Il existe plusieurs diagrammes de phase, publiés par divers organismes, et qui présentent des différences, notamment dans les températures de fusion. Ces différences peuvent modifier l'analyse, par exemple dans le cas du modèle de la « chaleur effective de formation (EHF) » [3].

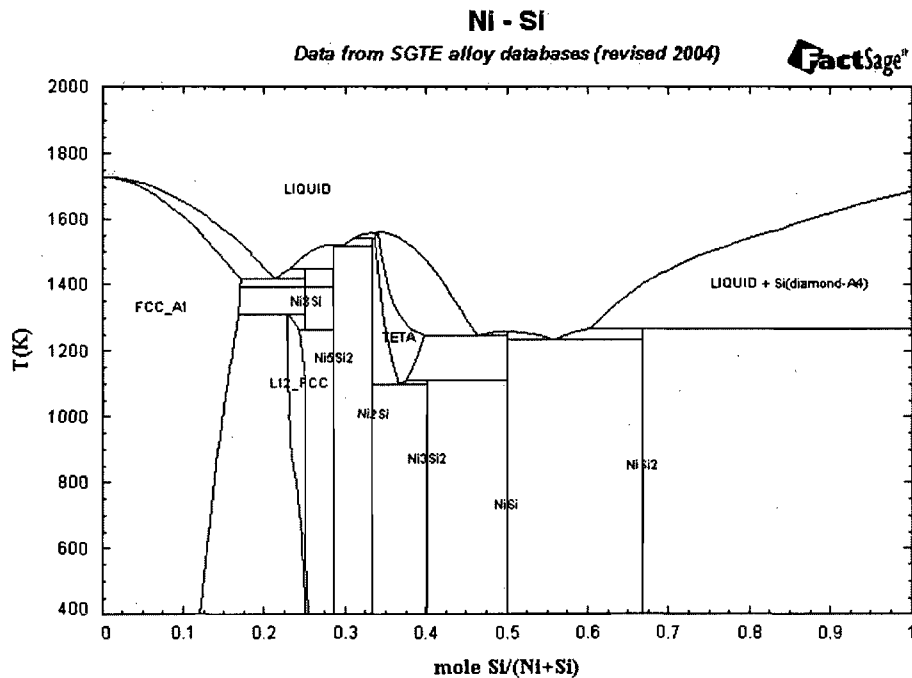


FIG. 2 – Diagramme de phase du système Ni-Si.

suivante :  $\text{Ni}_2\text{Si}$  autour de  $200^\circ\text{C}$ , suivi de la formation du  $\text{NiSi}$  entre  $300$  et  $400^\circ\text{C}$ , et finalement apparition de la phase  $\text{NiSi}_2$  au delà de  $750^\circ\text{C}$  dans le cas d'un substrat cristallin ou proche de  $400^\circ\text{C}$  dans le cas d'un substrat amorphe [3]. Différents auteurs montrent que la formation du  $\text{Ni}_2\text{Si}$  est contrôlée par la diffusion, c'est-à-dire que la croissance de la couche est proportionnelle à la racine carrée du temps de recuit [12]. La formation du  $\text{NiSi}$  est aussi contrôlée par la diffusion [5], tandis que la phase  $\text{NiSi}_2$  est contrôlée par la germination sur un substrat de c-Si [13] et par diffusion sur a-Si [14]. De plus, le Ni est essentiellement l'espèce qui diffuse dans les siliciures. Plusieurs auteurs notent aussi la présence d'une couche de siliciure amorphe à l'interface Ni/Si [7, 6, 8, 15]. Cette couche, d'une épaisseur de 2 à 4 nm, se forme dès le dépôt pour des températures bien inférieures à  $200^\circ\text{C}$ . Il est aussi

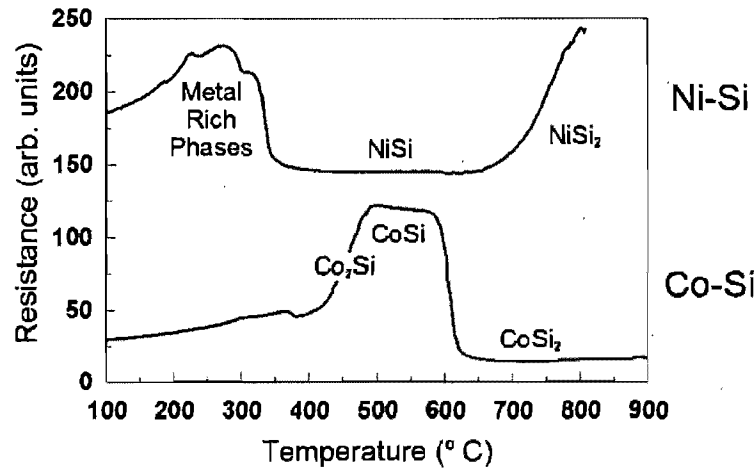


FIG. 3 - Résistance de surface des systèmes Ni/c-Si et Co/c-Si en fonction de la température de recuit pour un taux de chauffage de  $3^{\circ}\text{K/s}$ . Les courbes ont été décalées pour plus de clarté. Figure tirée de *Microelectronic Engineering*, 70(2-4) : 144-57, 2003. Auteurs : C. Lavoie et coll.

mis en évidence, dans le cas d'un dépôt sur a-Si, que la couche croît simultanément avec le  $\text{Ni}_2\text{Si}$  cristallin, à l'interface  $\text{Ni}_2\text{Si/a-Si}$ . En outre, dans les premiers stades du recuit, des études récentes montrent que le  $\text{Ni}_2\text{Si}$  n'est pas la seule phase riche en métal à apparaître [16] et aujourd'hui on distingue le  $\text{Ni}_2\text{Si}$  orthogonale, le  $\text{Ni}_2\text{Si}$  hexagonale, le  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  et le  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ . Une étude mentionne également que ces phases coexistent latéralement durant leur transition vers le  $\text{NiSi}$  [17].

La Fig. 3 montre la résistance de surface en fonction de la température de recuit pour des couches minces de Ni ou Co sur un substrat c-Si. Le taux de chauffage est ici de  $3^{\circ}\text{K/s}$ . En regardant l'évolution de la résistance de surface pour le couple Ni-Si, on retrouve la séquence de formation décrite ci avant mais avec la différence majeure que le  $\text{Ni}_2\text{Si}$  n'est pas la seule phase riche en métal à apparaître.

On constate aussi que le NiSi est le composé de moindre résistivité et qu'il est stable pour un intervalle de température allant de 350 à 650°C. Au delà, des phénomènes d'agglomération et l'apparition de la phase NiSi<sub>2</sub> accroissent la résistance de surface. Ainsi, la phase d'intérêt pour l'électronique est le NiSi. Si on la compare à la phase de moindre résistance du système Co/c-Si, soit le CoSi<sub>2</sub> qui se forme après 600°C, le NiSi permet une réduction du budget thermique, ce qui représente un avantage majeur si on veut éviter que les dopants diffusent hors des couches de Si adjacentes (Fig. 1). Contrôler la stabilité du NiSi ou son intervalle de température est alors devenu un objectif de première importance dans la recherche sur les siliciures de nickel. Afin de contrôler l'apparition de la phase NiSi, une solution envisagée ces dernières années est l'ajout d'impuretés dans le Ni. Ainsi, quelques pourcents de Pt inhibent la germination du NiSi<sub>2</sub> et retarde sa formation à plus haute température [2]. La non solubilité du Pt dans cette phase en est la cause. Une autre solution envisageable serait de former la phase NiSi plus tôt, soit à plus basse température, et ce, à l'aide de l'implantation ionique. En effet, si on irradie du c-Si, on crée des défauts dans lesquels les angles de liaison entre les atomes de Si sont modifiés et pour lesquels l'énergie de liaison n'est pas minimisée. Si on procède ensuite à un recuit, on pousse le Si endommagé à se relaxer pour retrouver sa structure initiale, le c-Si. Ceci se traduit par un relâchement de l'énergie qui était emmagasinée dans les défauts [18]. Il est alors possible d'utiliser cette énergie dans la formation d'un composé d'une réaction en phase solide. Par exemple, dans le cadre des siliciures de Ni, on a observé que la température du début de formation du NiSi<sub>2</sub> pouvait diminuer de plus de 300°C [19]. Maintenant, qu'en est-il de la phase NiSi qui précède la formation du NiSi<sub>2</sub> ? Pourrait-on envisager d'utiliser le même procédé pour contrôler sa formation et l'initier à plus basse température ? C'est cette question qui fera l'objet de notre première étude.

### 1.3 Premiers stades de formation des siliciures de nickel

Relativement à notre deuxième étude, et sous un angle de recherche plus théorique, on constate que la formation de phase, et notamment celle des siliciures de nickel, a été largement étudiée à l'aide de techniques de calorimétrie. Et parmi celles-ci, on retrouve la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Michaelson *et coll.* y consacrent un article synoptique pour décrire la thermodynamique et la cinétique des couches minces [20].

Par exemple, une quantité thermodynamique d'importance est l'enthalpie de réaction, c'est-à-dire l'énergie relâchée ou absorbée pendant une transformation de phase. Cette quantité nous informe sur la stabilité relative que les composés formés ont les uns par rapport aux autres. À l'aide de la DSC, quand on effectue les expériences à pression constante et que l'échantillon et la source de chauffage sont à l'équilibre thermique, on obtient l'enthalpie de réaction en mesurant la fluctuation de puissance nécessaire pour garder à la même température un échantillon et une référence, puis en appliquant l'intégrale suivante :

$$\Delta H = \int \frac{1}{\nu} P(T) dT \quad (1)$$

où  $\Delta H$  est l'énergie impliquée dans la réaction,  $\nu$  est le taux de chauffage et  $P(T)$  est la puissance électrique mesurée aux bornes du calorimètre en fonction de la température. Dans cette expression, le taux de chauffage  $\nu$  est constant.

D'un point de vu cinétique on s'intéresse à la nature des transformations ; si elles sont associées à la germination ou à la croissance d'une phase, croissance elle-même contrôlée par la diffusion et/ou par les réactions à l'interface. En DSC, par exemple, une réaction impliquant la formation d'un composé à partir de ses composants séparés, produit une trace du flux de chaleur en fonction de la température. Si le recuit a eu lieu à suffisamment haute température, la trace montre un pic dont

le sommet correspond à l'épuisement d'un des composants. La forme de cette trace ainsi que la position du pic en température permet de déterminer la nature de ces transformations.

Par ailleurs, en utilisant la théorie de Johnson-Melh-Avrami sur une mesure isotherme, on a accès à la fraction du volume transformé pendant la réaction [21, 22, 23, 24]. Cette fraction s'écrit en fonction du temps comme suit :

$$X(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2)$$

où  $k$  est la constante associée au taux de transformation (elle dépend de la température) et  $n$  représente l'exposant d'Avrami. Ce dernier permet de statuer sur le type de croissance rencontré.

Une autre méthode d'analyse est basée sur la théorie de Kissinger et sur des mesures DSC prises à différents taux de chauffage  $\nu$  [25]. On remarque que la position du pic en fonction de la température dépend de  $\nu$ . En traçant ces positions sur un graphe de type Arrhenius, la théorie de Kissinger nous donne accès à l'énergie d'activation associée à la réaction.

Finalement, à partir de la forme de la trace du flux de chaleur, pour une mesure DSC à taux de chauffage constant, il est possible de déterminer si la croissance d'une phase est contrôlée par la diffusion ou par les réactions à l'interface. Dans le cas de la diffusion, de l'analyse de Fick on écrit :

$$x \dot{x} = D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right) \quad (3)$$

où  $x$  est l'épaisseur de la couche formée,  $\dot{x} = dx/dt$  est le taux de croissance,  $D_0$  est le coefficient pré exponentiel de diffusion, indépendant de la température, et  $E_d$  est l'énergie d'activation [20]. En intégrant l'équation 3, on obtient :

$$x \propto \sqrt{Dt} \quad (4)$$

et on constate que la croissance par diffusion suit une loi de forme parabolique en fonction du temps. Dans le cas d'une croissance limitée par les réactions à l'interface, on écrit :

$$\dot{x} = K = K_0 \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (5)$$

où  $K_0$  est le coefficient pré exponentiel lié aux réactions à l'interface et  $E_i$  est l'énergie d'activation [20]. De l'intégration de cette équation on constate que la croissance est linéairement fonction du temps.

Se basant sur des mesures DSC et sur les théories décrites ci avant, Thompson *et coll.* analysent les phénomènes impliqués dans la formation de phase des siliciures de Ni [9, 26, 8]. Leurs études portent sur les réactions de multicouches de Ni et a-Si. La période d'empilement de ces multicouches varie entre 14 et 100 nm et le rapport des épaisseurs Ni :Si est de 1 :1. Le rapport des concentrations atomiques est par contre de 2 :1. La dernière phase qui se forme est donc le Ni<sub>2</sub>Si. Les auteurs observent en premier lieu que c'est la seule phase cristalline qui se forme, et qu'elle se forme par diffusion. Ils mesurent une énergie d'activation de 1.5 eV et un coefficient pré exponentiel de diffusion  $D_0 = 6 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  [26]. La valeur d'énergie d'activation est en accord avec celle répertoriée par Ma *et coll.* utilisant une technique de recuit rapide (RTA) [12]. Il est observé aussi que cette phase cristalline se forme en deux étapes [9]. La première est la germination et la cristallisation latérale d'une fine couche de Ni<sub>2</sub>Si à l'interface (voir le pic A à la Fig. 4a). Elle est suivie par la deuxième étape, soit l'épaississement de la couche, c'est-à-dire sa croissance perpendiculairement à l'interface (voir le pic B à la Fig. 4a). Des études qui suivent, les auteurs notent la présence d'une autre couche de siliciure, amorphe cette fois-ci, se trouvant à l'interface Ni/a-Si, et de composition 1 :1. Cleverger *et coll.* étudient la formation de cette couche amorphe et concluent que sa croissance est limitée par la diffusion. Ils



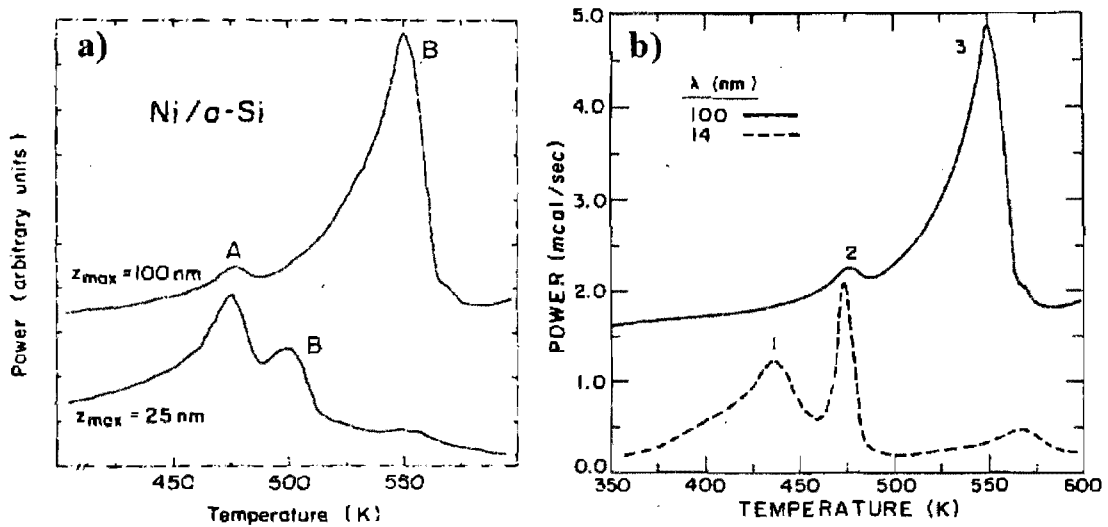


FIG. 4 - Courbes calorimétriques mesurées par DSC lors de la réaction de multicouches Ni/a-Si. Le taux de chauffage est constant, 20 K/min. Les graphiques montrent la germination et la croissance de la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$  pour des épaisseurs de Ni de 12.5 et 50 nm en a) et de 7 et 50 nm en b).  $z_{max}$  et  $\lambda$  correspondent à la période d'empilement des couches. Le rapport de concentration atomique Ni :Si est 2 :1. Figure a) tirée de *Applied Physics Letters*, 55(9) : 852-4, 1989. Auteurs : Coffey et coll. Figure b) tirée de *Journal of Applied Physics*, 67(3) : 1325-33, 1990. Auteurs : Clevenger et coll.

notent aussi que le pic de formation de la phase amorphe se distingue des pics de la phase cristalline du  $\text{Ni}_2\text{Si}$  pour de fines couches de Ni (voir pic 1 à la Fig. 4b). D'autre part, Holloway *et coll.* mesurent un coefficient de diffusion  $D$  compris entre  $2.9 \times 10^{-14}$  et  $4.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ , 5 à 70 fois plus rapide que pour la croissance du  $\text{Ni}_2\text{Si}$  [7].

Nous constatons donc qu'une recherche approfondie a déjà été menée sur le

sujet des formations de phases. Cependant, on note aussi que la plupart de ces recherches remontent au début des années 1990 et qu'elles portent, en général, sur des multicouches de plusieurs dizaines de nanomètres, impliquant du silicium amorphe et non cristallin. Les techniques calorimétriques d'alors ne peuvent résoudre le signal provenant de couches très fines du signal associé au substrat. Or les couches fonctionnelles des composants électroniques récents sont inférieures à 10 nm, et les siliciures de nickel sont encore largement utilisés. Il y a donc toujours, outre un intérêt fondamental, un intérêt pratique à mieux décrire les processus de formation de phase des siliciures de nickel, qui plus est, à comprendre les interactions entre quelques monocouches de Ni et un substrat de c-Si. C'est, en effet, la disposition qu'on retrouve lors de la fabrication industrielle. Nous allons donc étudier ces formations de phases à l'aide d'une technique de calorimétrie, actuellement en développement, et dont la sensibilité permet de résoudre des signaux non accessibles à l'aide des techniques de calorimétrie usuelles.

#### 1.4 Objectifs

Le deuxième chapitre présente le premier volet de notre travail. L'objectif y est de suivre la formation de phase des siliciures de nickel et de voir dans quelle mesure on peut former la phase NiSi à plus basse température via une technique d'endommagement par faisceau d'ions. Comme moyens de caractérisation, nous utiliserons *in situ*, pendant des recuits à 3 K/s, la XRD résolue en temps et *ex-situ* la technique RBS. Cette étude a fait l'objet d'une présentation orale ainsi que d'un article dans le cadre de la 16<sup>e</sup> conférence « Ion Beam Modification of Materials » qui se déroulait en septembre 2008 à Dresden en Allemagne. Les résultats montrent que l'endommagement, au lieu d'avancer la formation de phase du NiSi, la retarde

d'environ 35°C. Ils montrent aussi l'existence d'un seuil d'endommagement, loin de l'amorphisation totale, à partir duquel la formation de phase est clairement modifiée. Finalement, ils suggèrent que la température de début de formation de la phase NiSi suit linéairement la fluence d'implantation.

Le troisième chapitre décrit le deuxième volet de notre travail. L'objectif est de réaliser une première étude sur la formation de phase des siliciures de nickel à l'aide d'une technique dite de « nanocalorimétrie ». Pour cette étude, le Ni sera déposé sur un substrat de a-Si et non de c-Si contrairement au chapitre précédent et à l'objectif énoncé précédemment - c'est la première étape. Avec cette technique de calorimétrie, où les taux de chauffage peuvent atteindre  $10^6$  K/s, nous mesurerons la chaleur relâchée pendant la réaction du Ni et du Si. Par ailleurs, les techniques de XRD et RBS seront testées sur les calorimètres pour déterminer les phases obtenues. Les résultats de ce deuxième volet suggèrent la formation d'une couche de siliciure amorphe. Ils montrent aussi que la technique de nanocalorimétrie, telle qu'employée, n'a pas permis d'observer la formation des phases  $\text{Ni}_2\text{Si}$  ou NiSi cristallines, bien qu'elle semble adaptée à l'étude des premiers stades de la formation.

Avec ces résultats, il est difficile de faire un lien avec le premier volet de notre travail. Cependant l'observation de cette couche de siliciure amorphe suggère qu'elle joue un rôle important dans les débuts de la formation de phase des siliciures de nickel.

Mentionnons aussi que l'expérience acquise lors de cette deuxième étude va nous être très utile pour poursuivre notre recherche sur la formation de phase des siliciures, mais cette fois-ci, sur des calorimètres munis d'un substrat de c-Si et qui sont actuellement en développement.

## 2 Réaction du système Ni/Si-endommagé vue par XRD

Article accepté pour publication dans :

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B (NIMB).

Étude réalisée en collaboration avec :

M. Guihard<sup>1</sup> : planification expérimentale, implantation des échantillons, mesures XRD résolue en temps, mesures XRD pour figures de pôles, analyse XRD, analyse RBS, rédaction de l'article,

P. Turcotte-Tremblay<sup>1</sup> : mesures RBS, analyse RBS,

S. Gaudet<sup>2</sup> : aide pour l'analyse XRD,

C. Coia<sup>2</sup> : aide pour l'analyse XRD,

S. Roorda<sup>1</sup>,

P. Desjardins<sup>2</sup>,

C. Lavoie<sup>3</sup> : dépôts du Ni, aide pour la rédaction,

et F. Schiettekatte<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Département de physique, Université de Montréal, Canada

<sup>2</sup>Département de génie physique, École Polytechnique de Montréal, Canada

<sup>3</sup>IBM T.J. Watson Research Center, Yorktown Heights, New York, USA

Dans ce chapitre, je présente un article accepté pour publication dans le cadre de la 16<sup>ème</sup> conférence IBMM (Ion Beam Modification of Materials) qui a eu lieu à Dresden en Allemagne en septembre 2008. La majorité du chapitre est donc écrite en anglais et telle qu'acceptée par l'éditeur. Cependant, les dernières sous-parties : « Compléments sur l'analyse RBS » et « Signification des résultats » sont des compléments d'information relativement à l'écriture de ce mémoire de maîtrise et ont, par conséquent, été rédigées en français et placées en fin de chapitre. L'article est le fruit de la collaboration entre chercheurs de l'Université de Montréal, de l'École Polytechnique de Montréal et du centre de recherche d'IBM à Yorktown, N.Y. Il décrit l'influence de l'implantation sur la formation de phase des siliciures de nickel et en particulier du NiSi. Des ions de Si à 30 et 60 keV sont implantés à divers fluences dans un substrat de Si(100). Des couches de 10 et 30 nm de Ni sont ensuite déposées et les recuits, allant de 100 à 900°C, sont effectués. La diffraction par rayon-X (XRD) résolue en temps, les figures de pôle en XRD ainsi que la spectroscopie par rétrodiffusion Rutherford (RBS) sont les principales techniques de caractérisation employées. Elles sont détaillées en annexe A « Techniques de caractérisation utilisées ». Les résultats établissent, contrairement aux attentes, que la formation de la phase NiSi ne se produit pas plus tôt. Elle est retardée d'environ 35°C. Les résultats confirment aussi les observations faites sur la formation du NiSi<sub>2</sub> sur a-Si. Elle se produit vers 400°C, à plus basse température que sur c-Si. Les résultats indiquent aussi la présence d'un seuil d'endommagement à partir duquel la formation de phase est clairement modifiée. Ce seuil équivaut à une fluence de  $1 \times 10^{14}$  Si/cm<sup>2</sup> ou 0.15 dpa (déplacements par atome), ce qui ne correspond pas à une pleine amorphisation mais à la fin du régime surlinéaire d'accumulation de dommages. Finalement, on suggère une relation linéaire entre la température de début de formation du NiSi et la fluence.

## Controlling nickel silicide phase formation by Si implantation damage

M. Guihard, P. Turcotte-Tremblay, S. Gaudet, C. Coïa, S. Roorda, P. Desjardins, C. Lavoie, and F. Schiettekatte

*In the context of fabrication process of contacts in CMOS integrated circuits, we studied the effect of implantation-induced damage on the Ni silicide phase formation sequence. The device layers of Silicon-on-insulator samples were implanted with 30 or 60 keV Si ions at several fluences up to amorphisation. Next, 10 or 30 nm Ni layers were deposited. The monitoring of annealing treatments was achieved with time-resolved X-ray diffraction (XRD) technique. Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) and pole figure XRD were also used to characterize some intermediate phase formations. We show the existence of an implantation threshold ( $1 \text{ ions/nm}^2$ ) from where the silicidation behaviour changes significantly, the formation temperature of the disilicide namely shifting abruptly from  $800^\circ\text{C}$  to  $450^\circ\text{C}$ . It is also found that the monosilicide formation onset temperature for the thinner Ni deposits increases linearly by about  $30^\circ\text{C}$  with the amount of damage.*

### 2.1 Introduction

Nickel monosilicide (NiSi) is the current material of choice for metal to semiconductor contacts in CMOS devices. It is synthesized by solid-state reactions induced by annealing thin Ni layers deposited on Si substrates. Compared to  $\text{CoSi}_2$

which it replaces, NiSi also presents some advantages among which we find a lower resistivity, a reduced Si consumption and a lower formation temperature. Even though the Ni-Si system has been thoroughly studied for the last forty years [2], the current industry needs in terms of reduced device dimensions require a better understanding of the microstructure and reaction pathways prevailing in small silicided circuit structures. The Ni-Si system is complex with six phases stable at room temperature (RT) : the metal-rich phases as  $\text{Ni}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Si}$  and  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ , the monosilicide ( $\text{NiSi}$ ) and the disilicide ( $\text{NiSi}_2$ ). NiSi thin film reactions are commonly reported to result in the successive formation of  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , NiSi and  $\text{NiSi}_2$  layers [27], the monosilicide forming only once the Ni is completely exhausted. Although  $\text{NiSi}_2$  is the final phase in the sequence of all excess-Si reactions, being in equilibrium with the latter, the monosilicide is the low-resistivity phase which bears a technological interest. NiSi thin films tend to either agglomerates or turns into disilicide [28], reducing their applicability to microelectronics. To stabilize these films, a common practise in the industry is to introduce alloying elements like Pt into the metal layer before the reaction [29, 30]. Another interesting solution is to modify the structure of the underlying substrate by ion implantation. The extra free energy stored in implantation-induced damages and released during annealing [31], can be used to promote the silicidation, and potentially reduce the thermal budget required for complete conversion of the Ni to NiSi layers. It has been shown that preamorphization of Si substrate leads to a considerably reduced growth temperature of the disilicide phase which then forms by a diffusion-controlled process [19]. In this paper, we investigate the effect of partial damage induced by Si implantation in the substrate on the kinetics of Ni-Si thin film reactions. It is shown that the temperature onset for the NiSi growth increases linearly with fluence, in opposition to the desired effect, and that a threshold fluence exists, associated to the amorphization

threshold, above which the NiSi<sub>2</sub> growth is advanced.

## 2.2 Experimental

SOI wafers with a (001) Si device layer of  $115\pm 15$  nm and an oxide layer of  $150\pm 30$  nm were implanted with 30 keV  $^{28}\text{Si}^-$  ions using a 1.7 MV Tandatron operated in accel-decel mode, and with 60 keV  $^{28}\text{Si}^-$  using a 100 kV ion implanter, both equipped with a negative ion sputtering source. Implantation fluences ranged from  $1\times 10^{13}$  to  $3\times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> on a sample holder cooled with liquid nitrogen and surrounded by a negatively biased Faraday cage. In order to avoid channeling in the crystalline substrate the normal of the sample was tilted by 7° off the ion beam axis. Current measurements on the target were frequently compared to the readings of a Faraday cup. The conversion factor to express the displacement per atom (dpa) in fluence (ions/cm<sup>2</sup>) is  $6.7\times 10^{14}$ . Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) measurements in channeling mode were carried out on each sample using a 2 MeV  $^4\text{He}^+$  beam to assess the damage profiles. Ni films with thicknesses of 10 or 30 nm were deposited by magnetron sputtering on the implanted samples. All the substrates were etched in a 1% HF solution prior to deposition. All samples with the same Ni thickness were deposited together in a single run. X-ray diffraction measurements were carried out at the National Synchrotron Light Source (NSLS) (Brookhaven National Laboratory). In these experiments, ramp-type annealings were performed from 100 to 900°C at 3°C/s. The phase formation process was monitored by time-resolved X-ray diffraction at a wavelength of 1.797 Å. Further details of this experiment are given elsewhere [32, 33]. The detector consists of a linear CCD camera covering a range of 14° in  $2\theta$ . In order to cover the  $2\theta$  range between 22° and 62°, three identical ramp-anneals were acquired for each implantation fluence, with the detector



centered at 29°, 42° and 55°. The samples were tilted so their surface normal was off by around 2° from the X-ray incidence plane in order to avoid intense peaks from the c-Si substrate. The temperature scale was calibrated using the Si-Au, Si-Al and Si-Ag eutectic melting points, to better than  $\pm 3^\circ\text{C}$ . Ramp anneals were carried out under an atmosphere consisting of 99.999% pure He further purified using Ti metal at high temperature. A four point probe measurement was also performed for each ramp, providing the sheet resistance during the process. Initial ramp-anneals were used to determine critical stages of the reaction at which we interrupted subsequent annealing experiments. Following these quenches, XRD was carried out at RT on a separate beam line where diffraction pole figures were acquired in order to perform the phase identification and determine thin film texture. For these measurements, the wavelength was set to 1.0507 Å and an area detector was used. Details of the method are described elsewhere [34]. Complementary RBS measurements were also performed at either normal or grazing (70°) incidences to assess the layer composition.

### 2.3 Results and discussion

Figure 5 shows RBS profiles obtained in channeling mode for 30 keV  $^{28}\text{Si}^+$  implantation at different fluences. Curves taken at random incidence on c-Si substrate or on the fully amorphous region are shown as reference. Compared to the undamaged crystalline part of the sample, the fully amorphized region appears thinner by  $\sim 3$  nm, a result we ascribe to sputtering during implantation. An increase in the substrate's surface roughness is hence expected, perhaps with some effect on the phase formation. For a damage dose of 0.015 dpa ( $1 \times 10^{13}$  Si/cm<sup>2</sup>), the top Si layer is still mostly crystalline. As the damage increases with the ion dose, we reach partial

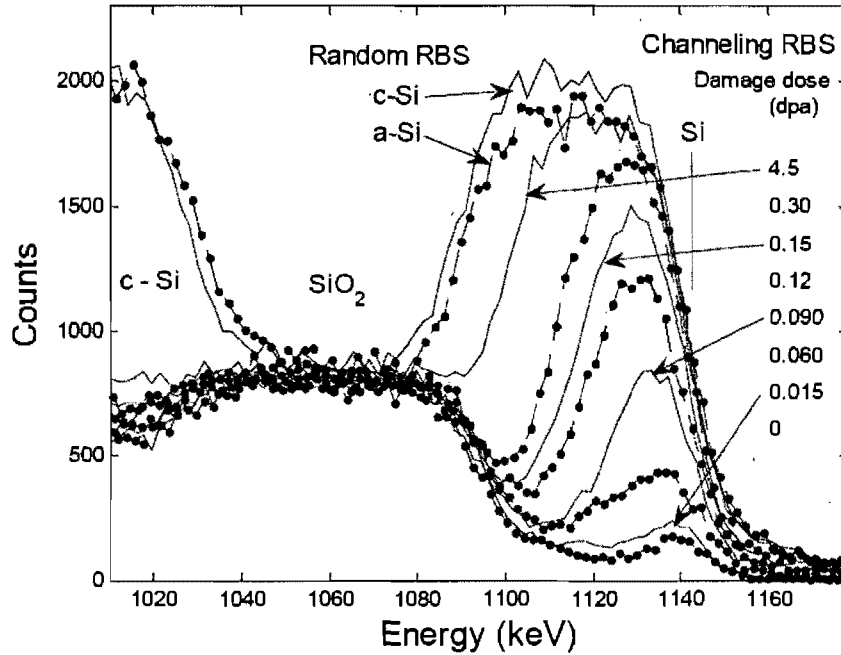


FIG. 5 – RBS-channeling spectra along the  $\langle 100 \rangle$  axis of SOI samples for which the Si top layer has been implanted with  $30 \text{ keV } ^{28}\text{Si}^+$  ions at fluences ranging from  $1 \times 10^{13}$  to  $3 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>. The two top curves were taken at random incidence ( $7^\circ$  off normal) on c-Si substrate and on sample with maximum damage.

amorphization with some c-Si regions remaining at the surface. Full amorphization is achieved at 4.5 dpa ( $3 \times 10^{15}$  Si/cm<sup>2</sup>). The depth of the damaged region, approximately 60 nm, indicates that there is enough amorphized Si to fully convert 10 nm Ni layers to NiSi<sub>2</sub> (10 nm of Ni will consume 36.6 nm of Si to produce 36.1 nm of NiSi<sub>2</sub>). On the other hand, there is not enough damaged Si to achieve full conversion of 30 nm of Ni which would require 109.8 nm of Si. In order to impart damage to the entire Si layer, a 60 keV energy beam is needed, which also causes the interface with the buried oxide layer of the SOI substrate to be damaged as well. Figure 6 shows

two sets of time-resolved XRD measurements acquired during ramp-anneals of 10 nm Ni layers deposited on unimplanted (a,b,c) and implanted (d,e,f) SOI substrates.

The latter were implanted to the maximum damage dose of 4.5 dpa. The three figures presented for each implantation condition correspond to detector centre positions of  $29^\circ$ ,  $42^\circ$  and  $55^\circ$  in  $2\theta$ . The phase identification proposed was performed using the Joint Committee on Powder Diffraction Standard Database (JCPDS datasheets 04-0850, 73-2092, 38-0844, 80-0018) and supported by the analysis of the pole figure measurements. Figure 6a, b and c present the typical phase formation sequence for the Ni-Si system with 10 nm of Ni. At about  $200^\circ\text{C}$ , Ni starts to react resulting in the growth of the  $\text{Ni}_2\text{Si}$  phase evidenced by the (301)/(121) and (002) reflections of its orthorhombic crystal structure around  $54^\circ$  and  $57.5^\circ$  respectively. Next, centered at  $56.5^\circ$  and around  $330^\circ\text{C}$ , is an intense peak which is still under investigation and corresponds well to the hexagonal  $\theta$ - $\text{Ni}_2\text{Si}$  phase [35]. This phase apparently grows at the expense of the previous orthorhombic  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . But as the temperature increases, the latter reappears as the hexagonal phase disappears. The orthorhombic NiSi phase simultaneously appears and is revealed by the following diffraction peaks : (101) in Fig. 6a, (011)/(002) and (102)/(111) in Fig. 6b, and (112), (211)/(202), (103) in Fig. 6c. The shift towards lower diffraction angles observed for most of these NiSi peaks is associated to the thermal expansion of the materials, which results in increasing d-spacings with increasing temperature. The trend is however reversed for the NiSi(011) and (111) peaks in Fig. 6b as a consequence of a negative thermal expansion coefficient of the b axis of the orthorhombic structure [36]. No noticeable changes could be observed in the reaction for implantation fluences ranging from  $1 \times 10^{13}$  to  $1 \times 10^{14}$   $\text{Si}/\text{cm}^2$ . For fluences above  $2 \times 10^{14}$   $\text{Si}/\text{cm}^2$  the behaviour is similar to the one shown in Fig. 6d, e and f, which present the reaction of a 10 nm Ni layer with a Si substrate implanted to a damage dose of 4.5 dpa ( $3.0 \times 10^{15}$   $\text{Si}/\text{cm}^2$ ).

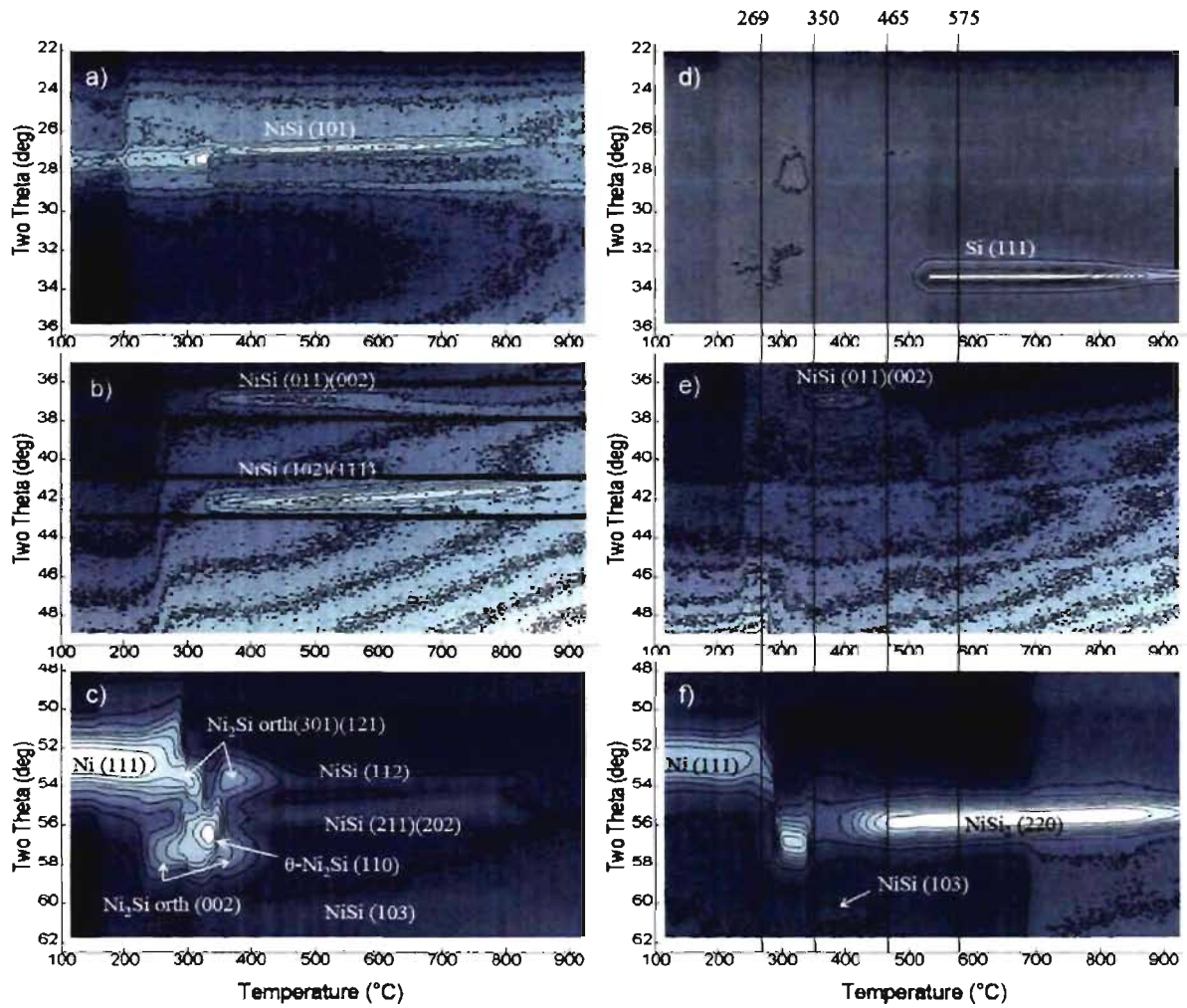


FIG. 6 – Time-resolved XRD of 10 nm Ni deposited on SOI during ramp-anneals at  $3^{\circ}\text{C/s}$  for three different angle ranges. Left column : unimplanted samples ; Right column : samples implanted with  $30\text{ keV }^{28}\text{Si}^{-}$  at a damage dose of  $4.5\text{ dpa}$  ( $3.0 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>). Vertical lines : temperatures at which samples were quenched for further pole figure and RBS measurements. Horizontal lines in b) : angular range of peak integration.

Additional samples were quenched at 269, 350, 465 and 575°C (vertical lines on Fig. 6d, e, f) for further phase identification using pole figure XRD analysis as well as RBS at grazing incidence (70°). In the later technique, layer compositions were given as a function of depth by comparing the data with SIMNRA/RESOLNRA simulation [37], the depth resolutions being around 7 nm for Ni and 14 nm for Si. In addition to this weak resolution, possible co-existence of different phases in the Ni-Si system [17] could complicate the simulation. In spite of that, relatively precise layer thicknesses could be deduced and several observations can be made. First, in Fig. 6f, the sequence of the metal-rich phase formation between 200 and 400°C is drastically different. Although the Ni(111) peak is always present, the orthorhombic Ni<sub>2</sub>Si(301)/(121) and (002) peaks originally observed around 200 and 320°C are not present in this measurement geometry. However, the sample quenched at 269°C reveals a Ni layer 1±0.5 nm thick on 12.5±0.5 nm of Ni<sub>2</sub>Si, as simulated by RBS (see Fig. 7).

Second, the evolution of the NiSi peaks has changed (see Fig. 6e). Only a low intensity NiSi (011)/(002) peak remains at 37° over a significantly reduced temperature range. It vanishes by 450°C instead of 850°C in the low damage dose regime. The presence of NiSi is supported with the sample quenched at 350°C. A good SIMNRA simulation fit is obtained considering a 19.9±0.5 nm layer of NiSi on 90±1 nm of Si and pole figures strongly suggest NiSi even if the growth texture is still under investigation. Finally, two intense peaks, which could be attributed either to the NiSi<sub>2</sub> phase or crystalline Si, are visible around 56° and 33.5° and appear at 400 and 520°C respectively (Fig. 6d and f). At 465°C, RBS simulation fits the experimental spectrum considering 1.8±0.5 nm of NiSi on 29.8±0.5 nm of NiSi<sub>2</sub> on 81±1 nm of Si and the presence of both monosilicide and disilicide is supported by pole figure data. At 575°C, the best RBS simulation is obtained with Ni<sub>0.3</sub>Si<sub>0.7</sub> (39±1 nm) on

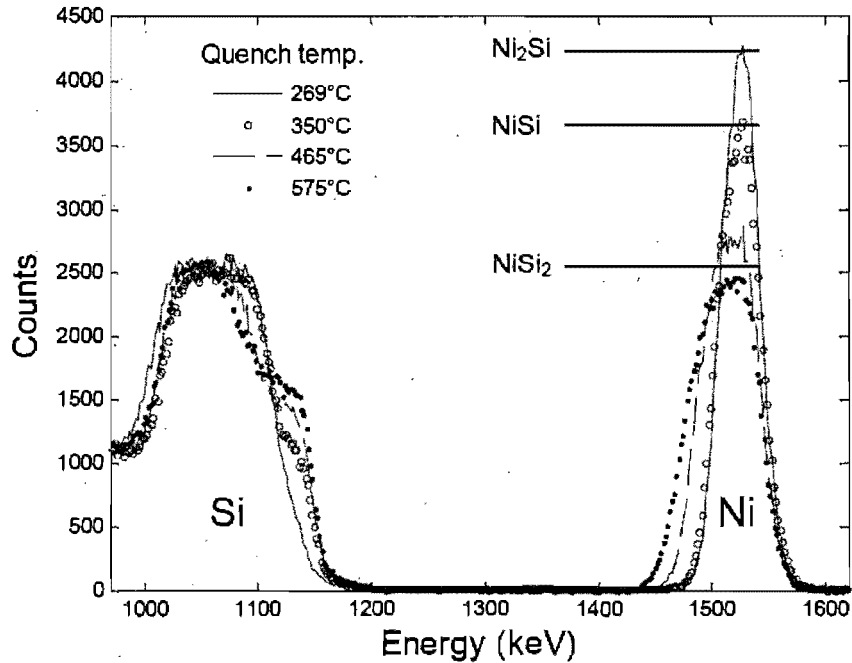


FIG. 7 – RBS spectra of 10 nm samples, implanted with 30 keV Si ions at fluence of  $1 \times 10^{15}$  /cm<sup>2</sup>, and annealed at 3°C/s up to 269, 350, 465 and 575°C. Horizontal solid lines represent the expected Ni signal for Ni<sub>2</sub>Si, NiSi and NiSi<sub>2</sub>. A 2 MeV <sup>4</sup>He<sup>+</sup> ion beam at 70° incidence was used.

Si ( $71 \pm 1$  nm) while the pole figures suggest the presence of crystalline NiSi<sub>2</sub> and c-Si with respectively (220) and (111) planes parallel to the sample surface. Hence, combined XRD and RBS characterization strongly suggests that the peak around 56° can be attributed to the NiSi<sub>2</sub> phase while the peak at 33.5° can be attributed to a c-Si phase, which has probably recrystallized from the NiSi<sub>2</sub>/a-Si interface. The stoichiometry obtained by RBS, slightly different from the disilicide one, could result from layer roughness or lateral co-existence of both NiSi<sub>2</sub> and c-Si grains.

### *Influence of implantation*

In Fig. 8, we show the onset temperature of the NiSi formation and the beginning of its disappearance as a function of the damage dose for 10 nm Ni (triangles) and 30 nm Ni (circles).

The temperatures were determined by locating the slope change in the diffracted intensity summed over a range of  $2^\circ$   $2\theta$  centered on the peaks of interest (see horizontal lines in Fig. 6b). The onset temperature of the monosilicide formation was determined to  $\pm 3^\circ\text{C}$  while the uncertainty is estimated to  $\pm 10^\circ\text{C}$  for the NiSi peak decrease. Two points deserve special attention from the 10 nm data; one at 0.09 dpa ( $6 \times 10^{13}$  Si/cm<sup>2</sup>) and the other one at 0.75 dpa ( $5 \times 10^{14}$  Si/cm<sup>2</sup>). They both displayed an unexpectedly large temperature delay in the formation of the metal-rich phases, and the orthorhombic Ni<sub>2</sub>Si phase seemed absent from the reaction stage preceding the formation of the hexagonal Ni<sub>2</sub>Si phase. We believe this retarded reaction could be the result of an insufficient HF cleaning. These samples were not included in subsequent curve fitting.

From Fig. 8a), we observe that the NiSi onset temperature for the 30 nm case undergoes an abrupt increase. The onset suddenly shifts from about 335°C to about 370°C in the damage dose interval between 0.05 and 0.15 dpa ( $3 \times 10^{13}$  and  $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>). Both regimes are represented by solid lines which are linear fits. The dashed line is only there to emphasize the 35°C step between them. We thus clearly see a threshold in the implantation damage above which the silicidation behaviour changes significantly. This change arises for damage doses at which the superlinear damage accumulation regime due to a-Si cluster formation is usually observed [38].

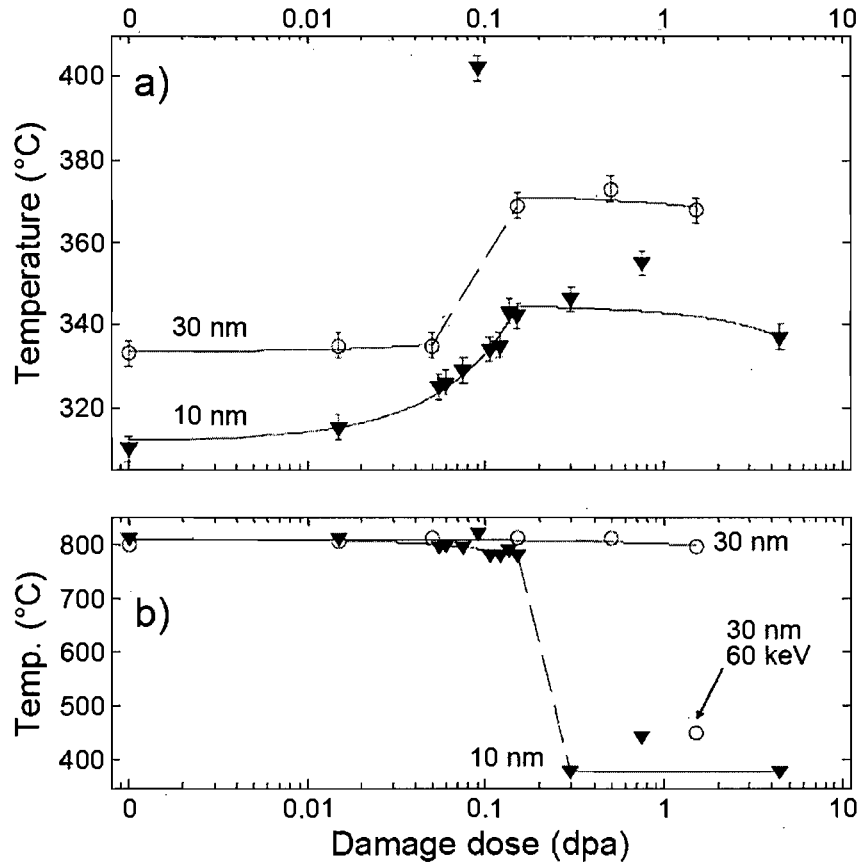


FIG. 8 – *Semi-log plots of the onset temperature in a) and of the disappearance temperature in b) of the NiSi phase, both as a function of the implantation damage dose. Circles and triangles are respectively for 30 nm and 10 nm of Ni deposited. The uncertainty in b) is of the size of the symbols. Solid lines are linear fits while dashed lines are guides to the eye.*

In the case of 10 nm Ni, we first note that at any damage dose, the NiSi formation starts 20 to 30°C below that of 30 nm Ni samples. Next, the change between low and high damage doses is smoother. Between 0 and 0.15 dpa, data are well fitted by



a linear curve. Then, we observe a plateau, as for the 30 nm samples, but around 340°C. It starts at the end of the superlinear damage accumulation regime, around 0.15 dpa ( $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>) as we can see on Fig. 5. Above this value, the tendency between the defect accumulation and the damage dose becomes sublinear again, as for low implanted case.

In Fig. 8b), we present the onset of the NiSi phase disappearance for 10 and 30 nm Ni. Between 0 and 0.15 dpa, the 10 nm Ni data follow a slightly decreasing linear relation while around 0.15 dpa, the temperature suddenly drops by about 400°C and remains constant afterwards. The last points also correspond to the onset temperature of the NiSi<sub>2</sub> phase formation ( $\sim 380^\circ\text{C}$ ) according to time-resolved XRD. It is worth noting that between 0 and 0.15 dpa, no NiSi<sub>2</sub> diffraction peaks are visible, so it is not clear if the NiSi<sub>2</sub> phase is present or not. Thus, the decrease of the NiSi peak in low dpa cannot be attributed to Ni consumption by NiSi<sub>2</sub> formation without uncertainty. For 30 nm Ni only a slight temperature decrease is observed with increasing damage dose, but no dramatic drop as in the 10 nm case. Experiments were made on samples implanted at 30 keV such that there is not enough a-Si ( $\sim 60$  nm) to supply the full conversion to NiSi<sub>2</sub> ( $\sim 110$  nm). The NiSi<sub>2</sub> phase formation starts at low temperature but stops as the a-Si is all consumed. In samples implanted at 60 keV ( $\sim 100$  nm of a-Si), the 30 nm Ni samples show a low temperature NiSi<sub>2</sub> phase formation ( $\sim 450^\circ\text{C}$ ) and a reduced NiSi phase duration. Our results show clearly that there is a threshold fluence, around  $1 \times 10^{14}$  Si/cm<sup>2</sup> (0.15 dpa), above which the silicide formation is significantly modified, although full amorphisation is not reached according to Fig. 5. The NiSi phase temperature range is shortened and the NiSi<sub>2</sub> phase appears at temperature below 450°C. This last result agrees with past studies showing low temperature NiSi<sub>2</sub> formation on evaporated a-Si or ion-amorphized Si [14, 19]. We attribute this change in the formation sequence to

the presence of a fully amorphized Si layer, with no c-Si clusters left. Below this threshold, the behaviour of the NiSi phase formation seems to be dependent on the Ni thickness. For 30 nm, the onset temperature is almost constant while in the 10 nm Ni case, it follows linearly the quantity of damage.

We conclude that ion implantation cannot be used to reduce the onset temperature of the NiSi phase formation. On the contrary, the onset temperature increases with implanted Si. Ion implantation can be useful to influence the phase sequence and raise NiSi formation temperature or induce the formation of NiSi<sub>2</sub> in a NiSi layer at much lower temperature.

## 2.4 Conclusion

In this study we have investigated the influence of implantation damage in Si on the NiSi formation. It was found that above a threshold fluence of about  $1 \times 10^{14}$  Si/cm<sup>2</sup> (0.15 dpa) the silicidation is greatly modified. This fluence is near the end of the superlinear damage accumulation regime, but full amorphisation has not been reached according to channelling measurements. The NiSi phase formation starts  $\sim 35^\circ\text{C}$  later and the NiSi<sub>2</sub> phase appears  $\sim 380^\circ\text{C}$  sooner for 10 nm and  $\sim 450^\circ\text{C}$  for 30 nm of Ni deposited with respect to the unimplanted case. It was also shown that for thinner Ni layer (10 nm), the NiSi formation onset temperature increases linearly with the implantation fluence.

## 2.5 Acknowledgements

The authors thank Peng Wei, Louis Godbout and Xavier Perraton for their support on the Tandetron accelerator, Roy Carruthers for sample preparations at IBM Yorktown and Jean Jordan-Sweet for support at the NSLS. The synchrotron

XRD experiments were conducted under DOE Contract No. DE-AC02-76CH-0016.

The project was partially supported by the FQRNT, the CRSNG and NanoQuébec.

## 2.6 Compléments sur l'analyse RBS

La Fig. 9 reprend certaines données RBS présentées à la Fig. 7 dans le chapitre 2 : « Réaction du système Ni/Si-endommagé vue par XRD », afin de montrer plus clairement comment associer les différents signaux observés aux couches obtenues après la réaction. La figure montre deux spectres RBS correspondant à l'analyse d'échantillons avec 10 nm de Ni déposé sur du c-Si(100) sur isolant (SOI), ayant été recuit à 3°C/s et suivit d'une trempe à 269°C (spectre de gauche) et d'une trempe à 575°C (spectre de droite). La simulation, courbe en rouge, a été produite à l'aide du logiciel SIMNRA [37]. Dans le cas de la trempe à 269°C, on trouve une couche de surface de composition Ni<sub>2</sub>Si sur une couche de Si sur SiO<sub>2</sub>. Dans le cas de la trempe

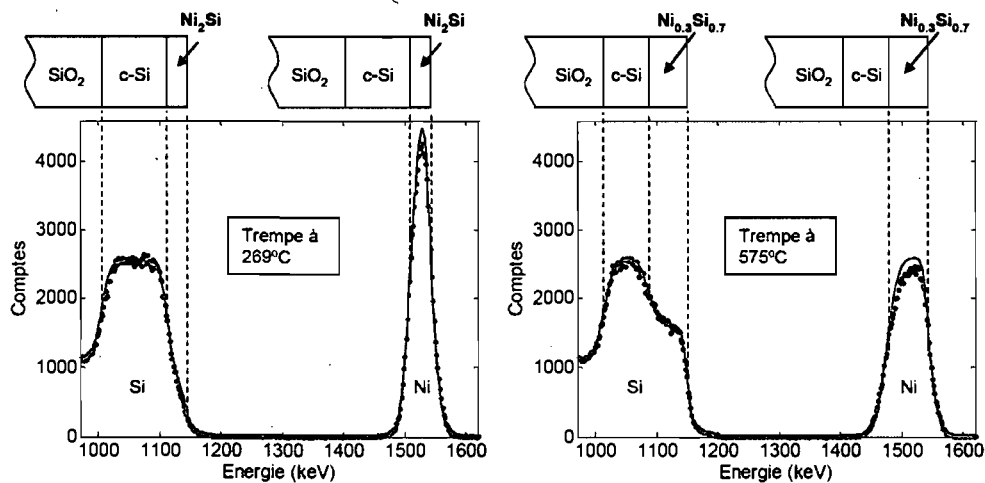


FIG. 9 – Analyses RBS d'échantillons avec une couche de 10 nm de Ni sur SOI, ayant subi un recuit à 3°C/s et une trempe à 269°C (spectre de gauche) et 575°C (spectre de droite). Les données brutes sont représentées par des points noirs, la simulation, en rouge.

à 575°C, la simulation donne une couche de surface de composition  $\text{Ni}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$  sur du Si sur  $\text{SiO}_2$ . Les dessins au dessus des spectres de la Fig. 9 permettent d'associer les signaux du Si et du Ni à leurs couches respectives dans l'échantillon. On constate clairement qu'entre les trempes à 269°C et à 575°C il y a diminution de l'épaisseur de la couche c-Si, donc consommation du Si, et augmentation de la couche de siliciure de Ni,  $\text{Ni}_2\text{Si}$  dans le premier cas et probablement  $\text{NiSi}_2$  dans le deuxième cas.

## 2.7 Signification des résultats

Dans cette étude, notre objectif principal était de voir si à l'instar de la formation du  $\text{NiSi}_2$ , nous pouvions initier et compléter la formation de la phase  $\text{NiSi}$  à plus basse température en utilisant une technique d'implantation ionique. L'intérêt y est avant tout industriel. Cela permettrait de diminuer le budget thermique et donc d'améliorer la qualité des couches dopées dans la fabrication de composants microélectroniques.

Notre étude a montré qu'endommager une couche de c-Si à cette fin ne mène pas au résultat escompté. Pire, la formation du  $\text{NiSi}$  est retardée et son intervalle de stabilité en température est réduit. On ne peut donc utiliser cette technique d'implantation pour décroître le budget thermique. En outre, à travers nos mesures, on voit clairement que la formation de phase est modifiée pour de grandes fluences d'implantation - formation du  $\text{NiSi}_2$  plus tôt. Cela signifie que si le surplus d'enthalpie emmagasiné dans le Si endommagé peut faciliter la réaction menant au  $\text{NiSi}_2$ , il n'est pas suffisant pour la formation des premières phases riches en métal et du  $\text{NiSi}$ . Ceci suggère que le facteur limitant réside dans la structure initiale du composé à l'interface Ni/Si. Comment, lors du dépôt, les atomes de Ni s'arrangent-ils avec les premières couches du substrat ? Comment se forment les premiers grains ? Ce n'est

toujours pas clair même si des travaux ont déjà été effectués sur le sujet [39]. Dans cette optique, il est vraisemblable que l'endommagement de la surface du Si doit conduire à un comportement différent, et nos résultats montrent, de toute évidence, que la structure ordonnée du Si lors du dépôt de Ni est capitale dans les premiers stades de formation.

### 3 Réaction du système Ni/a-Si vue par nanocalorimétrie

Étude réalisée en collaboration avec :

M. Guihard<sup>1</sup> : planification expérimentale, système d'acquisition, mesures, analyse,

Y. Anahory<sup>1</sup> : circuit de mesure, discussions,

T. Veres<sup>2</sup> : système de dépôt,

C. Coïa<sup>3</sup> : discussions sur l'analyse cinétique,

S. Gaudet<sup>3</sup> : aide pour la mesure XRD,

et F. Schiettekatte<sup>1</sup> : programme de traitement de données et discussions.

<sup>1</sup>Département de physique, Université de Montréal, Canada

<sup>2</sup>Institut des Matériaux Industriels, Conseil national de recherches Canada

<sup>3</sup>Département de génie physique, École Polytechnique de Montréal, Canada

### 3.1 Introduction

Ce chapitre présente une étude nanocalorimétrique du système Ni-Si. Ici, on regarde la réaction de fines couches de Ni déposées sur a-Si. Le fait qu'il s'agisse de a-Si peut paraître d'un intérêt technologique moindre. Cependant, deux aspects motivent cette étude. Premièrement, nous espérons faire des liens avec l'expérience décrite au chapitre précédent, afin de comparer la formation de siliciures de nickel à partir d'un substrat de a-Si ou à partir d'un substrat de c-Si endommagé et amorphisé. Deuxièmement, l'expertise technique que nous y développerons nous servira à l'étude nanocalorimétrique, cette fois sur c-Si, que nous préparons actuellement et que je ferai dans le cadre d'un projet de doctorat. Plusieurs points, tels que la formation de phase à des taux de chauffage très élevés ou la technique de dépôt sur nanocalorimètre, y sont reliés.

Ainsi, dans les sections qui suivent, je décris d'abord la technique de nanocalorimétrie, son origine, et ses méthodes de mesure et d'analyse. Ensuite, j'expose la procédure expérimentale avec ses paramètres et conditions. Je présente les résultats, et je finis avec une discussion sur la nature des phases observées lors de cette expérience.

#### 3.1.1 La nanocalorimétrie

La technique employée pour cette étude a été développée par le groupe de Leslie H. Allen vers la fin des années 90 [40]. C'est une technique, qui par son principe, se rapproche de la DSC. La différence majeure est que l'écart en température, entre les calorimètres « échantillon » et « référence », n'est pas minimisé. Ici, on a deux calorimètres indépendants, chauffés par des sources différentes et on mesure les signaux provenant de chacun d'eux en fonction du temps. Par la suite, une analyse



numérique doit être appliquée sur les données expérimentales pour obtenir les signaux en fonction de la température. À l'instar de la DSC, on cherche à déterminer la différence  $\Delta P$  des puissances investies dans chaque calorimètres. Étant donné un taux de chauffage  $\nu = dT/dt$ , on calcul ainsi une capacité calorifique ou un taux de chaleur de réaction de la façon suivante :

$$C = \frac{\Delta P}{\nu} \quad (6)$$

La sensibilité de cette technique est de quelques nJ/K et de 4 ordres de grandeur meilleure que celle de la DSC. Elle est obtenue grâce à des taux de chauffage variant de  $10^4$  à  $10^6$  K/s. Le transfert de chaleur y est plus élevé et provoque une réponse en puissance par unité de temps de plus grande amplitude. Ainsi, la mesure ne dépasse généralement pas une dizaine de millisecondes. Cette technique se révèle très bien adaptée aux études des couches minces. Plusieurs d'entre elles ont d'ailleurs déjà été menées sur des polymères, des semi-conducteurs et des ensembles de nanostructures [41, 42, 43, 44].

### 3.1.2 La mesure

D'un point de vue phénoménologique, on effectue la différentiation des capacités calorifiques entre deux calorimètres, échantillon et référence. Chacun de ces calorimètres consiste en une membrane de nitrure de silicium à faible stress ( $\text{SiN}_x$ ) sur laquelle repose une bande de platine (voir Fig. 10a). La fabrication des calorimètres est décrite en détails par R. Karmouch *et coll.* [45]. L'échantillon, le matériau dont on cherche à mesurer la capacité calorifique ou l'enthalpie de réaction, est disposé vis-à-vis de la bande de platine du calorimètre. Deux courants,  $I_E$  et  $I_R$ , d'une dizaine de mA chacun, sont envoyés simultanément dans chaque calorimètre (voir schéma du circuit à la Fig. 10b). Au passage de la bande, la puissance se dissipe par

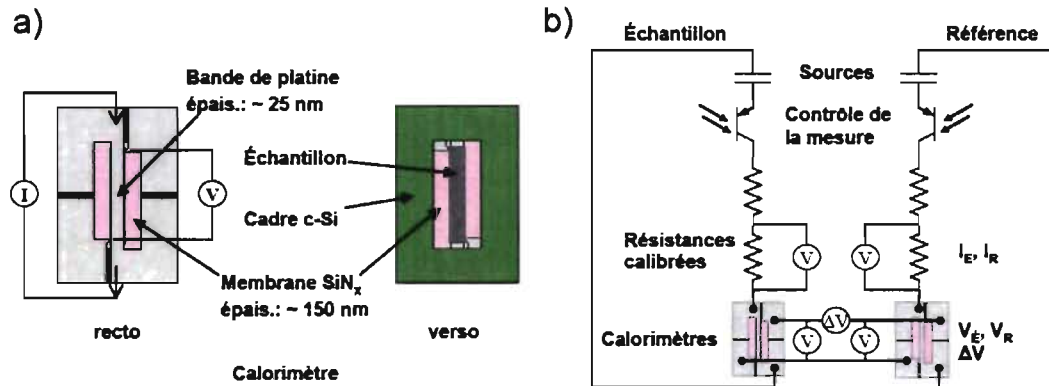


FIG. 10 – Visualisation schématique en a) d'un calorimètre recto verso, et en b) du circuit de mesure. Durant la mesure le circuit est « flottant » et les sources se déchargent à travers leur boucle respective. Pour chaque calorimètre, « échantillon » et « référence », un courant  $I$ , mesuré à l'aide d'une résistance calibrée, circule le long de la bande de platine et fait chauffer cette dernière. Une chute de potentiel  $V$  est mesurée aux deux points de contact sur la bande (voir schéma a) recto). On détermine ainsi la résistance  $R$  de la bande de Pt et donc sa température, fonction de  $R$ .

effet Joule et, s'il y a lieu, des processus physiques se déclenchent au sein de l'échantillon. En mesurant les chutes de potentiel  $V_E$  et  $V_R$  aux extrémités des bandes de chaque calorimètre, on peut déterminer la capacité calorifique ou le taux de chaleur de réaction à l'aide de l'équation suivante :

$$Cp = \left( \frac{VI}{\nu} \right)_E - \left( \frac{VI}{\nu} \right)_R \quad (7)$$

où  $VI$  est la puissance dissipée et  $\nu = dT/dt$  est le taux de chauffage. «  $E$  » et «  $R$  » désignent respectivement l'« échantillon » et la « référence ».  $Cp$  a pour unité le J/K.

Chaque expérience est précédée par un étalonnage des calorimètres où la résistance  $R(T)$  de la bande de platine est déterminée en fonction de la température. Cette calibration se fait dans un four, avec une pression inférieure à  $5 \times 10^{-6}$  Torr, et où on laisse la température décroître de  $300^\circ\text{C}$  à l'ambiante et ce suffisamment lentement afin d'assurer une bonne thermalisation de l'ensemble du système. Ensuite vient la mesure proprement dite, pour laquelle on effectue au moins deux balayages à taux de chauffage constant. L'un d'eux sera notre « ligne de base » (L.B.) tandis que l'autre, dit « l'expérience » (Exp.), mesurera la quantité d'intérêt. Si on mesure la capacité calorifique d'un matériau, la L.B. sera prise avant le dépôt du matériau en question et l'Exp ensuite. Si on cherche par contre à mesurer la chaleur relâchée par un processus, l'ordre diffère suivant qu'on regarde un processus réversible ou non et suivant la facilité expérimentale qu'on a à remettre l'échantillon dans sa configuration d'origine. Dans l'étude décrite ci-après la L.B. sera obtenue d'une série de mesures sur l'échantillon ayant complété sa réaction. On s'affranchira ainsi des capacités calorifiques du Ni et du Si et on ne mesurera que la chaleur de réaction. Ici, il est impossible de remettre notre échantillon dans sa configuration d'origine. Durant chaque balayage on enregistre cinq voltages (voir Fig. 10b). Deux voltages mesurés aux bornes de résistances étalonnées donnent  $I_E$  et  $I_R$ , les courants associés à chaque branche du circuit. Deux autres voltages,  $V_E$  et  $V_R$ , mesurent la chute de potentiel aux bornes des calorimètres. Finalement, le voltage  $\Delta V$  mesure finement la différence de potentiel entre les deux branches du circuit, au niveau des calorimètres. Ce voltage avoisine 0 V étant données les caractéristiques similaires des deux calorimètres.

Pour minimiser le bruit extérieur au système d'acquisition, on effectue ces mesures différentielles en plaçant le circuit à l'état « flottant », c'est-à-dire non référencé à la terre. Une amplification des signaux resterait envisageable afin d'améliorer le

rapport signal sur bruit durant l'acquisition du signal  $\Delta V$ . Cependant, dans le cas de cette étude, le bruit enregistré est inférieur à  $10 \mu V$ , ce qui est déjà de l'ordre de grandeur du bruit thermique engendré par les amplificateurs des cartes d'acquisition. Aucune amplification n'a donc été utilisée. Le bruit thermique du circuit a, quant à lui, été estimé à  $1 \mu V$ . Il est donc inférieur au bruit enregistré.

### 3.2 Procédure expérimentale

Deux calorimètres, « échantillon » et « référence », sont placés dans la chambre à vide d'un évaporateur de type e-beam. Le calorimètre référence est masqué tout au long de l'expérience. Le vide de base, avant dépôt, varie entre  $3 \times 10^{-8}$  et  $4.5 \times 10^{-8}$  Torr. Quelques nanomètres de Si ou Ni sont pré évaporés avant chaque dépôt. On suppose alors les cibles exemptes d'oxyde de surface.

La procédure expérimentale (Fig. 11), commence par la stabilisation des calorimètres. C'est-à-dire qu'on effectue une série de balayages en température au-delà de  $600^\circ C$  de manière à provoquer tous les processus physiques intrinsèques aux calorimètres en-dessous de cette température. Pendant cette procédure, on constate une dérive des courbes de résistance des calorimètres. Une fois stabilisées, les courbes de calibration sont réajustées (ajout d'une constante) afin que la mesure démarre à température ambiante. Pour quelques expériences, des balayages à différents taux de chauffage sont enregistrés de manière à pouvoir calculer ultérieurement  $\Delta C_p$  Pertes thermiques ; un ajustement dont la signification sera discutée plus loin. Dans tous les cas, une première série de ligne de base (L.B.0) est mesurée. On procède alors au dépôt d'une couche de a-Si sur le calorimètre échantillon. L'épaisseur de la couche est choisie afin que la réaction de silicidation puisse être complétée jusqu'au  $NiSi_2$  (c.f. Introduction). Suit une première série de (50) balayages expérimentaux (Exp.1),

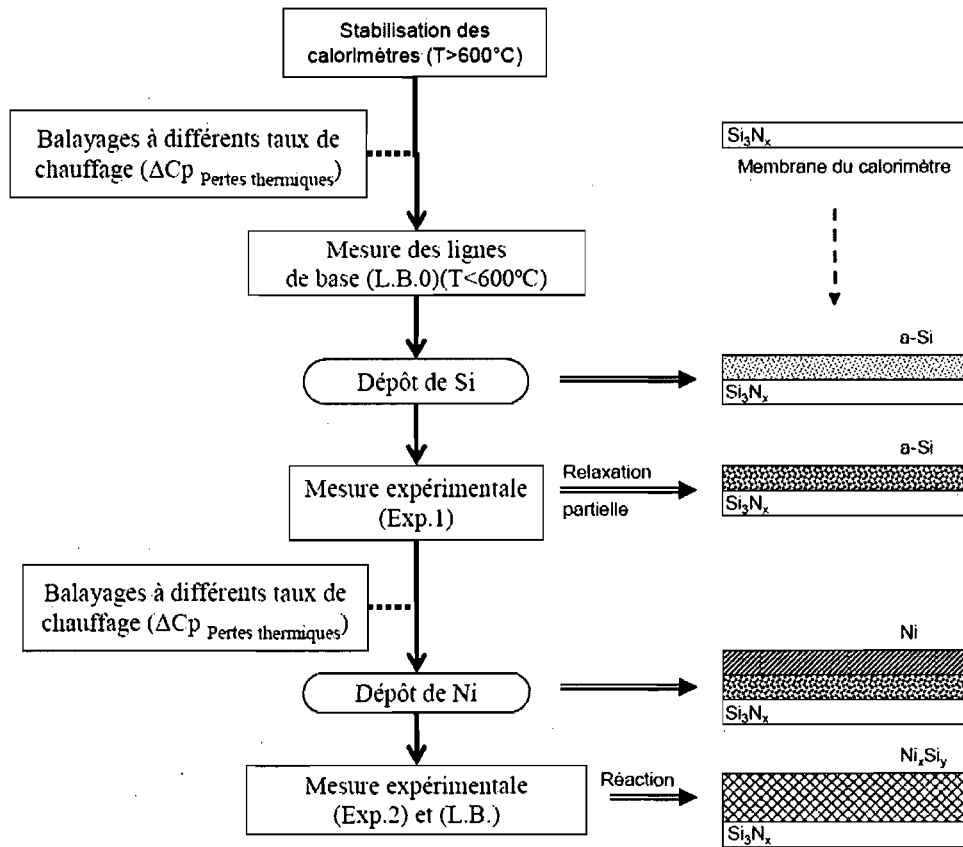


FIG. 11 – Procédure expérimentale réalisée « in situ », avec à droite, l'évolution schématique des dépôts sur le calorimètre échantillon. La couche  $\text{Si}_3\text{N}_x$  représente la membrane du calorimètre.

atteignant  $T \geq 610^\circ\text{C}$  et menant à la relaxation partielle du a-Si. On dépose ensuite la couche de Ni et on procède à une deuxième série de balayages expérimentaux (Exp.2). Les paramètres de courant étant inchangés, la température maximale sera inférieure à  $600^\circ\text{C}$ . De plus, l'ensemble des processus observables se produit lors du premier balayage de la série Exp.2. On prendra donc le deuxième balayage de la

TAB. 1 – Épaisseurs et taux de dépôt pour les huit recuits

exp. #	Dépôt Si (nm)	Taux (Å/s)	Dépôt Ni (nm)	Taux (Å/s)
1	60	2.1	10	0.8
2	60	2.1	10	1.0
3	30	2.0	5	1.0
4	20	2.0	3	1.0
5	10	1.9	1	0.4
6	30	1.8	5	0.8
7	25	1.5	4	0.8
8	20	2.0	3	0.5

série Exp.2 comme ligne de base réelle pour le calcul lors de l'analyse. La quantité de matériau étant la même pour les deux balayages, le résultat final nous donnera le taux de chaleur de réaction et non la capacité calorifique des couches déposées.

Le tableau 1 résume les épaisseurs et taux de dépôt pour les huit recuits réalisés. Les épaisseurs de Ni déposées varient de 1 à 10 nm. Avant chaque dépôt, le vide de base était inférieur à  $4.5 \times 10^{-8}$  Torr et, pendant le dépôt, le vide ne dépassait pas  $1.2 \times 10^{-6}$  Torr pour le Si et  $8.0 \times 10^{-7}$  Torr pour le Ni. Enfin, la durée du recuit est de 10 ms pour toutes les expériences excepté la #1 pour laquelle la durée est de 6 ms.

L'aire des dépôts ainsi que leurs positions vis-à-vis de la bande chauffante des calorimètres échantillons ont été observées par microscopie optique. Des mesures de rétrodiffusion Rutherford (RBS) et de diffraction par rayons X (XRD) sous forme de

figure de pôles ont également été effectuées sur le calorimètre échantillon exp.#1.

### 3.3 Analyse

Le taux de chaleur de réaction final, correspondant au processus en observation, s'obtient en soustrayant le taux de chaleur obtenu pour la mesure L.B. à celui obtenu pour la mesure Exp. (voir courbes verte et bleue à la Fig. 12). Pour chacun d'eux on cherche à calculer l'Éq. (7). Cependant, résoudre directement cette équation ne donne pas de résultat interprétable. La cause est imputable aux taux de chauffage  $\nu = dT/dt$  dont le signal est trop bruyant. Une autre méthode de calcul est alors proposée [40]. On réécrit l'Éq. (7) en y faisant apparaître le  $\Delta V$  qui est la mesure la plus propre et qui donne une dérivée du voltage par rapport au temps utilisable. Cette méthode se décompose de la façon suivante :

$$C_p = \frac{R_E I_E^2}{\nu_R * \frac{\nu_E}{\nu_R}} \left[ 1 - \frac{\nu_E}{\nu_R} * \left( 1 - \frac{\Delta V}{R_E I_E} \right) * \frac{I_R}{I_E} \right] \quad (8)$$

où

$$\frac{\nu_E}{\nu_R} = \frac{d\Delta V/dt}{\nu_R * \partial(R_E I_E)/\partial T_E} + \frac{\partial(R_R I_R)/\partial T_R}{\partial(R_E I_E)/\partial T_E} \quad (9)$$

où

$$\frac{\partial(RI)}{\partial T} = \frac{\partial R}{\partial T} I + \frac{\partial I}{\partial T} R \quad (10)$$

où  $\partial I/\partial T$  est approximé grâce à

$$\frac{-\frac{\partial I/\partial T(V-Q/C)}{I^2} - \frac{1}{\nu C}}{\partial R/\partial T} - 1 = a + b * 2R \quad (11)$$

Dans l'Éq (11),  $V$ ,  $Q$  et  $C$  correspondent respectivement à la tension de charge, à

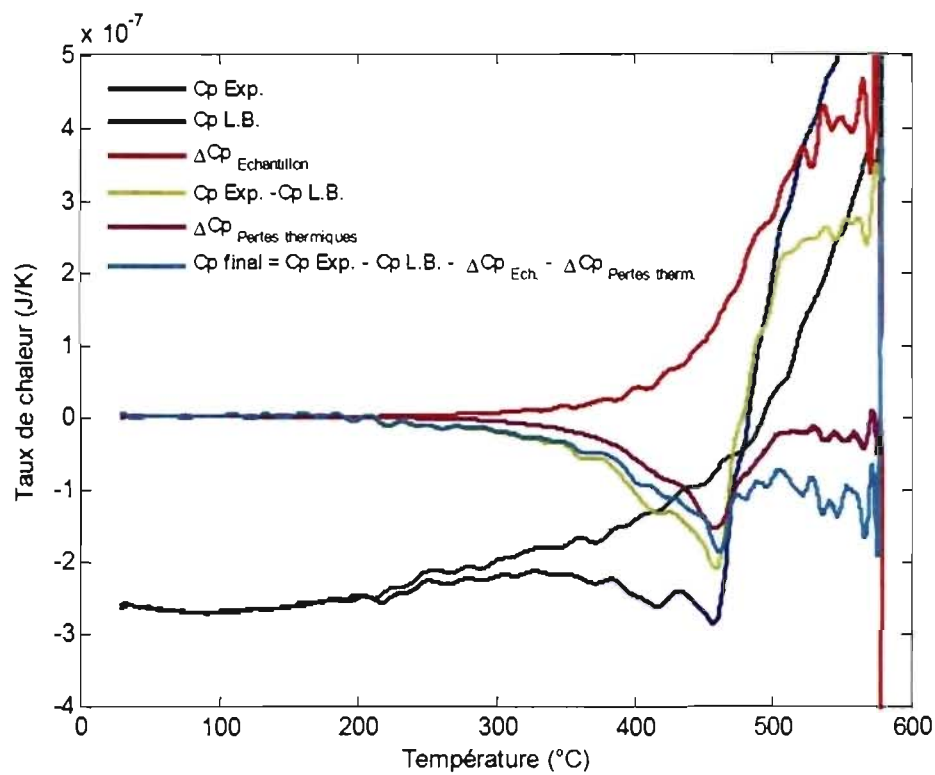


FIG. 12 – Résultats successifs obtenus lors de l'analyse. Ici, on regarde 10 nm de Ni réagissant avec 60 nm de a-Si, durée : 10 ms. L'ensemble de la réaction se produit pendant le 1<sup>er</sup> balayage (courbe bleue). Le taux de chaleur de réaction final est en cyan.

la charge stockée et à la capacité électrique des condensateurs (voir Fig. 10b). Cette méthode de calcul est revue en détail par J.F. Mercure [46].

Une fois l'Éq. (8) calculée pour les mesures L.B. et Exp., il faut alors tenir compte de deux ajustements : «  $\Delta C_p$  Echantillon » et «  $\Delta C_p$  Pertes thermiques » (voir les courbes rouge et mauve à la Fig. 12). Dans le cas du  $\Delta C_p$  Echantillon, il s'agit d'un ajustement du taux de chaleur relâchée en comparaison des mesures L.B. et



Exp. Je rappelle que, lors d'un balayage, les mesures de voltage sont liées par le temps. Il faut alors prendre en considération qu'aux même temps, la température du calorimètre échantillon ne sera pas la même lors de la L.B. et lors de l'Exp., ceci à cause de l'addition d'une masse thermique (échantillon déposé) et/ou de la chaleur échangée lors de la réaction. Or, le résultat s'obtient en soustrayant les taux de chaleur à température égale et non à temps égal. Le  $\Delta C_p$  *Echantillon* représente cette différence. Dans le cas de  $\Delta C_p$  *Pertes thermiques*, il s'agit du même phénomène mais appliqué aux pertes thermiques des calorimètres. Ces pertes thermiques, engendrées par conduction ou par radiation, s'annulent parfaitement entre la L.B. et l'Exp. pour le calorimètre référence mais pas pour le calorimètre échantillon. Ici encore, pour la même raison : les températures du calorimètre échantillon diffèrent entre la L.B. et l'Exp. si elles sont comparées au même temps lors de la mesure. Le  $\Delta C_p$  *Pertes thermiques* corrige cet écart de la façon expliquée ci-après.

Les pertes par conduction se produisent principalement aux extrémités de la bande de chauffage et leur dépendance en température est linéaire :  $P \propto T$ . Les pertes radiatives se produisent sur toute la bande et leur dépendance est d'ordre quatre :  $P \propto T^4 - T_0^4$ , où  $T$  est la température de la bande et  $T_0$  est la température ambiante. Afin de déterminer ces pertes thermiques, on procède, avant les L.B. et le dépôt sur le calorimètre échantillon, à une série de balayages à différents taux de chauffage (voir la procédure Fig. 11). En faisant une regression linéaire sur l'ensemble des taux de chaleur par rapport à  $1/\nu_E$  et pour chaque température, il est possible de tracer ces pertes thermiques en fonction de la température (voir [46] pour une description détaillée de la méthode appliquée). La Fig. 13 montre, en bleu, les pertes thermiques en fonction de la température telles que mesurées lors de cette étude sur la formation des siliciures de Ni. Les inflexions observées dans la courbe reflètent les raccords entre les mesures à différents taux de chauffage. Ces inflexions sont une

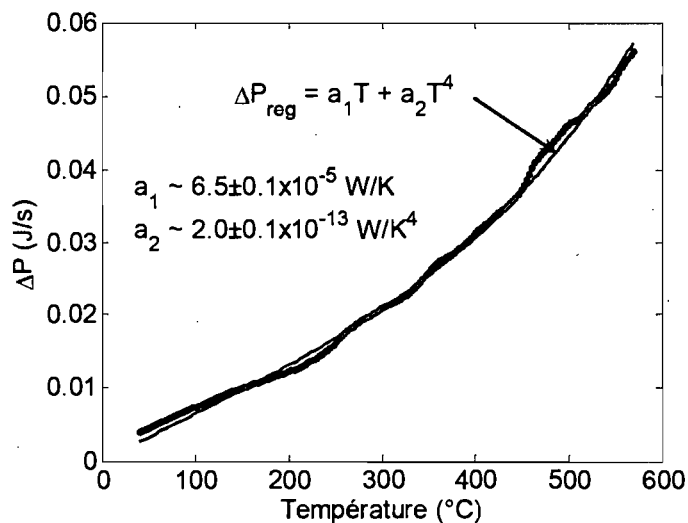


FIG. 13 – Les pertes thermiques, telles que calculées à partir des données brutes (en bleu) et ajustées par une régression polynomiale (en rouge).

source de bruit numérique lors du calcul du taux de chaleur de réaction final. C'est pourquoi on préfère utiliser une régression polynomiale de la forme :

$$\Delta P_{reg} = a_1 T + a_2 T^4 \quad (12)$$

Avec les coefficients suivants :  $a_1 = 6.5 \pm 0.1 \times 10^{-5} \text{ W/K}$  pour les pertes par conduction et  $a_2 = 2.0 \pm 0.1 \times 10^{-13} \text{ W/K}^4$  pour les pertes radiatives, on obtient la courbe en rouge à la Fig. 13. Mentionnons aussi le fait que ces pertes thermiques sont très semblables pour des calorimètres provenant de la même série de fabrication et que l'ajout de quelques nanomètres de matériaux sur le calorimètre échantillon n'a pas d'effet mesurable. Notons finalement que  $\Delta C_p$  Pertes thermiques ne devient important que pour des températures plus élevées que 300°C. Il est donc souvent ignoré.

Le programme utilisé pour l'analyse se nomme « Mystère ». Cette version,

produite par François Schiettekatte, facilite la comparaison entre différents procédés de réduction du bruit numérique. En effet, bien que l'Éq. (8) conduise à un meilleur résultat que l'Éq. (7), des mesures acquises à des taux d'échantillonnage supérieurs à  $1 \times 10^5$  éch./s produisent toujours trop de bruit au niveau des dérivées temporelles. Par conséquent, les données brutes, c'est-à-dire les cinq voltages enregistrés, doivent être préalablement traitées.

Cette phase de l'analyse, dont le but est de minimiser le bruit, revêt une grande importance. Considérons deux types d'expériences, faisant intervenir des processus réversibles dans un cas et des processus non réversibles dans l'autre. Dans le premier cas, le bruit expérimental, provenant et des composantes externes au phénomène d'intérêt et des fluctuations aléatoires durant la mesure, peut être minimisé simplement en répétant plusieurs fois l'expérience et en moyennant les données acquises. C'est alors le bruit numérique qu'il faut réduire. Ce bruit numérique est généré par le calcul lors de l'analyse et il est principalement introduit par les dérivées suivantes :  $dT/dt$ ,  $\partial V/\partial T$  et  $\partial I/\partial T$  (voir les données brutes à la Fig. 14). Dans l'autre cas, où les processus sont irréversibles - ce qui vaut pour notre étude - le bruit associé à l'expérience ne peut être minimisé. Il participe donc à la dégradation du signal et rend la tâche d'analyse plus ardue.

La réduction du bruit se fera alors en plusieurs étapes et il faudra s'assurer, après chacune d'elles, qu'on minimise le bruit expérimental sans introduire de bruit numérique. Quoiqu'il en soit, le résultat final du taux de chaleur, après l'analyse, restera plus bruyant dans ce deuxième cas. Une connaissance préalable de l'échantillon et du type de réaction attendu est donc essentiel pour distinguer les phénomènes physiques du bruit résiduel. Dans cette étude, l'extraction du « vrai » signal à partir des données brutes est le fruit d'une analyse en 5 étapes :

Premièrement, on élimine dans les mesures de voltage les points exceptionnels,

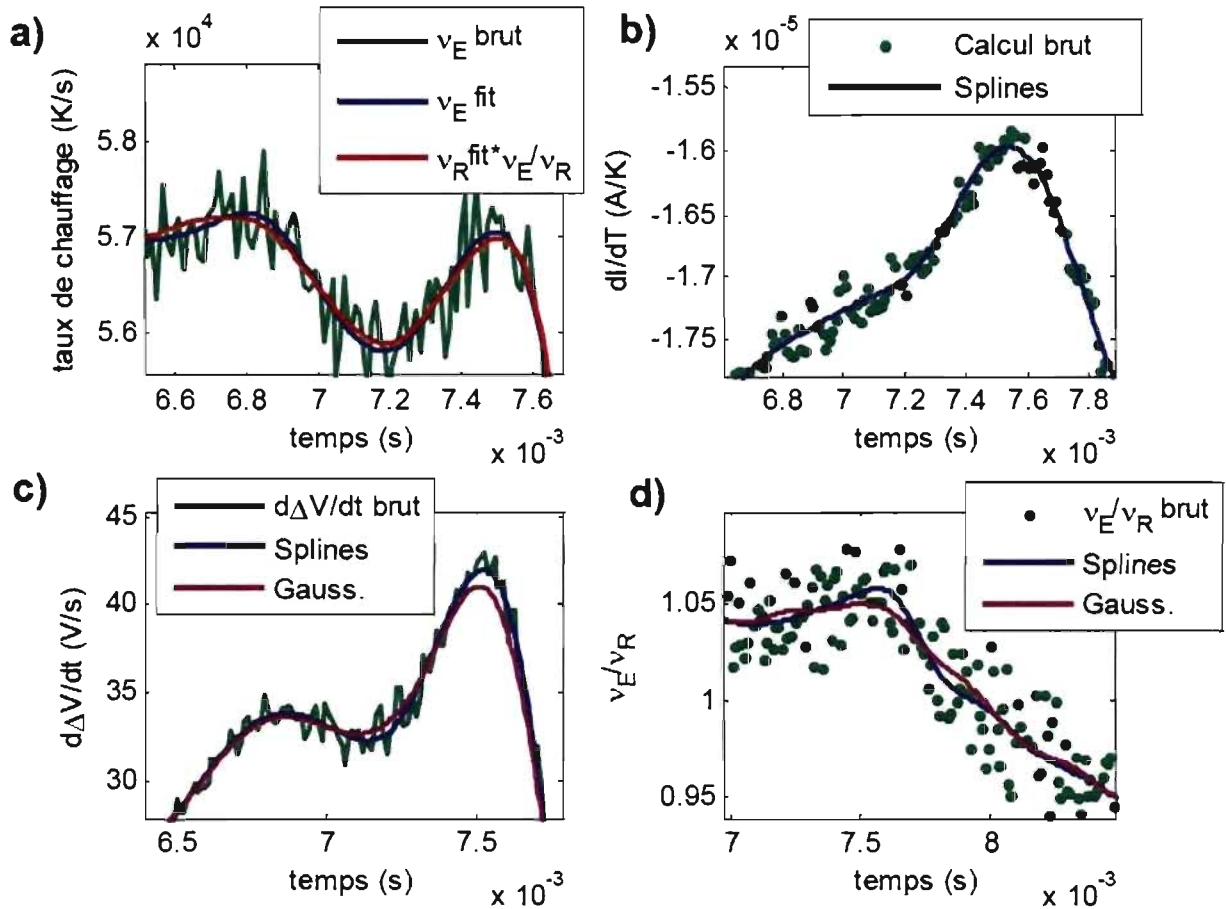


FIG. 14 – Différents résultats intermédiaires montrant les données brutes du taux de chauffage en a), de  $dI/dT$  en b), de  $d\Delta V/dt$  en c) et de  $\nu_E/\nu_R$  en d) pour une réaction de 10 nm Ni sur 60 nm de a-Si. À ce stade de l'analyse, les données sont tracées, telles que mesurées, en fonction du temps et non en fonction de la température. L'intervalle de temps choisi, de  $\sim 6.8$  à  $7.8$  ms, représente la période d'intérêt pour les signaux enregistrés sur une durée totale de 10 ms. Superposés aux données brutes, on trace le fit de splines et/ou le lissage Gaussien. La méthode qui donne le meilleur ajustement sera utilisée pour remplacer les données brutes dans les équations 8 à 11.

supérieurs à  $3\sigma$  dans une distribution Gaussienne. Ceux-ci apportent trop de bruit dans les dérivées temporelles. Pratiquement, pour les cinq mesures de voltage, on remplace tout point  $i$  non compris dans l'intervalle  $[\bar{x}_i - 3\sigma ; \bar{x}_i + 3\sigma]$  par la moyenne  $\bar{x}_i$ . Cette moyenne est calculée en considérant 15 points précédents et 15 points suivants le point  $i$ , ce dernier inclus. L'écart type  $\sigma$  est déterminé à l'aide des premiers points de la mesure pour lesquels le signal du calorimètre est nul, c'est-à-dire avant que le courant soit envoyé dans les calorimètres. Possiblement, de l'information sur la forme du signal peut être perdue lors de cette opération. Quant à la résolution du taux de chaleur final en température, si on considère une mesure d'une durée de  $48 \mu\text{s}$ , avec un taux de chauffage de  $7.5 \times 10^4 \text{ K/s}$  - ce qui correspond aux conditions les plus défavorables pour notre expérience -, la hausse correspondante en température est de  $3.6^\circ\text{C}$ . Donc, l'incertitude sur le taux de chaleur sera d'au plus  $3.6^\circ\text{C}$ . Par ailleurs, Anahory *et coll.* ont déterminé une inhomogénéité de  $\pm 5^\circ\text{C}$  sur la température vis-à-vis de la bande du calorimètre [47]. En conséquence, cette perte de résolution d'au plus  $3.6^\circ\text{C}$  est acceptable.

Deuxièmement, à partir des données obtenues avec l'opération précédente, on remplace une série de points successifs par leur moyenne temporelle. Elle est calculée pour tous les points  $j = 7 * i$ , considérant 7 points précédents et 7 points suivants le point  $j$ . On réduit ainsi le nombre de points et on accroît par le fait même l'intervalle de temps entre chacun d'eux. Dans le cas présent, nous sommes passer de 1.6 à 22.4  $\mu\text{s}$ . Le bruit engendré par la dérivée temporelle du voltage s'en trouve alors diminué. Cependant on diminue aussi la résolution de notre mesure puisqu'on remplace 15 points par un seul. Un détail du signal compris dans cet intervalle de 15 points serait perdu. On n'en garderait que la moyenne. Quant à résolution en température, elle passe de 0.12 à  $1.68^\circ\text{C}$ . Ici encore, c'est une perte de résolution acceptable si on la compare au  $\pm 5^\circ\text{C}$  d'inhomogénéité de la bande chauffante.

Troisièmement, une fois les opérations effectuées sur les données brutes, le logiciel *Mystère* offre la possibilité supplémentaire de réduire le bruit, soit en lissant les résultats intermédiaires de la méthode de calcul par une fonction gaussienne, soit en y substituant une fonction spline. Les Figs. 14c et 14d montrent, dans l'intervalle de temps d'intérêt, les résultats intermédiaires  $d\Delta V/dt$  et  $\nu_s/\nu_r$  calculés directement (Éqs. (8) et (9)) ainsi que les fonctions gaussiennes ou splines associées. Suite à l'optimisation de ces fonctions (écart-type de 6 points pour le lissage gaussien et 55 noeuds pour les splines), on constate que les fonctions splines épousent mieux les résultats du calcul brut. En particulier, elles écrêtent moins les signaux. La Fig. 15 montre le taux de chaleur final obtenu dans les deux cas. Là encore, on constate que l'utilisation de fonctions splines mène à un résultat moins bruyant et dont les optima sont plus prononcés. Elles seront donc choisies pour traiter l'ensemble des mesures expérimentales de cette étude impliquant des processus non réversibles. Cependant, et là est la subtilité importante dans l'utilisation de splines, la variation du nombre de noeuds dans ces fonctions modifie les aspects fins de la courbe, y ajoutant des bosses d'amplitude  $\pm 5$  nJ/K dans le taux de chaleur de réaction final. Il devient alors impossible d'affirmer que des détails de même amplitude sont réellement associés à un processus physique. En outre l'incertitude du système de mesure est d'environ  $\pm 3$  nJ/K à température ambiante.

Quatrièmement, on remplace le terme  $\nu_R^* \nu_E / \nu_R$  dans l'Éq. (8) et dans le calcul de  $\Delta C_p$  *Echantillon* et  $\Delta C_p$  *Pertes thermiques* par  $\nu_{Efit}$ . Le suffixe « fit » signifie que les taux de chauffage ont été substitués par leur spline correspondante. Dans la méthode de calcul développée à l'origine par le groupe de Leslie H. Allen, la première expression, qui fait intervenir le rapport  $\nu_E / \nu_R$  (voir l'Éq. (9)), est la moins bruyante. Cependant, à l'aide du programme *Mystère* et de l'utilisation de splines, il s'avère que l'expression  $\nu_{Efit}$  mène à un meilleur ajustement des résultats du calcul brut

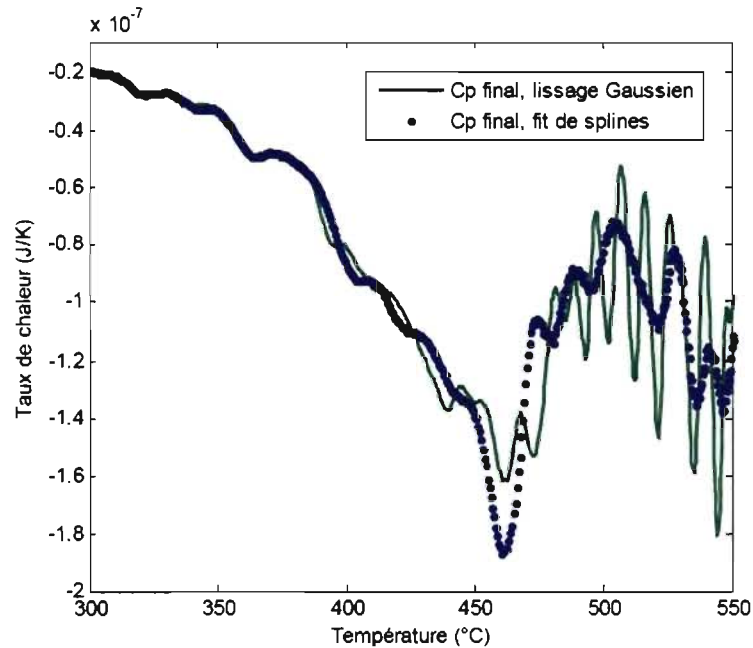


FIG. 15 – Comparaison des résultats finaux des taux de chaleur  $dH/dT$  lorsque  $dT/dt$  et  $d\Delta V/dt$  ont été lissés avec des fonctions Gaussiennes ou substitués par des fonctions splines lors du calcul d'analyse. Réaction de 10 nm de Ni sur 60 nm de  $\alpha$ -Si, durée : 10 ms.

(voir la Fig. 14a). Elle sera donc utilisée tout au long de l'analyse.

Finalement, bien que la nature irréversible des processus ne nous autorisent qu'une mesure Exp. seulement (le premier balayage), nous avons la possibilité d'enregistrer une série de L.B. (les balayages suivants). Advenant que tous les processus se produisent pendant la première mesure (ce qui est notre cas comme nous le verrons à la section 'Résultats et discussion'), nous avons la possibilité de moyennner l'ensemble des L.B. et ainsi réduire le bruit expérimental. L'opération a donc été testée. Elle n'a malheureusement conduit à aucune amélioration significative. Par

conséquent, afin de limiter les opérations sur les données brutes, seule la première L.B., correspondant au deuxième balayage, a été retenue.

### 3.4 Résultats

Dans la procédure expérimentale (Fig. 11), l'opération qui suit la stabilisation des calorimètres est la mesure à différents « taux de chauffage ». Ici, on cherche à quantifier les pertes thermiques par conduction et par radiations. Tel qu'expliqué à la section "Analyse", ces mesures permettent d'obtenir une régression polynomiale (Eq. 12) des pertes thermiques (voir la courbe rouge à la Fig. 13). Cette régression est par la suite utilisée pour le calcul de  $\Delta C_p$  *Pertes thermiques*. Tiré des données de l'expérience 6, la contribution des pertes thermiques au taux de chaleur de réaction est illustrée par la courbe mauve à la Fig. 12.

L'acquisition des L.B.0 et le dépôt de a-Si sont faits, puis vient le recuit Exp.1. La Fig. 16 montre les taux de chaleur relâchés pendant les deux premiers balayages. Il s'agit d'un dépôt de 60 nm de a-Si. On y constate la relaxation du Si lors du premier balayage. Les fluctuations lors du balayage suivant correspondent à la sensibilité du système et aux bruits introduits par  $\Delta C_p$  *Echantillon* et  $\Delta C_p$  *Pertes thermiques*. À partir de la courbe de relaxation on déduit que la température du substrat pendant le dépôt est inférieure à 100°C. En effet, Mercure *et coll.* ont mesurés, par nanocalorimétrie, des relâchements de chaleur débutant autour de 200°C, ayant pour origine des défauts introduits à 60°C [43]. Finalement, on note cette soudaine baisse dans le taux de chaleur vers 450°C. Ce résultat diffère des observations faites par Mercure *et coll.* sur du a-Si endommagé par faisceau d'ions où le taux de chaleur relâché semble être constant. L'analyse de la relaxation du a-Si tel que déposé fera l'objet de travaux futurs: À l'heure actuelle, le Si et le Ni sont déposés l'un après l'autre et le recuit



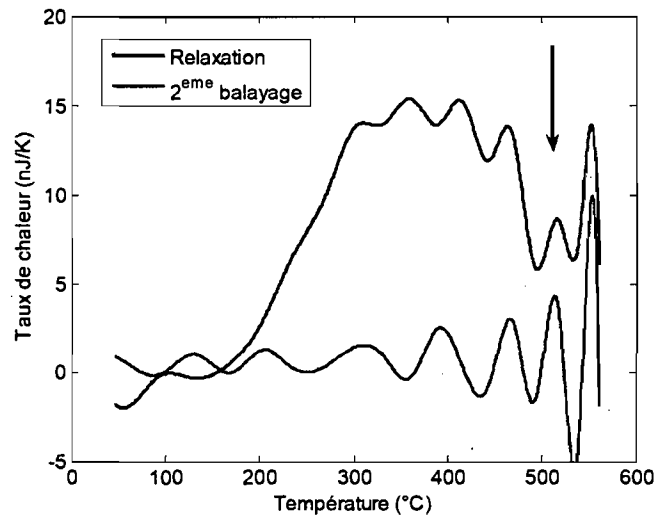


FIG. 16 – Relaxation du  $\alpha$ -Si, en bleu, obtenue dès le 1<sup>er</sup> balayage après le dépôt de 60 nm de Si. La courbe verte représente le signal obtenu lors du 2<sup>ème</sup> balayage. Les ondulations observées dans les deux courbes sont des artéfacts causés par  $\Delta C_p$  Echantillon et  $\Delta C_p$  Pertes thermiques pendant le calcul d'analyse.

est fait dans la foulée. Nous n'avons pas de donnée sur la densité de la couche après relaxation.

Finalement la procédure expérimentale s'achève par le dépôt de Ni en fine couche, sur le  $\alpha$ -Si relaxé, et ensuite par le recuit Exp.2. Ici, la puissance utilisée pour déposer le nickel est la même que celle utilisée pour le dépôt de Si. On suppose alors que la température du substrat pendant le dépôt est restée en dessous de 100°C. La dernière série de recuits provoque la réaction du Ni avec le  $\alpha$ -Si. La Fig. 17 montre les premiers balayages pour 10 nm de Ni réagissant avec 60 nm de  $\alpha$ -Si. La durée de chaque balayage est de 10 ms et le taux de chauffage, non constant dans l'intervalle de température d'intérêt, varie de  $65 \times 10^3$  à  $45 \times 10^3$  K/s. D'abord,

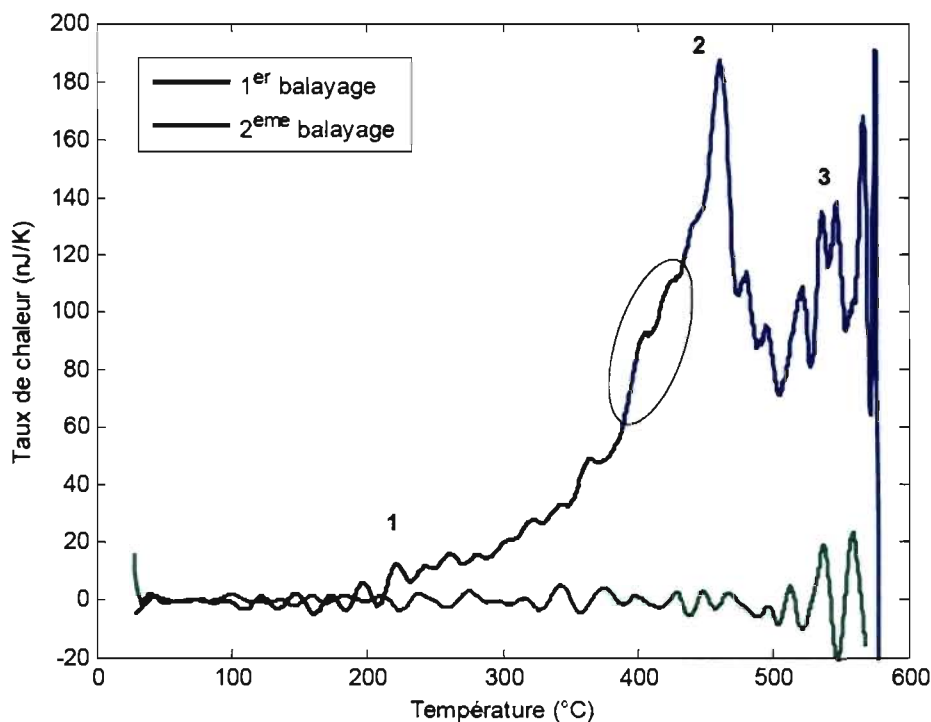


FIG. 17 – Taux de chaleur relâchée en fonction de la température lors des deux premiers balayages. Réaction de 10 nm de Ni déposé sur a-Si, durée : 10 ms.

on observe en comparant les deux courbes que tous les processus physiques sont activés lors du premier balayage. Les fluctuations visibles au-delà de 500°C sur le deuxième balayage sont attribuables à  $\Delta C_p$  *Echantillon* et  $\Delta C_p$  *Pertes thermiques*. Du premier balayage on observe que le relâchement de chaleur débute autour de 220°C (marche 1). Vers 400°C, on observe un épaulement. L'analyse ne permet pas de déterminer s'il est réel ou induit par le traitement de données. À 450°C on observe le pic principal (pic 2), et finalement un pic moins intense autour de 540°C (pic 3).

La Fig. 18 présente le taux de chaleur relâchée en fonction de la température pour différentes épaisseurs de Ni. Pour gagner en clarté, les courbes originales, telles

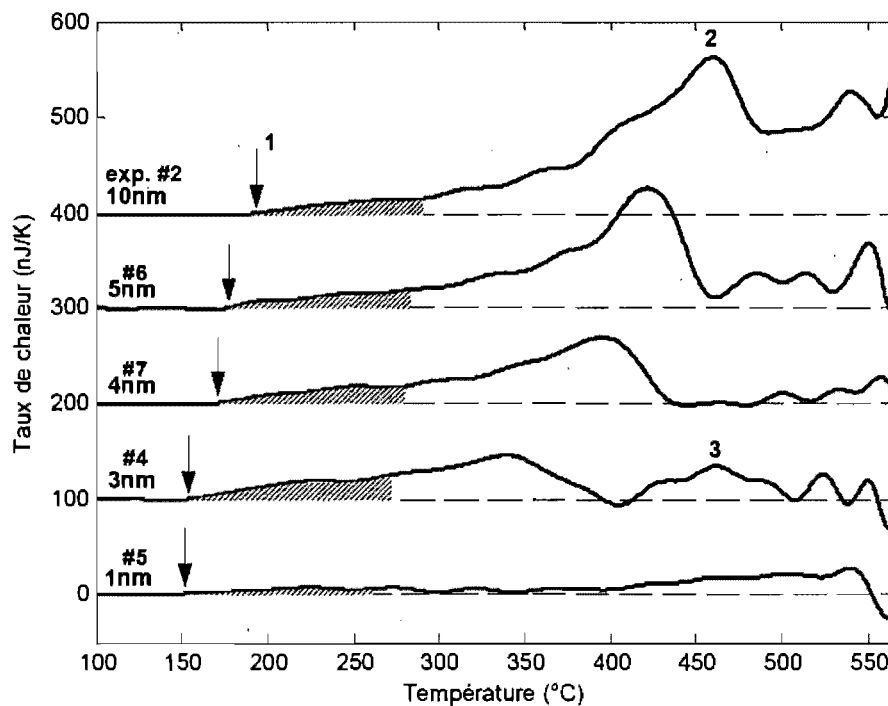


FIG. 18 – Courbes des taux de chaleur relâchée pour 1, 3, 4, 5 et 10 nm de Ni déposé. Les courbes originales ont été décalées et ajustées par des splines pour plus de clarté.

que sur la Fig. 17, ont été décalées les unes par rapport aux autres et ajustées par des splines. Cette nouvelle opération d'ajustement, différente de celles effectuées lors de l'analyse, permet de mieux faire la distinction entre les processus et les oscillations causées par le bruit numérique. En premier lieu, on observe que le pic principal, numéroté 2 sur la Fig. 18, décroît en température et en amplitude avec la décroissance de l'épaisseur de Ni, excepté lors de la réaction pour 1 nm de Ni où il ne semble pas y avoir de pic. Si on calcule la chaleur relâchée à partir du début de la réaction et pour un intervalle de 100°C (voir les zones hachurées sur la figure), on trouve  $\Delta H = 1.10 \pm 0.15 \times 10^{-6}$  J pour les épaisseurs de 3 à 10 nm et  $\Delta H =$

$3.2 \pm 0.1 \times 10^{-7}$  J pour 1 nm. On constate qu'elle est constante pour les plus grosses épaisseurs, ce qui suggère que la réaction est contrôlée par les processus à l'interface. Pour 1 nm, le Ni aurait été consommé en totalité rapidement après le début de la réaction. En outre, il est possible qu'il a pu commencer à réagir avec le substrat au moment du dépôt. On observe aussi que la température de début de réaction (marche 1) évolue en fonction de l'épaisseur de Ni. Plus l'épaisseur déposée est petite, plus la réaction commence tôt. Cela nous indique que la barrière de réaction diminue pour les couches de Ni les plus fines. Nous n'avons pas encore d'explication pour ce comportement bien que nous pensons pouvoir l'associer à l'énergie de surface. Dernière observation : le pic 3 ne paraît pas évident dans toutes les expériences.

Le tableau 2 présente les résultats expérimentaux tirés à partir des différentes techniques de mesure. Les 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> colonnes rapportent les épaisseurs des couches de Si et Ni telles que déposées et mesurées par RBS. On note un désaccord important (de 30 à 40%) avec le détecteur de masse dans le cas de l'expérience 2 (voir les 2<sup>e</sup> et 4<sup>e</sup> colonnes du tableau 1). La 4<sup>e</sup> colonne du tableau 2 donne l'aire déposée telle qu'estimée par microscopie optique (voir la Fig. 19). La 5<sup>e</sup> colonne indique le taux de chauffage durant la réaction, à partir de la marche 1 jusqu'à la fin du pic 2. Par exemple, pour l'expérience #2, le taux de chauffage était de  $65 \times 10^3$  K/s à 190°C et à décrécut jusqu'à  $45 \times 10^3$  K/s à 480°C. Les taux de chauffage ne sont donc pas constants, mais leurs variations en fonction de la température sont faibles comparés à leur ordre de grandeur. La 6<sup>e</sup> colonne rapporte l'énergie relâchée pendant la réaction jusqu'à la fin du pic 2. Elle est donnée par l'intégrale suivante :

$$\Delta H = \int \left( \frac{dH}{dT} \right) dT \quad (13)$$

où  $dH/dT$  est le taux de chaleur relâchée. On note la différence d'énergie entre les expériences 3 et 6 pour lesquelles on est sensé avoir déposé la même épaisseur de Ni

exp. #	Dépôt Si ( $\pm 1$ nm)	Dépôt Ni ( $\pm 0.3$ nm)	Aire déposée ( $\pm 0.05$ mm <sup>2</sup> )	$\nu$ ( $\times 10^3$ K/s)	$\Delta H$ (pic 2) ( $\pm 0.1 \times 10^{-6}$ J)	$\Delta H$ (Ni <sub>2</sub> Si) ( $\times 10^{-6}$ J)
1	-	-	-	80 $\pm$ 15	-	-
2	44	5.8	1.12	55 $\pm$ 10	-16.1	-68
3	26	4.8	1.15	58 $\pm$ 12	-6.5	-58
4	18	3.3	1.10	55 $\pm$ 10	-5.4	-37
5	-	-	1.17	60 $\pm$ 10	-	-
6	26.5	5.9	1.25	55 $\pm$ 10	-11.4	-78
7	18	3.8	1.26	60 $\pm$ 10	-7.5	-51
8	14	2.5	1.27	55 $\pm$ 10	-5.8	-34

TAB. 2 – Résultats expérimentaux. Colonnes 2 et 3 : épaisseurs déposées de Si et Ni mesurées par RBS. Col. 4 : aire du dépôt déterminée par microscopie optique. Col. 5 : taux de chauffage mesuré. Col. 6 : chaleur relâchée pendant l'expérience. Col. 7 : calcul de la chaleur qui aurait été relâchée si on avait formé du Ni<sub>2</sub>Si sur c-Si.

au détecteur de masse (voir la colonne 4 du tableau 1). Cette différence va dans le même sens que la différence en épaisseurs mesurée par RBS (voir la colonne 3 du tableau 2). La mesure RBS serait donc plus fiable que la mesure du détecteur de masse cependant, cela témoigne aussi d'une incertitude non négligeable sur les dépôts réalisés. Finalement, la 7<sup>e</sup> colonne présente le calcul de l'enthalpie de formation pour le Ni<sub>2</sub>Si telle qu'on la mesurerait si la réaction avait lieu sur un substrat de c-Si et considérant le volume de matériau impliqué. Ces valeurs d'enthalpie sont donc

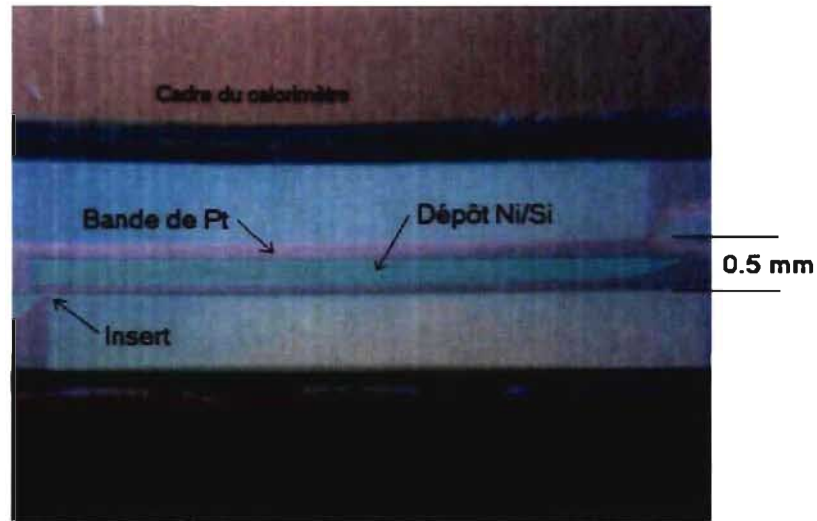


FIG. 19 – Image optique du dépôt Ni/Si vis-à-vis de la bande de Pt d'un calorimètre. L'aire du dépôt est déterminée à partir de cette image. Avec cette image, on réalise aussi pourquoi il est difficile d'obtenir une bonne mesure RBS, moyennant un diamètre de faisceau d'environ 1 mm; le dépôt n'est que partiel, vis-à-vis de la bande de Pt et le faisceau déborde sur la membrane de nitrure.

données en J et non en J/mole. On peut ainsi comparer directement les valeurs des colonnes 6 et 7 et voir si la phase que nous avons formés lors des expériences pourrait être du  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . Pour le calcul, certaines valeurs sont prises de l'ouvrage de Chen [2], telles que la densité du  $\text{Ni}_2\text{Si}$  ( $7.51 \text{ g/cm}^3$ ), l'épaisseur de siliciure formé (1.47 nm par nm de Ni déposé) et l'enthalpie de formation du  $\text{Ni}_2\text{Si}$  (137.5 kJ/mole). L'épaisseur ainsi que l'aire du dépôt de Ni sont prises des mesures données aux colonnes 3 et 4 du tableau 2. Il est à noter que dans nos expériences, la formation se fait sur du a-Si et donc que la réaction devrait être plus exothermique que sur du c-Si mais tout en restant du même ordre de grandeur.

La caractérisation par les techniques de XRD ou RBS des phases associées

aux différents pics n'a pu être faite, étant donné que dans les expériences menées, tous les recuits vont jusqu'à 600°C. Cependant, ces techniques ont été utilisées pour déterminer la phase finale.

La RBS s'est révélée infructueuse pour les raisons suivantes. D'abord la structure du calorimètre comporte plusieurs couches de matériaux dont une bande de platine (Pt). Lors de la mesure RBS, le pic associé au Pt masque celui du Ni si le faisceau d'ions est incident côté dépôt (voir la forme du dépôt à la Fig. 19). S'il est incident côté bande, le faisceau doit traverser  $\sim 25$  nm Pt et  $\sim 200$  nm de membrane ( $\text{SiN}_x$ ) avant d'atteindre le a-Si et la couche de siliciure formé. La résolution en profondeur en est significativement réduite. Parallèlement, le diamètre du faisceau incident sur l'échantillon varie entre 2 et 3 mm. Sachant que le dépôt fait au maximum 0.3 mm de large, on ne peut éviter la superposition des signaux provenant de régions dont l'empilement des couches est différent. Un montage réduisant le diamètre du faisceau a été testé mais les résultats se sont révélés médiocres. L'analyse des expériences pour 10 et 5 nm de Ni, avec recuit allant jusqu'à 580°C, ne permet pas de discerner entre les phases de composition 2 :1, 1 :1 et 1 :2. Les solutions envisagées sont d'une part de graver la bande de Pt par aqua regia, en supposant que les siliciures sont efficacement protégés par la couche de  $\text{SiO}_2$  formée en surface, et d'autre part d'utiliser une technique comme la diffusion MEIS (Medium Energy Ion Scattering), fournissant une meilleure résolution en énergie pour de faibles épaisseurs (ici  $< 10$  nm). Finalement, des calorimètres dotés d'une bande de Pt plus large - en cours de conception - permettraient d'appliquer les analyses XRD et RBS avec plus de succès.

La Fig. 20 montre l'intensité du signal XRD en fonction de  $2\theta$  pour la réaction produite sur un nanocalorimètre avec 10 nm de Ni et 60 nm de a-Si. La technique XRD utilisée a permis d'obtenir les figures de pôles pour tous les  $2\theta$  compris entre

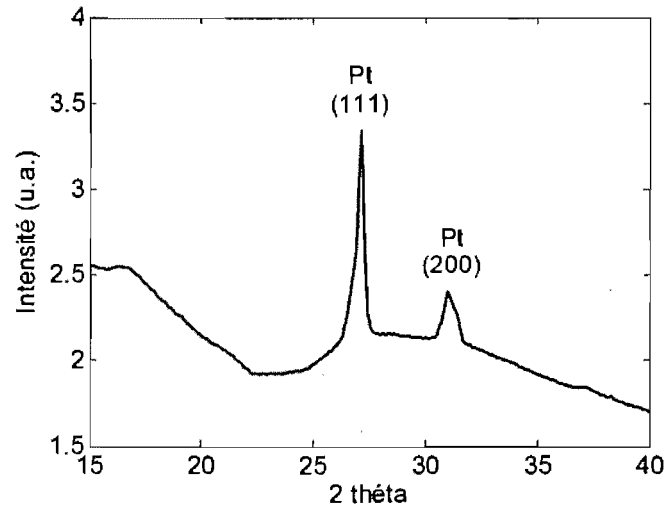


FIG. 20 – *Mesure XRD après réaction de 10 nm de Ni sur 60 nm de a-Si. Les pics de Pt sont associés à la bande du calorimètre.*

15° et 40°. La signal d'intensité présenté à la Fig. 20 correspond à l'intensité relative de chaque figure de pôles. Les pics visibles sont ceux des plans (111) et (200) du Pt qui compose la bande du calorimètre. Aucun pic associé à une des phases cristallines des siliciures de nickel n'est présent. Les pics les plus intenses liés à la diffraction des plans du  $\text{Ni}_2\text{Si}$  auraient été observés à  $2\theta = 30.6^\circ$  (301)(121),  $26.7^\circ$  (211) et  $32.8^\circ$  pour le plan (002). Pour le  $\text{NiSi}$  cristallin, les pics se seraient trouvés à  $2\theta = 31.7^\circ$  (211),  $30.8^\circ$  (112) et  $21.4^\circ$  (011). De plus, si on examine chaque figure de pôle une à une, aucun signal caractéristique de formation des siliciures - pôle ou anneau de diffraction - n'est observé.



### 3.5 Discussion

À prime abord, l'utilisation des courbes obtenues des expériences 1 à 8 afin de déterminer les paramètres thermodynamiques et cinétiques associés à la formation de phase, n'est pas évidente. La principale raison est le trop peu de données expérimentales. Comme je l'ai mentionné en introduction, une étude calorimétrique, telle que nous l'entreprenons, devrait regrouper des mesures à différentes épaisseurs - ce que nous avons -, des mesures à divers taux de chauffage mais aussi des mesures stoppées par procédé de trempe après chaque phase formée dans le but de l'identifier par XRD et/ou RBS. Or la technique de nanocalorimétrie que nous développons actuellement à l'Université de Montréal ne se prête pas encore facilement à toutes les manipulations voulues.

Malgré ceci, nous pensons qu'il est possible de se faire une idée raisonnable de la phase associée au pic (2). Il s'agirait de la croissance de siliciure amorphe et non d'une couche de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  cristallin comme il a été observé en DSC pour des taux de chauffage de l'ordre de  $1^\circ\text{C/s}$  [9, 8, 11]. Voici les arguments qui nous mènent à cette conclusion.

Premièrement, la forme générale des courbes obtenues par nanocalorimétrie (Fig. 18), ne correspond pas avec celles usuellement rapportées par DSC pour la formation de la première phase cristalline  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . Coffey *et coll.* [9, 8] ont rapporté que la formation débute par la germination et la croissance latérale des germes de la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$  à l'interface Ni/a-Si (voir pic A à la Fig. 4a). Une fois la croissance latérale achevée, la couche ainsi formée croît en épaisseur, perpendiculairement à l'interface (pic B). Le pic décroît quand les réactifs sont épuisés. En comparant, on constate que les courbes obtenues par nanocalorimétrie (Fig. 18) ne comportent aucun des deux pics A et B caractéristiques.

Deuxièmement, la formation de la phase cristalline Ni<sub>2</sub>Si est repoussée à beaucoup plus haute température. Cette formation de phase est dépendante du taux de chauffage et plus ce taux augmente, plus la phase se forme tard. Dans le cas des mesures DSC, où les taux de chauffage sont de l'ordre de 1°C/s, le pic associé à la germination du Ni<sub>2</sub>Si apparaît entre 250 et 350°C. Nemouchi *et coll.* [11] ont reformulé la loi de Deal et Groves afin de suivre le taux de croissance de la phase en fonction du temps, donc indirectement du taux de chauffage :

$$\frac{dL}{dt} = \frac{KD}{KL + D} \frac{\Delta\mu}{k_B T} \quad (14)$$

où  $dL/dt$  est le taux de croissance de la couche,  $L$  est l'épaisseur,  $K$  et  $D$  sont respectivement les constantes de réaction à l'interface et de diffusion,  $\Delta\mu$  est la différence des potentiels chimiques du Ni à l'interface Ni/Ni<sub>2</sub>Si dans le Ni<sub>2</sub>Si et à l'interface Ni<sub>2</sub>Si/Si dans le Si. La Fig. 21 présente la relation entre l'épaisseur de couche formée et la température pour des taux de chauffage de 10 K/min et 55x10<sup>3</sup> K/s. On constate, dans le cas d'un taux de chauffage très élevé, que la phase cristalline du Ni<sub>2</sub>Si n'a pas le temps de se former pour des températures inférieures à 600°C. Il faudrait monter la température des recuits bien au-delà pour espérer mesurer cette cristallisation. Cependant, il faut noter que la courbe à haut taux de chauffage a été calculée avec le même  $\Delta\mu$ . Or ce dernier n'est pas constant en température et il est peu vraisemblable qu'il faille atteindre de si hautes températures (> 1000°C) pour amorcer la cristallisation de la phase Ni<sub>2</sub>Si. Quoiqu'il en soit, ces résultats semblent indiquer qu'une température maximale de recuit de 600°C est insuffisante.

Troisièmement, l'énergie relâchée lors des recuits est inférieure à celle usuellement mesurée pour la formation de la phase Ni<sub>2</sub>Si. Si on compare les colonnes 6 et 7 du tableau 2, on évalue à environ un ordre de grandeur la différence entre les enthalpies de formation. Bien que la colonne 7 donne l'enthalpie de formation pour

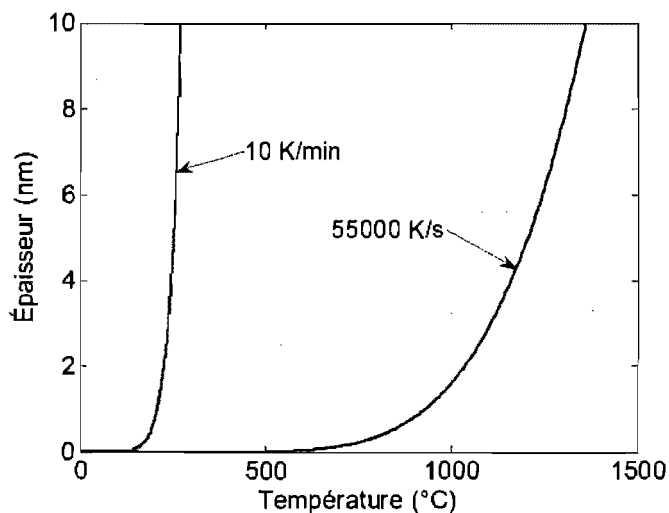


FIG. 21 – Évolution de l'épaisseur de la couche de  $Ni_2Si$  en fonction de la température pour des taux de chauffage de 10 K/min et  $55 \times 10^3$  K/s tel que calculé avec l'Éq. (14).

du Ni sur du c-Si et non pour du Ni sur du a-Si (qui devrait être supérieure), il paraît difficile d'associer la formation de phase à celle du  $Ni_2Si$ .

Quatrièmement, la forme observée du pic 2 est comparable à celle de la formation d'un siliciure amorphe. En effet, plusieurs auteurs ont rapporté la présence d'une couche de siliciure amorphe à l'interface Ni/a-Si à basse température de recuit ou même dès le dépôt [7, 15, 17]. Ma *et coll.* [6] ainsi que Clevenger *et coll.* [8] observent même la croissance simultanée de cette couche amorphe avec la phase cristalline de  $Ni_2Si$ . Clevenger *et coll.* l'expliquent par la présence d'une barrière de germination pour la phase cristalline, ce qui favoriserait l'apparition et la coexistence de la phase amorphe. De plus, pour des couches relativement fines, < 10 nm, ils expliquent la présence d'un pic - de forme comparable au pic 2 - par le fait que la phase amorphe

a épuisé ses réactifs avant la germination de la phase Ni<sub>2</sub>Si (voir pic 1 à la Fig. 4b).

Cinquièmement, la mesure XRD effectuée sur le calorimètre montre des pics associés au Pt de la bande mais aucune structure cristalline associée aux siliciures de nickel. Sur a-Si, chaque grain de siliciure formé aurait une orientation aléatoire. Ceci se traduirait par un anneau de diffraction sur une figure de pôle. Or, sur l'ensemble des figures de pôles, aucun anneau étroit n'a été remarqué.

Par conséquent, l'ensemble de ces observations nous suggère fortement que la formation de phase associée au pic 2 est celle d'un siliciure amorphe a-NiSi. Suite à l'observation faite à partir de la Fig. 18, à savoir que la réaction serait contrôlée par les processus à l'interface, on peut déterminer un coefficient de réaction et une énergie d'activation. Soit  $K$ , le « coefficient de réaction » à l'interface, en cm/s, il s'écrit de la manière suivante :

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (15)$$

où  $K_0$  est le coefficient pré exponentiel et  $E_i$  est l'énergie d'activation. Cette expression a déjà été écrite en introduction (voir l'Éq. 5). Il était aussi mentionné que dans le cas d'une réaction contrôlée par les processus à l'interface, la variation de l'épaisseur de matériau formé en fonction du temps,  $dx/dt$ , évolue comme  $K$ . Donc pour chaque expérience, on a ajusté la courbe donnée par l'Éq. 15 à la courbe expérimentale tracée pour  $dx/dt$  en fonction de la température. Ainsi, on trouve un coefficient pré exponentiel  $K_0 = 2.0 \pm 0.2$  cm/s, et une énergie d'activation  $E_i = 0.50 \pm 0.02$  eV.

Finalement, à partir des mesures répertoriées dans le tableau 2, on calcule une enthalpie de formation de  $12 \pm 5$  kJ/mol pour la phase a-NiSi.

Concernant les réactions associées aux pics qu'on trouve à plus haute température, il est plus délicat de statuer. D'abord parce que, comme on le constate

sur la Fig. 18, aucune structure évidente ne semble se reproduire d'une expérience à l'autre. Ensuite, parce que tel que discuté dans notre deuxième point, la germination et cristallisation d'une fine couche de  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , ne semble pas se produire en dessous de  $600^\circ\text{C}$ . En l'état actuel de l'étude, nous supposons que ces pics sont causés par le bruit numérique. Des expériences à plus hautes températures ainsi que des mesures XRD à plusieurs stades du recuit seront nécessaires pour résoudre la question.

### 3.6 Comparaison avec le système Ni/Si-endommagé

Les deux volets de notre travail présentent tous les deux des réactions de fines couches de Ni déposées sur des substrats de Si. Leurs différences majeures résident d'une part dans le taux de chauffage qui a conduit à la réaction -  $3\text{ K/s}$  avec la XRD résolue en temps et  $55 \times 10^3\text{ K/s}$  avec la nanocalorimétrie - et d'autre part sur le fait que dans le premier cas on utilise un substrat de c-Si qui a été endommagé alors que dans le deuxième, il s'agit d'un substrat de a-Si déposé par évaporation.

Initialement, nous avons comme idée de comparer les formations des phases  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et NiSi sur les substrats sévèrement endommagés ou amorphisés avec les mêmes formations de phase sur les substrats de a-Si. Après ce travail, nous réalisons qu'il est difficile de faire ces comparaisons, et ce, parce que nous n'observons pas les mêmes phases. Dans le premier volet de notre travail, nous nous sommes concentrés sur la dépendance au dommage de la température de formation de la phase NiSi et nous n'avons aucune donnée de structure cristalline sur les premiers instants du recuit. Dans le deuxième volet, là où nous nous attendions à observer la formation du  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et du NiSi, il semblerait que nous ne voyons que la phase amorphe.

Ce qu'il ressort, par contre, c'est que la phase amorphe jouerait un rôle important sur la formation du  $\text{Ni}_2\text{Si}$  qui, lui, précède et influence le début de formation

de la phase NiSi. Une étude approfondie de cette phase amorphe en fonction du dommage pourrait donc fournir de sérieuses informations pour expliquer le recul en température de la formation du NiSi.

### 3.7 Conclusion

Dans cette étude, on a examiné la formation de phase résultant du recuit de fines couches de Ni ( $< 10$  nm) sur un substrat de a-Si à des taux de chauffage de l'ordre de  $5 \times 10^4$  K/s. Malgré le peu d'expériences effectuées, tout semble indiquer que la première réaction observée est la croissance d'un siliciure amorphe a-NiSi avec une énergie d'activation de 0.5 eV et une enthalpie de formation de  $12 \pm 5$  kJ/mol. On suggère aussi, qu'à ces taux de chauffage, la première phase cristalline Ni<sub>2</sub>Si ne se forme pas en dessous de 600°C. Cette technique est cependant pertinente à l'étude des formations de phase dans leurs premiers stades.

Pour la suite de l'étude, ce qui fera l'objet d'un travail de doctorat, nous envisageons refaire ces expériences en utilisant des calorimètres munis d'un lingo de c-Si, déposé sur la membrane, vis-à-vis de la bande de Pt. Outre l'intérêt technologique qu'ils apportent, ces calorimètres, récemment développés, ont la possibilité d'être portés à une température voisine de 900°C. Nous espérons alors pouvoir apercevoir la cristallisation des siliciures de nickel à des taux de chauffage élevés. Nous ne manquerons pas non plus de réaliser des expériences en variant ces taux de chauffage. Nous aurons aussi la possibilité de refaire les expériences précédentes en endommageant le c-Si. Nous envisageons aussi des expériences isothermes ainsi que des expériences où les pertes thermiques seraient compensées par la forme du courant de chauffage, ce qui permettrait de linéariser la rampe de température et donc d'atteindre de plus hautes températures pour des taux de chauffage plus faibles.

## 4 Conclusion générale et perspectives

Ce chapitre résume la recherche que j'ai entreprise, dans le cadre d'un mémoire, sur l'étude de la formation de phase des siliciures de nickel. Cette recherche a fait l'objet de deux projets parallèles. Essentiellement les techniques suivantes ont été associées à chacun de ces projets : la XRD résolue en temps et RBS dans l'un et la nanocalorimétrie dans l'autre.

À l'aide de la XRD, nous avons regardé la réaction, engendrée par recuit, de fines couches de Ni (10 ou 30 nm) sur un substrat de c-Si endommagé par faisceau d'ions de Si. Le but de cette étude était de voir si l'excès d'enthalpie, accumulée dans les défauts, ne pouvait pas aider la formation de la phase NiSi et la faire débiter à plus basse température. Rappelons que la phase NiSi, de moindre résistivité, est dans l'ensemble des siliciures de Ni une phase recherchée puisqu'elle rentre en jeu dans la fabrication de multiples composants électroniques. Réussir à former cette phase à plus basse température signifie un gain au niveau du budget thermique et donc une meilleure stabilité des dopants dans les couches opérationnelles du composant. Malheureusement, nous avons montré qu'on ne pouvait avancer la formation de la phase NiSi. C'est l'inverse qui se produit. Au fur et à mesure qu'on endommage le substrat de Si, la formation de phase du NiSi recule en température, et ce recul semble suivre linéairement la fluence d'implantation. Nous montrons aussi qu'à partir d'un certain taux de dommages, non complètement amorphe, mais proche de la fin du régime surlinéaire d'accumulation de dommages, la formation de phase est significativement modifiée. La formation du NiSi<sub>2</sub> débute, dès lors, vers 400°C au lieu de 750°C.

Le mécanisme à l'origine de ce retard de formation pour la phase NiSi n'est

pas encore clair. Bien que cette phase soit contrôlée par la diffusion - et là l'excès d'enthalpie aurait dû l'avantager - elle dépend aussi, dans ses premiers instants, d'une germination initiale, de l'apparition d'une couche initiale. Or cette apparition est vraisemblablement dépendante des phases riches en métal qui la précèdent. Quoiqu'il en soit, un de mes collègues, Pierre Turcotte-Tremblay, poursuit ce projet et réalise une étude systématique, par microscopie électronique en transmission (TEM), des échantillons endommagés et trempés. Nous espérons alors avoir une meilleure idée du mécanisme impliqué.

À l'aide de la deuxième technique, la nanocalorimétrie, nous avons regardé la réaction de fines couches de Ni ( $< 10$  nm) sur un substrat de a-Si. Le but de cette étude était d'une part d'approprier cette technique dans le cadre de la formation de phases des siliciures de nickel. Nous nous sommes essentiellement basés sur des études utilisant la DSC et réalisées au début des années 1990 par le groupe de C. V. Thompson [26, 9, 8]. Nos premiers résultats semblent compatibles avec les leurs en supposant que la formation de phase que nous observons est celle d'un siliciure amorphe. Nous aurions aussi mesuré pour la première fois la chaleur de formation du a-NiSi à  $12 \pm 5$  kJ/mol. Par ailleurs, la formation de la phase Ni<sub>2</sub>Si, avec des taux de chauffage aussi élevés que  $55 \times 10^3$  K/s, ne semble se produire qu'à des températures plus élevées que celles auxquelles nous nous sommes rendus. De plus, nous sommes confiant d'avoir montré que la technique de nanocalorimétrie actuellement développée à l'Université de Montréal peut servir à l'étude de la formation de phases des siliciures de nickel.

Elle sera donc employée dans le cadre de mon doctorat, où la recherche principale concernera la formation de phase des siliciures de nickel sur un substrat de c-Si. Cette recherche sera facilitée par les récentes avancées réalisées avec notre équipe.



Yonathan Anahory *et coll.* ont achevé la fabrication de nanocalorimètres comportant une fine couche de silicium monocristallin [47]. Un nouveau système d'acquisition est aussi en fabrication. Il devrait donner plus de souplesse dans la variation et le contrôle des taux de chauffage, voire permettre des mesures isothermes. Nous avons aussi remis en service un pulvérisateur plasmatron qui permettra des dépôts de nickel avec une technique similaires à celle utilisée dans l'industrie. Ce pulvérisateur est, en outre, équipé d'un spectromètre de masse ainsi que d'un thermomètre pour caractériser les conditions du dépôt. Finalement, de nouveaux calorimètres sont à l'étude. Une géométrie différente devrait faciliter les mesures XRD et RBS dans le but de caractériser adéquatement les phases formées.

## A Techniques de caractérisation utilisées

### A.1 Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)

La technique RBS est utilisée en science des matériaux pour déterminer les éléments qui composent la surface (quelques centaines de nanomètres) d'un échantillon. Son principe fait intervenir l'interaction coulombienne entre deux noyaux atomiques. Elle est optimale pour détecter des éléments lourds sur un substrat d'éléments légers. La technique consiste à envoyer des ions à une énergie choisie sur un échantillon et à mesurer l'énergie à laquelle chacun d'eux est rétrodiffusé après collision avec un noyau cible (voir la Fig. 22 a). La cinématique de la collision est présentée à la Fig. 22 b. Un ion incident de masse  $M_1$  et d'énergie  $E_0$  interagit via les forces coulombiennes avec le noyau cible de masse  $M_2$  et est rétrodiffusé à un angle  $\theta$  et une énergie  $E_1$ .  $E_0$  est choisie et  $E_1$  est mesurée. Du rapport  $E_1/E_0$  on détermine le

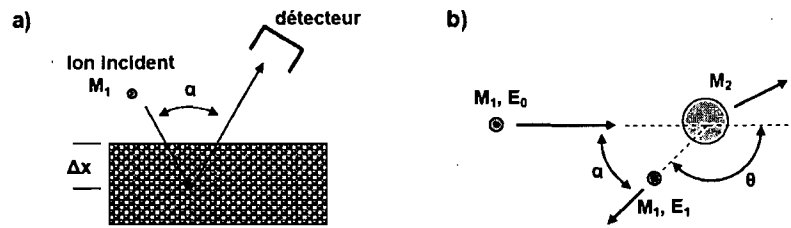


FIG. 22 – Schéma de principe de la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford. Géométrie de la collision en a) où un ion du faisceau incident entre dans le matériau, collisionne un noyau atomique à une profondeur  $\Delta x$  et ressort en direction du détecteur où il déposera son énergie de recul. Cinématique de la collision en b).

facteur cinématique  $K_{M_2}$  :

$$K_{M_2} = \frac{E_1}{E_0} = \left( \frac{V_1}{V_0} \right)^2 = \left( \frac{\pm \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2(\theta)} + M_1 \cos(\theta)}{M_1 + M_2} \right)^2 \quad (16)$$

Ce facteur connu, on peut en déduire la masse  $M_2$  du noyau cible, seule inconnue du terme de droite de l'expression (16) tirée de l'analyse cinématique.  $\theta$  est déterminé par la position du détecteur.

Un spectre caractéristique d'une mesure RBS est présenté à la Fig. 23. Un dessin du matériau cible et de l'ion incident a été superposé. La courbe représente le compte d'évènements détectés en fonction de l'énergie. Un ion incident qui percute un atome de surface est détecté avec une énergie de recul plus grande que s'il a eu à traverser une partie du matériau avant et après sa collision. Dans ce dernier cas, l'ion incident subit une perte d'énergie  $dE/dx$  qui dépend du matériau cible.

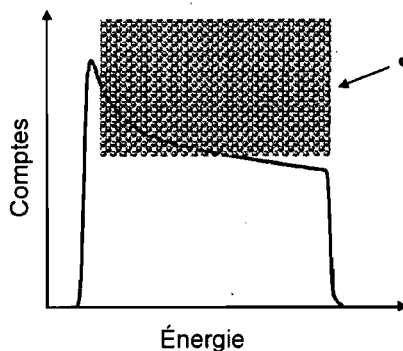


FIG. 23 – Spectre RBS d'un matériau volumique. On trace le compte d'évènements détectés en fonction de l'énergie. Un dessin du matériau cible est superposé au spectre RBS afin de visualiser la contribution des ions rétrodiffusés suivant la profondeur à laquelle s'est produite la collision.

## A.2 Diffraction des rayons-x (XRD) résolue en temps

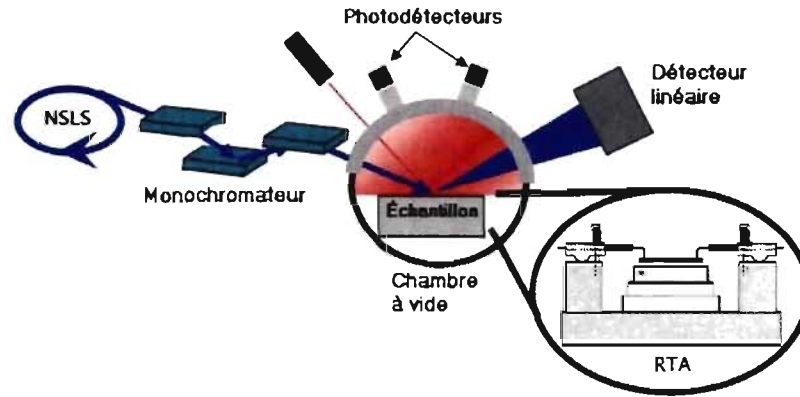


FIG. 24 – Schéma de montage expérimental de la XRD résolue en temps.

Dans cette technique expérimentale, un synchrotron produisant un faisceau de photons (rayons-x) suffisamment intense est utilisé afin de déterminer la structure cristallographique d'un échantillon pendant un recuit thermique (voir la Fig. 24).

Les rayons-x, d'une longueur d'onde choisie, sont focalisés sur l'échantillon. Suivant la loi de Bragg, ces rayons sont diffractés par les plans cristallins du matériau et éventuellement captés par le détecteur. La géométrie de ce détecteur, dit « linéaire » permet l'observation des diffractions pour un angle  $2\theta$  compris dans un intervalle de  $14^\circ$ . Simultanément, un dispositif de mesure à quatre points enregistre la résistance de surface de l'échantillon. Finalement, le porte échantillon est munit d'un système de recuit thermique (c.f. RTA (Rapid Thermal Annealing) sur la Fig. 24).

La Fig. 25 présente les mesures de diffractions et de résistance pendant un recuit d'une couche de 30 nm de Ni sur 110 nm de Si(100) sur isolant (SOI). Les températures initiale et finale sont respectivement 100 et  $900^\circ\text{C}$  et le taux de chauff-

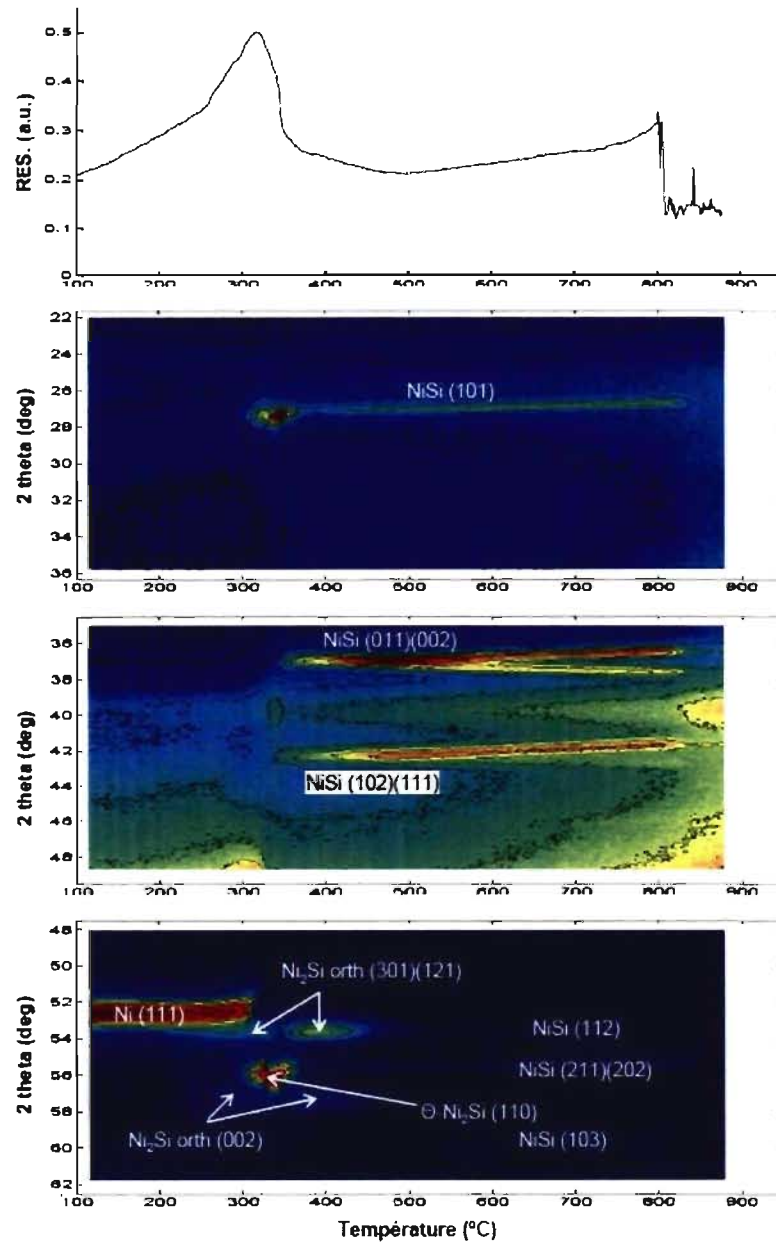


FIG. 25 – Premier graphique à partir du haut : courbe de résistance de surface lors de la réaction pendant un recuit à  $3^{\circ}\text{C/s}$  d'une couche de 30 nm de Ni sur c-Si sur isolant. Graphiques suivants : spectres XRD résolus en temps pour la même réaction. Trois recuits sont suffisants pour couvrir un intervalle  $2\theta$  allant de  $22^{\circ}$  à  $62^{\circ}$ . L'échelle d'intensité de diffraction est représentée en couleur (rouge pour le maximum et bleu pour le minimum) et équivaut au  $\log(\log(\log(\text{Intensité mesurée})))$ .

fage est de 3°C/s. Trois échantillons, dont la couche de Ni a été déposée dans les mêmes conditions, sont nécessaires afin de couvrir un angle de diffraction  $2\theta$  compris entre 22° et 62° (voir les trois graphiques du bas). À une température donnée, l'intensité de diffraction des rayons-x est tracée suivant une échelle de couleur en fonction de l'angle  $2\theta$ . L'échelle de couleur équivaut au  $\log(\log(\log(\text{Intensité mesurée})))$  et le rouge est pour une intensité maximale, le bleu, pour une intensité minimale.

Grâce à cette technique, on peut ainsi regarder la réaction d'un système tel que Ni-Si en suivant les apparitions/disparitions de certains pics associés à des phases particulières. De l'analyse de l'évolution des pics dans le temps, on peut tirer des informations sur la cinétique de formation.

### A.3 Figures de pôle en XRD

La technique de mesure XRD, telle que présentée au paragraphe précédent, n'autorise pas une observation exhaustive des phases cristallines qui se sont formées. En effet, même si le détecteur linéaire sonde, pour une variété d'espacements interplanaires, les plans cristallins perpendiculaires au plan formé par le faisceau incident et l'angle du détecteur, il est impossible, dans cette géométrie, de détecter tout autre plan non perpendiculaire.

La technique de figures de pôle en XRD, quant à elle, permet l'observation de tout l'espace cristallin. Un schéma de la technique est présenté à la Fig. 26. Mais ici, on a fixé l'angle incident du faisceau et l'angle du détecteur point. On ne cherche donc que les plans cristallins dont l'espacement interplanaire favorise la réflexion selon la loi de Bragg. Ensuite on tourne l'échantillon suivant  $\chi$  et  $\varphi$  de manière à couvrir toutes les orientations possibles. Cette technique demande de long temps d'acquisition.

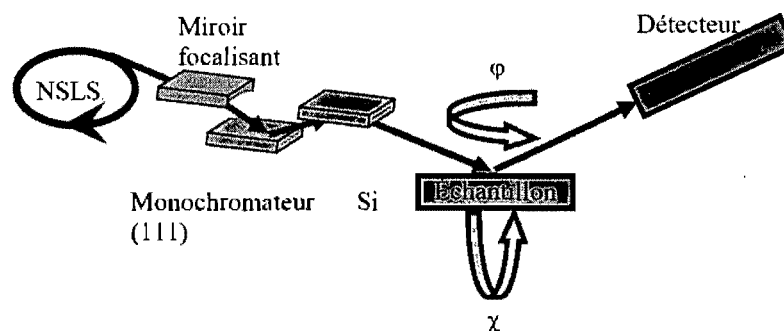


FIG. 26 – Schémat de montage expérimental de la mesure de figures de pôle en XRD.

Dans le cas de nos expériences, nous avons utilisé un détecteur matriciel. Donc, un peu comme pour la mesure XRD résolue en temps, à un angle incident fixé, on regarde simultanément une série d'espacements interplanaires, cependant, à cela s'ajoute un intervalle de  $\chi$  suffisant. Ainsi, seul la rotation en  $\varphi$  est requise. Le temps d'acquisition est alors considérablement réduit pour avoir une observation exhaustive.

## Références

- [1] F.M. D'HEURLE. Silicide interfaces in silicon technology. *Journal of Electronic Materials*, 27(11): 1138 – 47, 1998.
- [2] L. J. CHEN. *Silicide Technology for Integrated Circuits*. The Institution of Electrical Engineers, 2004.
- [3] R. PRETORIUS, C.C. THERON, A. VANTOMME et J.W. MAYER. *Compound Phase Formation in Thin Film Structures*, volume 24. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 1999.
- [4] A.A. ISTRATOV, P. ZHANG, R.J. McDONALD, A.R. SMITH, M. SEACRIST, J. MORELAND, J. SHEN, R. WAHLICH et E.R. WEBER. Nickel solubility in intrinsic and doped silicon. *Journal of Applied Physics*, 97(2): 023505, 2005.
- [5] F. D'HEURLE, C.S. PETERSSON, J.E.E. BAGLIN, S.J. LA PLACA et C.Y. WONG. Formation of thin films of NiSi : metastable structure, diffusion mechanisms in intermetallic compounds. *Journal of Applied Physics*, 55(12): 4208 – 18, 1984.
- [6] E. MA, W.J. MENG, W.L. JOHNSON, M.-A. NICOLET et M. NATHAN. Simultaneous planar growth of amorphous and crystalline Ni silicides. *Applied Physics Letters*, 53(21): 2033 – 5, 1988.
- [7] K. HOLLOWAY, R. SINCLAIR et 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.



- [8] L.A. CLEVINGER et 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.
- [9] K.R. COFFEY, L.A. CLEVINGER, K. BARMAN, D.A. RUDMAN et C.V. THOMPSON. Experimental evidence for nucleation during thin-film reactions. *Applied Physics Letters*, 55(9): 852 – 4, 1989.
- [10] E.G. COLGAN. Activation energy for Ni<sub>2</sub>Si and NiSi formation measured over a wide range of ramp rates. *Thin Solid Films*, 279(1-2): 193 – 198, 1996.
- [11] F. NEMOUCHI, D. MANGELINCK, C. BERGMAN, P. GAS et 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.
- [12] E. MA, B. S. LIM, M. A. NICOLET et M. NATAN. Growth of Ni<sub>2</sub>Si by rapid thermal annealing : kinetics and moving species. *Applied Physics A : Solids and Surfaces*, A44(2): 157 – 160, 1987.
- [13] 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.
- [14] C.-D. LIEN, M.-A. NICOLET et S.S. LAU. Low temperature formation of NiSi<sub>2</sub> from evaporated silicon. *Physica Status Solidi A*, 81(1): 123 – 8, 1984.
- [15] K. HOUMMADA, E. CADEL, D. MANGELINCK, C. PERRIN-PELLEGRINO, D. BLAVETTE et B. DECONIHOUT. First stages of the formation of Ni silicide by atom probe tomography. *Applied Physics Letters*, 89(18): 181905, 2006.

- [16] C. LAVOIE, F.M. D'HEURLE, C. DETAVERNIER et Jr. CABRAL, C.. Towards implementation of a nickel silicide process for CMOS technologies. *Microelectronic Engineering*, 70(2-4): 144 – 57, 2003.
- [17] C. COIA. Microstructure and Growth Kinetics of Nickel Silicide Ultra-thin Films Synthesized by Solid-state Reactions. *PhD, École Polytechnique de Montréal, Montréal, Canada*, 2009.
- [18] S. ROORDA, S. DOORN, W.C. SINKE, P.M.L.O. SCHOLTE et E. van LOENEN. Calorimetric evidence for structural relaxation in amorphous silicon. *Physical Review Letters*, 62(16): 1880 – 3, 1989.
- [19] Yu.N. EROKHIN, F. HONG, S. PRAMANICK, G.A. ROZGORIYI, B.K. PATNAIK et C.W. WHITE. Spatially confined nickel disilicide formation at 400°C on ion implantation preamorphized silicon. *Applied Physics Letters*, 63(23): 3173, 1993.
- [20] C. MICHAELSEN, K. BARMAK et 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.
- [21] W.A. JOHNSON et R.F. MEHL. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *American Institute of Mining and Metallurgical Engineers – Transactions*, 135: 416 – 442, 1939.
- [22] M. AVRAMI. Kinetics of Phase Change. i. General Theory. *Journal of Chemical Physics*, 7: 1103 – 1122, 1939.
- [23] M. AVRAMI. Kinetics of Phase Change. ii. Transformation-time relations for random distribution of nuclei. *Journal of Chemical Physics*, 8: 212 – 224, 1940.

- [24] M. AVRAMI. Kinetics of Phase Change. iii. Granulation, phase change and micro-structure. *Journal of Chemical Physics*, 9: 177 – 184, 1941.
- [25] 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.
- [26] L.A. CLEVINGER, C.V. THOMPSON, R.C. CAMMARATA et K.N. TU. Reaction kinetics of nickel/silicon multilayer films. *Applied Physics Letters*, 52(10): 795 – 7, 1988.
- [27] K. N. TU, G. OTTAVIANI, U. GOESELE et H. FOELL. Intermetallic compound formation in thin-film and in bulk samples of the Ni-Si binary system. *Journal of Applied Physics*, 54(2): 758 – 763, 1983.
- [28] D. DEDUYTSCHÉ, C. DETAVERNIER, R.L. VAN MEIRHAEGHE et C. LAVOIE. High-temperature degradation of NiSi films : agglomeration versus NiSi<sub>2</sub> nucleation. *Journal of Applied Physics*, 98(3): 033526, 2005.
- [29] C. LAVOIE, C. DETAVERNIER, Jr. CABRAL, C., F.M. D'HEURLE, A.J. KELLOCK, J. JORDAN-SWEET et 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.
- [30] D. MANGELINCK, J.Y. DAI, J. PAN et 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.
- [31] S. ROORDA, W.C. SINKE, J.M. POATE, D.C. JACOBSON, S. DIERKER, B.S. DENNIS, D.J. EAGLESHAM, F. SPAEPEN et P. FUOSS. Structural relaxation and

- defect annihilation in pure amorphous silicon. *Physical Review B (Condensed Matter)*, 44(8): 3702 – 25, 1991.
- [32] C. LAVOIE, C. JR. CABRAL, L.A. CLEVINGER, J.M.E. HARPER, J. JORDAN-SWEET, K.L. SAENGER et F. DOANY. Light scattering measurement of surface topography during formation of titanium silicide. *Materials Research Society Symposium - Proceedings*, 406: 163 – 168, 1996.
- [33] G.B. STEPHENSON, JR. LUDWIG, K.F., J.L. JORDAN-SWEET, S. BRAUER, J. MAINVILLE, Y.S. YANG et M. SUTTON. Instrumentation for millisecond-resolution scattering studies. *Review of Scientific Instruments*, 60(7): 1537 – 40, 1989.
- [34] A.B. RODRIGUEZ-NAVARRO. Registering pole figures using an X-ray single-crystal diffractometer equipped with an area detector. *Journal of Applied Crystallography*, 40: 631 – 634, 2007.
- [35] S. GAUDET, C. COIA, P. DESJARDINS et C. LAVOIE. En préparation.
- [36] D.F. WILSON et O.B. CAVIN. Thermal expansion behavior of NiSi/NiSi<sub>2</sub>. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 26(1): 85 – 8, 1992.
- [37] M. MAYER. SIMNRA Version 6.04, RESOLNRA Version 1.00.
- [38] L. PELAZ, L.A. MARQUES et J. BARBOLLA. Ion-beam-induced amorphization and recrystallization in silicon. *Journal of Applied Physics*, 96(11): 5947 – 76, 2004.
- [39] P.A. BENNETT, D.G. CAHILL et M. COPEL. Interstitial precursor to silicide formation on si(111)-(77). *Physical Review Letters*, 73(3): 452 – 5, 1994.

- [40] Mikhail Yu. EFREMOV, Eric A. OLSON, Ming ZHANG, Francois SCHIETTEKATTE, Zishu ZHANG et Leslie H. ALLEN. Ultrasensitive, fast, thin-film differential scanning calorimeter. *Review of Scientific Instruments*, 75(1): 179 – 191, 2004.
- [41] M. Yu. EFREMOV, F. SCHIETTEKATTE, M. ZHANG, E.A. OLSON, A.T. KWAN, R.S. BERRY et L.H. ALLEN. Discrete periodic melting point observations for nanostructure ensembles. *Physical Review Letters*, 85(17): 3560 – 3563, 2000.
- [42] M.Yu. EFREMOV, E.A. OLSON, Ming ZHANG, Zishu ZHANG et L.H. ALLEN. Glass transition in ultrathin polymer films : calorimetric study. *Physical Review Letters*, 91(8): 085703, 2003.
- [43] J.-F. MERCURE, R. KARMOUCH, Y. ANAHORY, S. ROORDA et F. SCHIETTEKATTE. Dependence of the structural relaxation of amorphous silicon on implantation temperature. *Physical Review B*, 71(134205), 2005.
- [44] R. KARMOUCH, J.-F. MERCURE, Y. ANAHORY et F. SCHIETTEKATTE. Concentration and ion-energy-independent annealing kinetics during ion-implanted-defect annealing. *Applied Physics Letters*, 86(3): 31912, 2005.
- [45] R. KARMOUCH, J.-F. MERCURE et F. SCHIETTEKATTE. Nanocalorimeter fabrication procedure and data analysis for investigations on implantation damage annealing. *Thermochimica Acta*, 432(2): 186 – 191, 2005.
- [46] J.-F. MERCURE. Relaxation du silicium amorphe étudiée par nanocalorimétrie. *UdeM Thèse (M.Sc.)*, QC 3 U54 2005 v.009, 2004.
- [47] Y. ANAHORY, P. VASSEUR, M. GUIHARD, R. KARMOUCH, L.H. ALLEN et F. SCHIETTEKATTE. Fabrication process and characterization of MEMS nano-

calorimeter for measurements on single crystal thin layer samples. En préparation.