

Sommaire

Chapitre 1 : Formation des siliciures par diffusion réactive et genèse des contraintes	15
1. Croissance des siliciures par diffusion réactive	15
2. Développement des contraintes lors de la formation d'un siliciure par diffusion réactive.....	21
3. Réaction d'un film mince de palladium avec un substrat de silicium : étude bibliographique	24
4. Réaction de films ultra-minces de nickel(Ni) avec un substrat de silicium : étude bibliographique	27
Bibliographie	31
Chapitre 2 : Méthodes expérimentales	37
1. Préparation des échantillons	37
2. Mesure des contraintes par la mesure de courbure du substrat	38
3. Diffraction de Rayons X (DRX)	45
4. Dispositifs expérimentaux de DRX	50
5. Microscopie Electronique en Transmission	57
Bibliographie	59
Chapitre 3: Pd /Si(111) : un système modèle	62
1. Les échantillons Pd/Si(111)	62
2. Etude couplée par diffraction des rayons X et mesure de courbure de la réaction Pd/Si(111)	67
3. Texture et morphologie du siliciure formé	77
4. Discussion	83
Bibliographie	88
Chapitre 4 : Pd/Si(001) : croissance, texture et contraintes	91
1. Présentation des échantillons après dépôt	91
2. Evolution des contraintes lors de la réaction Pd-Si(001)	94
3. Evolution de la texture	102
4. Discussion	117
Bibliographie	146
Chapitre 5 : Ni/Si(001), siliciuration de films ultra-minces.....	150
1. Influence de l'épaisseur de Ni.....	150

2. Etude de l'échantillon Ni(3 nm)Si(001) par sonde atomique tomographique .	155
3. Etude de l'échantillon Ni(3 nm)Si(001) par microscopie	156
4. Etude de la texture de l'échantillon Ni(3 nm)Si(001)	165
5. Discussion	167
6. Conclusion	168
Bibliographie	170
Conclusion	173
Annexe	176
Annexe 1 Un peu de cristallographie en hexagonal.....	176
Annexe 2: Réflexions de la maille hexagonale Pd ₂ Si	180
Annexe 3: Thermoélasticité dans Pd ₂ Si dans l'hypothèse d'une dilatation anisotrope	181

Introduction générale

Les siliciures de métaux de transition sont utilisés depuis le début des années 1980 dans l'industrie de la microélectronique afin de réduire les résistances de contacts dans les transistors. Ils sont formés par réaction à l'état solide entre un film métallique et un substrat de silicium. L'évolution continue de la microélectronique vers des transistors de tailles de plus en plus petites (32 nm aujourd'hui) s'accompagne d'architectures plus complexes, de l'intégration de nouveaux matériaux et de l'utilisation d'épaisseurs de plus en plus faibles. Pour ce qui concerne les siliciures, on est passé progressivement de $TiSi_2$ à $CoSi_2$ puis $NiSi$ (allié avec du Pt). Les épaisseurs de Ni utilisées aujourd'hui sont inférieures à 10 nm.

Un important corpus de connaissances a été accumulé depuis 30 ans sur la formation des siliciures par diffusion réactive en phase solide, sur leurs propriétés physiques, sur leur texture cristallographique et sur les contraintes mécaniques qu'ils génèrent. Depuis quelques années l'utilisation d'épaisseurs de métallisation de plus en plus faibles a remis en cause certains des résultats antérieurs. Par exemple la séquence des phases qui apparaissent lors de la réaction Ni-Si n'est plus la même que celle qui était communément admise pour des films plus « épais » (> 10 nm). Ainsi l'étude de la réaction de films ultramince de métaux avec un substrat de silicium est un domaine encore plein de surprises.

C'est dans ce cadre que ce travail de thèse a démarré avec pour objectif d'étudier la formation de siliciures de palladium et de nickel pour de très faibles épaisseurs de métal déposé. Ce travail a été financé dans le cadre de l'ANR TAPAS¹, qui vise au développement de nouveaux outils (sonde atomique tomographique, diffraction X au rayonnement synchrotron, ...) et méthodologies pour la caractérisation et l'amélioration des siliciures avancés de la nanoélectronique.

Ce travail de thèse s'intéresse à l'étude des contraintes mécaniques lors de la formation de films minces (≤ 100 nm) de siliciures, ainsi qu'à l'évolution de la texture des phases formées en fonction de l'orientation du substrat et de l'épaisseur des films métalliques. Pour cela, des mesures de courbure de substrat et de diffraction de rayons X (DRX) ont été couplées au cours d'expériences réalisées sous rayonnement synchrotron afin de déterminer les niveaux de contraintes lors de la formation des phases ainsi que leurs cinétiques de formation. La réalisation

¹ “Tomographic atom probe for advanced silicide”, projet porté par l'IM2NP et financé par l'Agence National pour la Recherche (ANR) 2009-2012.

de figures de pôles et d'expériences de diffraction des rayons X en configuration θ -2 θ en laboratoire a également permis d'étudier l'évolution de la texture des films formés au cours de la siliciuration. Des analyses par imagerie haute résolution en microscopie électronique en transmission et par diffraction électronique ont également été effectuées sur des échantillons ayant subi différents recuits afin d'associer aux résultats obtenus par DRX, une information structurale à l'échelle locale. Le système utilisé pour cette étude couplée est le système palladium-silicium (Pd-Si), en raison de la formation d'une phase unique : le Pd₂Si. De plus, afin de déterminer l'influence de l'épaisseur de films métalliques sur les cinétiques de formation et la texture des phases formées, l'étude de la siliciuration de films ultra-minces (3 nm et 6 nm) de nickel a complété celle menée sur le système Pd-Si.

La première partie de cette thèse rappelle les aspects fondamentaux mis en jeu lors de la formation de couches de siliciures et décrit les principaux résultats rapportés dans la littérature concernant l'étude des siliciures de palladium et de nickel.

Le second chapitre introduit les différentes techniques expérimentales employées afin d'analyser les cinétiques de formation, l'évolution des contraintes, la relation d'orientation des phases formées mais aussi la morphologie et l'interface des couches formées.

Les chapitres 3 et 4 présentent les résultats obtenus lors des expériences couplées de DRX et de mesure de courbure réalisées au synchrotron SOLEIL, respectivement pour les systèmes Pd/Si(111) et Pd/Si(001). Dans ces deux chapitres, les cinétiques de formation puis l'évolution des déformations de la maille de silicium sont caractérisées afin de comprendre l'évolution des contraintes lors du traitement thermique. L'étude de la texture (morphologie et relation d'orientation du silicium avec le substrat), effectuée grâce à la réalisation de figures de pôles *in situ* et à l'analyse *post mortem* des films par microscopie électronique en transmission, y est également détaillée. Ces deux chapitres soulignent l'influence de l'orientation du substrat sur la texture du silicium et l'évolution des contraintes. Les résultats obtenus mettent notamment en lumière une texture originale du silicium de palladium formé sur substrat Si(001). Différents mécanismes de formation et relaxation du silicium sont discutés et certaines hypothèses sont formulées pour expliquer l'évolution atypique de la texture de ces films observée au cours des recuits.

Le chapitre suivant présente l'étude de films ultra-minces de nickel et l'influence de l'épaisseur de métal déposé sur la formation des siliciures. En raison de la faible quantité de métal, les expériences de diffraction X ont été réalisées sous rayonnement synchrotron (ESRF et SOLEIL). Une discussion sur l'identification des phases formées en fonction de la température de recuit et

sur leur relation d'orientation avec le substrat est présentée à partir des résultats expérimentaux obtenus à l'aide des différentes techniques utilisées (diffraction des rayons X, microscopie électronique en transmission, sonde atomique).

Chapitre 1 : Formation des siliciures par diffusion réactive et genèse des contraintes

La formation des siliciures de métaux de transition par diffusion réactive entre un film mince de métal et un substrat de silicium a fait l'objet de très nombreuses recherches. Nous rappellerons ici les principaux concepts nécessaires à la compréhension de la croissance des siliciures ainsi que les modèles qui ont été développés pour décrire la genèse des contraintes mécaniques lors de la croissance. Nous nous concentrerons plus particulièrement sur les systèmes Pd-Si et Ni-Si étudiés dans ce travail de thèse. La revue bibliographique sur ces systèmes s'attachera à mettre en évidence les particularités rencontrées lorsque le film métallique de départ est très mince (épaisseur typiquement inférieure à 10 nm).

1. Croissance des siliciures par diffusion réactive

Un système formé par un film métallique et un substrat forme un système hors équilibre. Afin de trouver un équilibre, le système va évoluer en diminuant son énergie libre pour former des phases stables.

La réaction se décompose en différentes étapes :

- la germination d'une phase,
- la croissance latérale des germes,
- la croissance normale de la phase par diffusion réactive.

a) La germination

La création de germes d'une nouvelle phase résulte de la diminution de l'énergie libre de Gibbs ΔG du système. Cette énergie est déterminée par :

- l'énergie libre par unité de volume ΔG_v associée à la formation d'un volume de la phase considérée,
- la création d'une nouvelle interface, définie par l'énergie d'interface γ ,

- une énergie de déformation ΔG , due à une variation de volume lors de la formation de la phase.

En supposant le germe sphérique de rayon r , l'énergie libre est donnée par l'expression suivante :

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3(\Delta G_s - \Delta G_v) + 4\gamma\pi r^2 \quad (\text{Équation 1.1})$$

Il existe donc un rayon critique r^* à partir duquel l'énergie libre totale du système diminue et ainsi conduire à la formation d'un germe :

Pour $\frac{dG}{dr} = 0$, on obtient:

$$r^* = \frac{2\gamma}{(\Delta G_v - \Delta G_s)} \quad (\text{Équation 1.2})$$

$$\Delta G^*(r^*) = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v - \Delta G_s)} \quad (\text{Équation 1.3})$$

Les germes ayant un rayon plus faible que r^* sont instables, une augmentation du volume induirait une augmentation de l'énergie libre (*cf. Figure 1.1*).

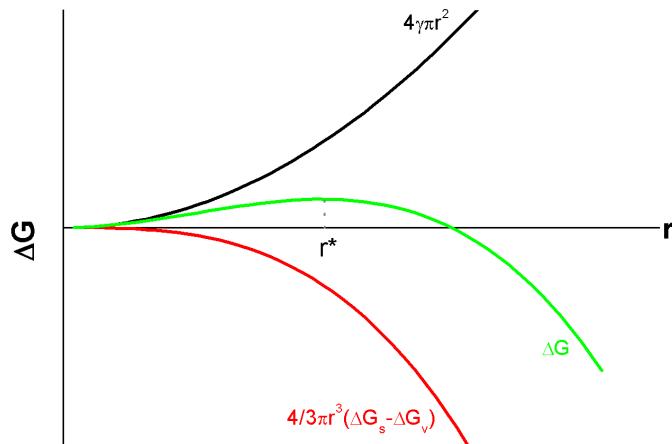


Figure 1.1 Variation de l'énergie libre (courbe verte) en fonction du rayon du germe, en supposant le germe sphérique.

b) La croissance cristalline

Après formation du germe, la phase croît latéralement le long de la surface jusqu'à formation d'une couche uniforme, puis normalement à la surface. La croissance de la phase est contrôlée par la diffusion des atomes de métal ou de silicium à travers la phase, puis par la réaction chimique entre les réactifs à l'interface conduisant à la formation de la nouvelle phase.

- Mécanismes de diffusion

La diffusion des atomes est un phénomène de transport de matière sous l'effet d'un gradient potentiel chimique qui se réduit souvent à un gradient de concentration. Le déplacement vers un autre site n'est possible que si le site voisin est vacant, on parle de mécanisme lacunaire. En règle générale, si l'atome est de petite taille, il migre alors dans le réseau *via* les sites interstitiels, on parle de mécanisme interstitiel.

Pour aller d'un site à un autre, l'atome doit franchir une barrière d'énergie ΔG_p , correspondant à l'enthalpie libre de migration d'un atome ou d'une lacune :

$$\Delta G_p = \Delta H - T\Delta S \text{ (Équation 1.4)}$$

$$\Delta H = \Delta H_f + \Delta H_m \text{ (Équation 1.5)}$$

Dans le cas d'un mécanisme lacunaire, l'enthalpie ΔH est composée d'un terme d'enthalpie de formation du défaut ΔH_f et de l'enthalpie de migration du défaut ΔH_m . Pour un mécanisme purement interstitiel, l'enthalpie est seulement formée par l'enthalpie de migration. T et ΔS désignent la température et l'entropie, respectivement.

La probabilité P de franchissement de la barrière varie exponentiellement avec ΔG_p et avec la température :

$$P \approx \exp\left(-\frac{\Delta G_p}{kT}\right) \text{ (Équation 1.6)}$$

Dans le cas d'un solide polycristallin, il existe plusieurs modes de diffusion : la diffusion dans le volume à travers le cristal, la diffusion intergranulaire et la diffusion le long des dislocations (*pipe diffusion*). La diffusion des atomes est généralement de plusieurs ordres de grandeurs plus rapide le long des dislocations ou dans les joints de grains que dans le volume du cristal.

- Flux d'atomes

Dans le cas d'un système métal(M)-silicium(Si) formant la phase M_xSi_y (cf. Figure 1.2), on suppose que les atomes du métal sont l'espèce diffusante la plus rapide. En présence d'un gradient de concentration C , le flux d'atomes J s'exprime de la manière suivante (loi de Fick).

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \text{ (Équation 1.7)}$$

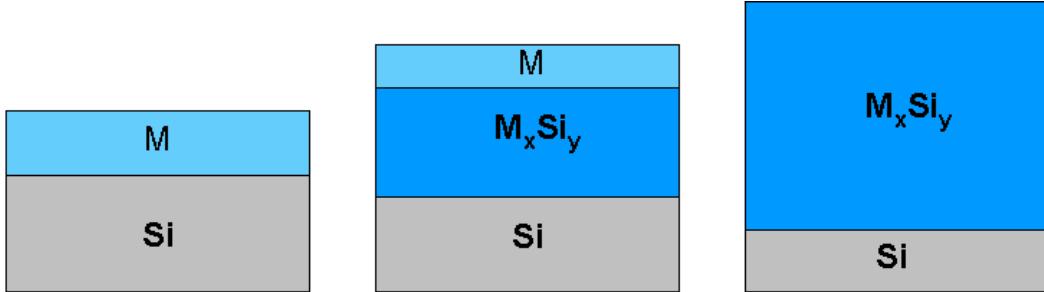


Figure 1.2. Schéma de la croissance du siliciure M_xSi_y par réaction d'un film mince métallique (M) et d'un substrat de silicium (Si).

où le coefficient de diffusion D suit la loi d'Arrhénius :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \text{ (Équation 1.8)}$$

D_0 est un préfacteur et E_a représente l'énergie d'activation, *i.e.* l'énergie que doivent acquérir les atomes pour pouvoir migrer.

La migration des atomes peut s'exprimer à l'aide du gradient du potentiel chimique μ , le flux d'atomes s'exprime alors :

$$J_i = -X_i N \frac{D}{kT} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \text{ (Équation 1.9)}$$

J_i est le flux d'atomes i traversant la phase, X_i la fraction atomique du constituant i dans la phase, N le nombre total d'atomes par unité de volume dans la phase, k est la constante de Boltzman et T la température.

- Croissance linéaire-parabolique (Loi de Deal et Grove)

La croissance de siliciure suit la loi de Deal et Grove [Deal_1965] qui tient compte de la diffusion et la réaction à l'interface. Soit le couple M/Si formant le composé M_xSi_y , on suppose

que l'espèce M est l'espèce diffusante majoritaire. La variation du potentiel chimique de l'espèce M est représentée dans la figure 1.3.

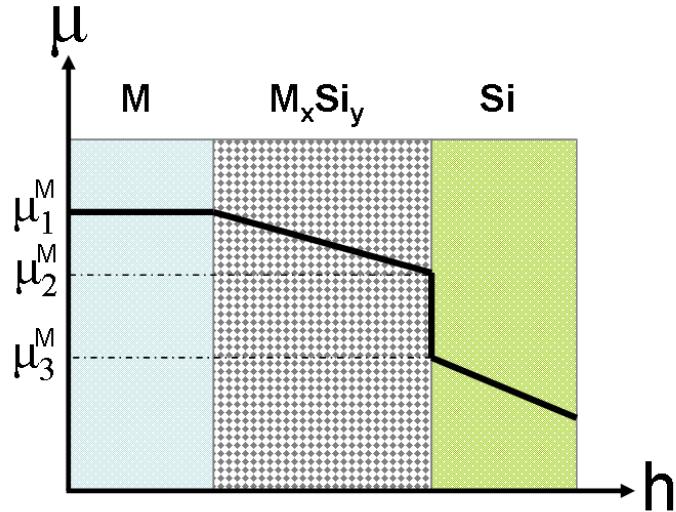


Figure 1.3. Variation du potentiel chimique de l'espèce M en fonction de la distance dans le couple M/Si.

En supposant que la phase croît selon la normale à la surface, le flux d'atomes M dans la phase M_xSi_y s'écrit :

$$J_1^M = -X_M N \frac{D_M}{kT} \frac{\mu_2^M - \mu_1^M}{h} \quad (\text{Équation 1.10})$$

Le flux d'atomes M à travers l'interface M_xSi_y / Si s'écrit :

$$J_2^M = -X_M N \nu_M \frac{\mu_3^M - \mu_2^M}{kT} \quad (\text{Équation 1.11})$$

où ν_M est la vitesse de réaction interfaciale.

En régime permanent, ces deux flux sont égaux. On obtient finalement :

$$J_1^M = -X_M N \frac{\nu_M D_M}{D_M + \nu_M h} \frac{\mu_3^M - \mu_1^M}{kT} \quad (\text{Équation 1.12})$$

De plus, la croissance de la phase est reliée aux flux d'atomes pendant un temps infinitésimal dt :

$$J_1^M = \frac{1}{\Omega_M} \frac{dh}{dt} = -X_M N \frac{\nu_M D_M}{D_M + \nu_M h} \frac{\mu_3^M - \mu_1^M}{kT} \quad (\text{Équation 1.13})$$

où Ω_M est le volume de la phase formée par mole de l'espèce M.

En intégrant cette relation et en supposant que l'épaisseur de la phase h est nulle au temps $t=0$, on obtient :

$$\frac{h^2}{2} + \frac{D_M h}{\nu_M} = -\Omega_M X_M N D_M \frac{\mu_3^M - \mu_1^M}{kT} t \quad (\text{Équation 1.14})$$

Lorsque l'épaisseur h est très faible ($h \ll 1$), h^2 est négligeable devant h et on obtient :

$$h = -\Omega_M X_M N \frac{\mu_3^M - \mu_1^M}{kT} t = K_r t \quad (\text{Équation 1.15})$$

Au début de la réaction, alors que l'épaisseur h de la phase reste très faible, la réaction est limitée par la réaction à l'interface. Les interfaces M_xSi_y sont alimentées par les flux d'atomes du métal et du silicium. La croissance de la phase est alors linéaire.

Lorsque l'épaisseur h augmente, h est négligeable devant h^2 , on obtient :

$$h^2 = -2\Omega_M X_M N D_M \frac{\mu_3^M - \mu_1^M}{kT} t = K_d t \quad (\text{Équation 1.16})$$

Au cours de la croissance, l'épaisseur de la phase devient plus importante et la distance que doivent parcourir les atomes pour atteindre l'interface est donc de plus en plus importante. La croissance de la phase devient parabolique. La réaction est alors limitée par le flux d'atomes atteignant l'interface et donc par la diffusion de l'espèce la plus rapide à travers la couche de silicium.

On peut définir une épaisseur critique h_c en dessous de laquelle la loi linéaire domine et au dessus de laquelle la loi parabolique est suivie :

$$h_c = \frac{K_d}{K_r} \quad (\text{Équation 1.17})$$

- Formation séquentielle des phases

Contrairement aux couples de diffusion massifs dans lesquels l'ensemble des phases du diagramme d'équilibre est présent, lors de la réaction de films minces métalliques avec un substrat de silicium les phases apparaissent le plus souvent séquentiellement [d'Heurle_1986]. La formation séquentielle est expliquée par une compétition entre les vitesses de réaction aux interfaces et la diffusion du métal dans les phases en croissance [Gas_1993]. Supposons deux phases en croissance, la première phase a une épaisseur telle que sa croissance est limitée par la diffusion (J_d). La croissance de la seconde phase est limitée par la réaction à l'interface (J_R). On a alors :

$$J_I = a/h_I \text{ (Équation 1.18)}$$

$$\text{et } J_{II} = R_{II} \text{ (Équation 1.19)}$$

avec R_{II} proportionnel au temps de la réaction et a une constante.

La deuxième phase commencera à croître quand :

$$dh_{II}/dt > 0 \text{ (Équation 1.20)}$$

$$\text{ou } h_I > a/2R_{II} \text{ (Équation 1.21)}$$

La formation de la seconde phase débute lorsque la première atteint une épaisseur critique. Dans le cas de la formation de siliciures minces, l'épaisseur critique, fixée par le taux de réaction de la seconde phase et par la vitesse de diffusion du métal dans la première phase est potentiellement du même ordre de grandeur que l'épaisseur du film. Le film métallique est alors consommé complètement avant que les autres phases ne croissent, ce qui conduit à une formation séquentielle des phases [Gösele_1982, Dybkov_1986].

2. Développement des contraintes lors de la formation d'un siliciure par diffusion réactive

Lors de la réaction métal-silicium, les contraintes générées peuvent résulter de la formation d'une nouvelle phase mais aussi de la différence des coefficients de dilatation thermique du substrat de silicium, du film déposé et du siliciure formé.

- Contraintes thermo-élastiques

En augmentant la température de l'échantillon métal-silicium, une contrainte compressive se développe car le métal (par exemple le palladium $\alpha_{Pd} = 11,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) a un coefficient de dilatation plus élevé que celui du silicium ($\alpha_{Si} = 2,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [Baudaud_1992]. La contrainte thermique évolue avec la variation de température T :

$$\sigma_{th} = \frac{E_f}{1 - \nu_f} \Delta \alpha \Delta T \text{ (Équation 1.22)}$$

$$\Delta \alpha = \alpha_{Si} - \alpha_{Pd} \text{ (Équation 1.23)}$$

où E_f et ν_f sont respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson du film en supposant un comportement élastiquement isotrope du film de métal

Pour ce qui concerne le film de siliciure formé : la plupart des siliciures possèdent un coefficient de dilatation thermique plus élevé que celui du silicium [Engström_1988]. Après consommation complète du film de métal, si l'on suppose que la formation du siliciure s'accompagne d'une relaxation complète des contraintes à la température de formation, l'état de contrainte du film après refroidissement à température ambiante est alors en tension, en accord avec l'expérience.

- Contraintes de formation

La formation d'une nouvelle phase par réaction en phase solide entre M et Si donne lieu à une variation de volume :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{V_{M_xSi_y} - xV_M - yV_{Si}}{xV_M + yV_{Si}} \quad (\text{Équation 1.24})$$

Les contraintes qui se développent lors de la formation du siliciure sont considérées comme étant causées par cette variation de volume.

En général, la phase formée est plus dense que les éléments la constituant, provoquant une diminution de volume et une mise en tension. Dans le cas des films minces, la variation de volume dépend de la réaction métal-silicium se produisant à l'interface et de l'espèce la plus mobile. Pour la phase Pd_2Si obtenue par réaction d'un film de palladium et d'un substrat de Si, le Pd est l'espèce majoritaire diffusante. La variation de volume associée à la formation de la phase Pd_2Si à l'interface Pd_2Si/Si s'écrit alors :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{V_{Pd_2Si} - V_{Si}}{V_{Si}} \quad (\text{Équation 1.25})$$

Cette variation de volume vaut $\pm 209\%$ et conduit donc théoriquement à une mise en compression, en accord avec l'expérience [Gergaud_2003].

- Modèle de Zhang et d'Heurle

S.L. Zhang et F.M d'Heurle ont développé un modèle afin de décrire l'évolution de la force au cours de la réaction d'un film mince métallique et d'un substrat de silicium à température

constante [Zhang_1992]. Ce modèle définit la force qui résulte de la compétition entre deux phénomènes : la croissance de la phase contrôlée par la diffusion de l'espèce diffusante majoritaire et la relaxation des contraintes de formation de la phase.

Supposons une couche de siliciure en croissance d'épaisseur h . La formation de la couche induit une contrainte de croissance σ_0 liée à la variation de volume qui relaxe au cours du temps. La contrainte de croissance dans une couche de siliciure à une profondeur z s'exprime alors ainsi :

$$\sigma(z,t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t - h^{-1}(z)}{\tau}\right) \text{ (Équation 1.26)}$$

où $z=b(t)$ est l'épaisseur du siliciure formé à l'instant t .

Lorsque la croissance du siliciure est contrôlée par la diffusion, l'épaisseur du siliciure suit une variation parabolique :

$$\begin{aligned} h(t) &= \sqrt{Dt} \\ h^{-1}(z) &= \frac{z^2}{D} \end{aligned} \text{ (Équation 1.27)}$$

La force F appliquée au substrat est obtenue en intégrant $\sigma(z,t)$ sur toute l'épaisseur du film. Durant la réaction, la force croît avec la croissance du film de siliciure. Une fois le métal totalement consommé par la réaction, la contrainte est uniquement dominée par le mécanisme de relaxation (*cf. Figure 1.4*).

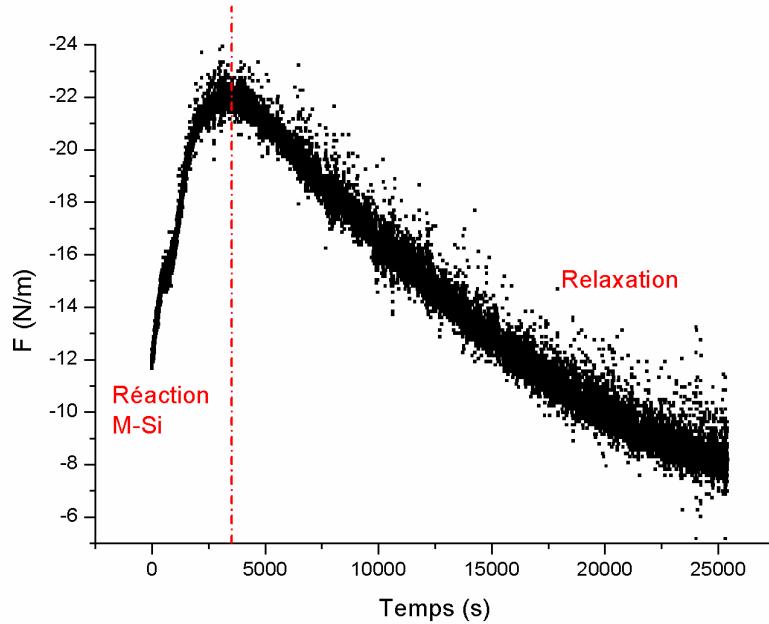


Figure 1.4. Evolution de la force par unité de longueur (F/m) lors d'un recuit d'un film de 50 nm de Pd sur un substrat Si(001) à 150 °C, obtenue par mesure de courbure de substrat au laboratoire. Le comportement observé est en accord avec le modèle proposé par S.L. Zhang et F.M. d'Heurle.

Le modèle de Zhang et d'Heurle a récemment été étendu à des recuits anisothermes [Cacho_2005].

3. Réaction d'un film mince de palladium avec un substrat de silicium : étude bibliographique

Le diagramme de phase du système Pd-Si (*cf.* Figure 1.5) est caractérisé par la présence de phases riches en métal : Pd_5Si , Pd_3Si , Pd_2Si et PdSi décrites dans le Tableau 1.1.

Siliciure	Structure	Groupe d'espace	Paramètres de maille		
			$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$
Pd_5Si	Monoclinique	$\text{P}2_1$	8,46	7,48	5,55
Pd_3Si	Orthorhombique	Pnma	5,75	7,55	5,26
Pd_2Si	Hexagonale	$\text{P}-62\text{m}$	6,496	6,496	3,433
PdSi	Orthorhombique	Pnma	5,61	3,39	6,14

Tableau 1.1. Structures cristallographiques des principales phases du système Pd-Si [JCPDS_Pd5Si, JCPDS_Pd3Si, JCPDS_Pd2Si, JCPDS_PdSi].

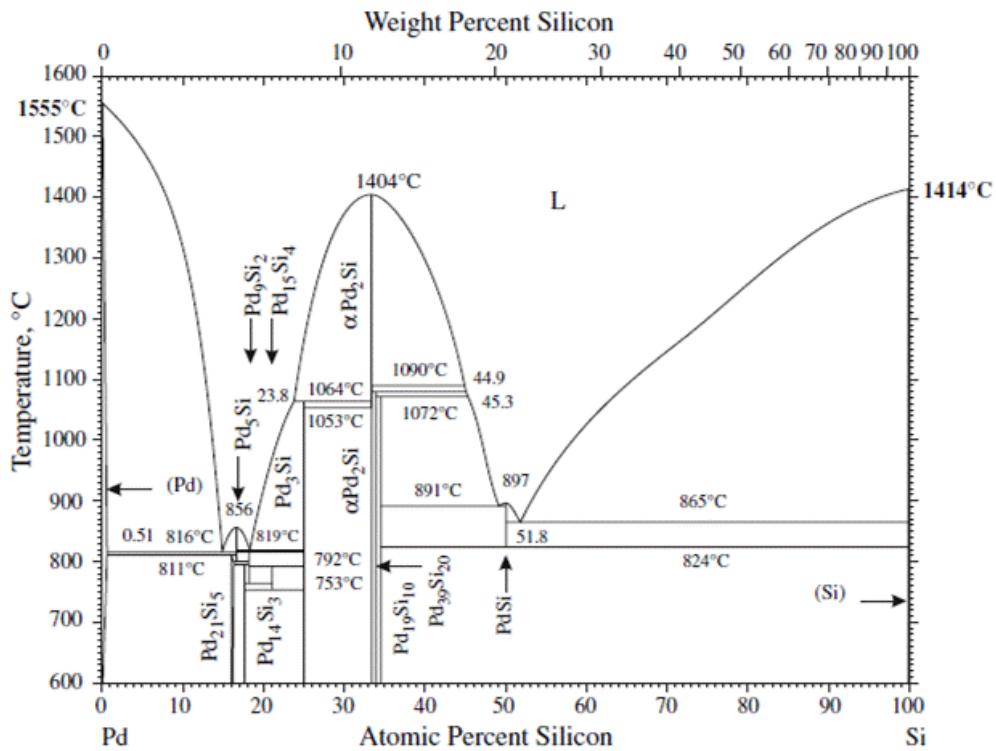


Figure 1.5. Diagramme de phases du système Pd-Si [Okamoto_2007].

Pour des films minces de Pd et des températures de recuit inférieures à 700 °C, seule la phase Pd₂Si se forme. En effet, pour des épaisseurs inférieures à 100 nm, de nombreux travaux montrent la formation d'une phase unique [Okada_1980]. Le siliciure Pd₂Si a une structure hexagonale, de type Fe₂P et de groupe d'espace P-62m. Il se forme à l'interface Pd-Si grâce à un mécanisme d'interdiffusion des deux espèces. Certaines études montrent la diffusion des deux espèces (Pd et Si) [Zingu_1984, Chu_1975] mais la majorité d'entre elles rapporte néanmoins une plus grande mobilité des atomes de Pd [Zingu_1984, Buckey_1972] *via* les sites lacunaires [Wittmer_1983] dans la maille de Pd₂Si.

Durant le dépôt de Pd à température ambiante, une mince couche de mélange [Tromp_1983] se forme avec une composition correspondant à celle du Pd₂Si, quelle que soit la méthode de dépôt : évaporation [Wittmer_1983, Chen_1994], ou pulvérisation [Cheung_1981, Robinson_1991].

La vitesse de formation du siliciure est plus lente sur Si(111) que sur Si(001) [Tu_1982].

Sur un substrat Si(111), la couche mince formée durant le dépôt est régulière et plane [Tromp_1983]. De plus, Pd₂Si est épitaxié sur Si(111) avec un désaccord paramétrique de 1,8% [Okada_1980]. Les plans (111) du Si sont parallèles au plan basal du Pd₂Si et les directions [110]Si sont parallèles aux directions [110] Pd₂Si.

Sur Si(001), les films épais de Pd₂Si (>100 nm) sont polycristallins et présentent une texture de fibre [Buckley_1972], avec l'axe **c** normal à la surface [Cheung_1981]

La cinétique de formation du Pd₂Si a été étudiée selon plusieurs paramètres expérimentaux. Wittmer *et al.* et Bower *et al.* déterminent des énergies d'activation identiques pour Si(001) et Si(111) (*cf.* Tableau 1.2), mais des pré-facteurs D_0 différents. De plus, l'énergie d'activation de formation du Pd₂Si dépend du dopage du substrat mais aussi du mode de dépôt du film de Pd (*cf.* Tableau 1.2).

Auteur	Epaisseur de Pd	Substrat	Energie d'activation (eV)
Wittmer_1983	200 nm	(001) dopé P	1,40
		(001) dopé As	1,05
		(111) dopé P	1,35
		(111) dopé As	1,05
Cheung_1981	250 nm	(001), film de Pd évaporé	0,9
		(001), film de Pd pulvérisé	1,5
Little_1988	100 nm	(111)	1,32
Bower_1973	20-40 nm	(111), (001)	1,5
Gergaud_2003	100 nm	(001)	1,27

Tableau 1.2. Energies d'activation pour la formation du siliciure Pd₂Si, répertoriées dans la littérature.

L'évolution des contraintes a été étudiée durant la formation de siliciures et notamment le Pd₂Si (>100 nm) [Angilello_1980, Buaud_1992, Zhang_1992, d'Heurle_1996, Gergaud_2003, Thomas_2005]. Ces études montrent le développement de contraintes en compression dans le plan lors de la formation du siliciure, suivi d'une relaxation des contraintes. De plus, ces travaux ont mis en évidence des différences dans l'évolution de contraintes lors des réactions de films de Pd déposés sur Si(001) ou sur Si(111) : la vitesse de relaxation sur Si(001) est beaucoup plus importante que sur Si(111) [Gergaud_2003].

4. Réaction de films ultra-minces de nickel (Ni) avec un substrat de silicium : étude bibliographique

Le système Ni-Si a été abondamment étudié [Tu_1975, Chang_1983, d'Heurle_1984, Gibson_1989, Bennett_1999, Lavoie_2006, Nemouchi_2006, Mangelinck_2008]. Le diagramme de phase du système Ni-Si (*cf.* Figure 1.6) est plus complexe que le système précédent et présente plusieurs phases stables à moins de 800 °C, majoritairement riches en nickel : Ni₃Si, Ni₃₁Si₁₂, Ni₂Si, Ni₃Si₂, NiSi et NiSi₂ et la phase θ -Ni₂Si. La structure cristalline de ces phases mais aussi leurs paramètres de mailles sont répertoriés dans le tableau 1.3.

Lors de la réaction entre un film mince de nickel (d'épaisseur comprise entre 20 nm et 200 nm) et le substrat de silicium, différentes études ont mis en évidence la formation séquentielle de certaines phases durant des recuits isothermes [Ottaviani_1981, Tinani_2001] : Ni₂Si, NiSi et NiSi₂. Ni₂Si est la première phase à se former en consommant la couche de Ni [Van Loenen_1985], puis les phases NiSi et NiSi₂ se forment successivement. Le Ni est l'espèce la plus mobile pour ce système [Finstad_1981, d'Heurle_1984]. La formation des phases Ni₂Si et NiSi est contrôlée par la diffusion du Ni alors que celle de la phase NiSi₂ est contrôlée par la germination [d'Heurle_1984].

Siliciure	Structure	Groupe d'espace	Paramètres de maille		
			a(Å)	b(Å)	c(Å)
Ni ₃ Si	Cubique	Pm3m	3,50	3,50	3,50
Ni ₂ Si	Orthorhombique	Pbnm	7,07	5,01	3,73
0-Ni _{1-x} Si _x (x=0.375-0.43)	Hexagonale	P63/mmc	3,81	3,81	4,89
Ni ₃ Si ₂	Orthorhombique	Cmc21	12,23	10,81	6,92
Ni ₃₁ Si ₁₂	Hexagonale	P321	6,67	6,67	12,29
NiSi	Orthorhombique	Pnma	5,18	3,34	5,62
NiSi ₂	Cubique	Fm-3m	5,41	5,41	5,41

Tableau 1.3. Structures cristallographiques des principaux siliciures du système Ni-Si.

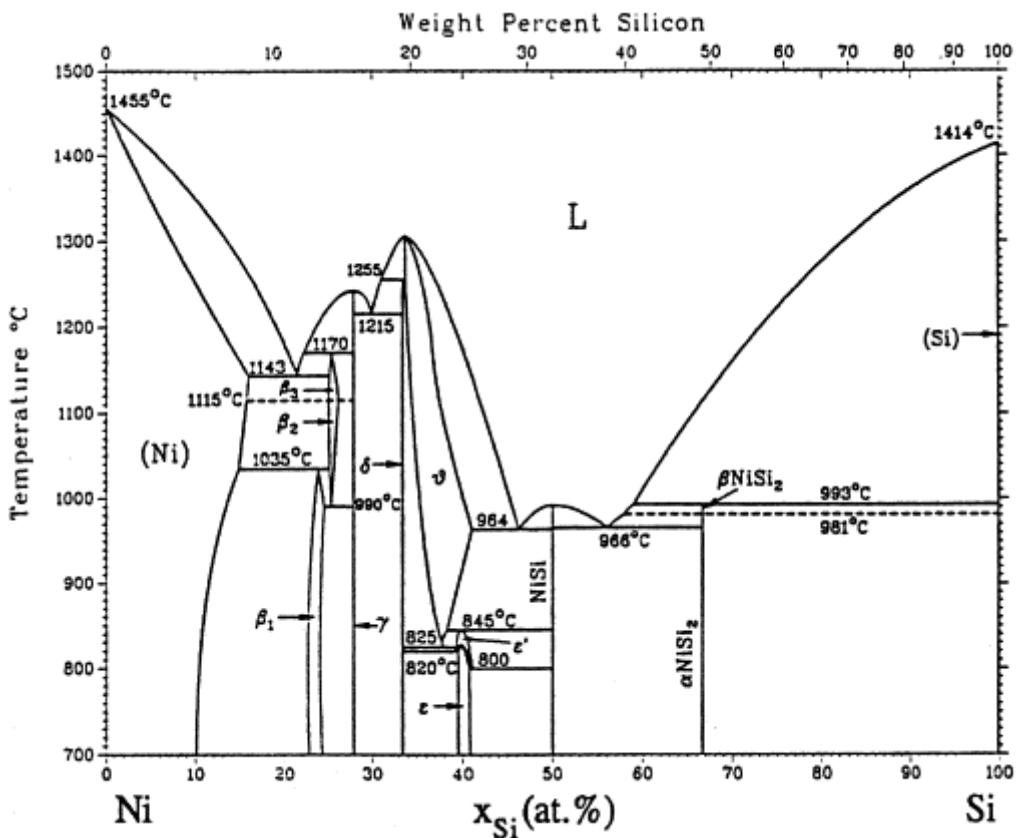


Figure 1.6. Diagramme de phase du système Ni-Si [Massalski_1990].

La présence des phases transitoires a été révélée dans de récentes études [Lavoie_2003, Rivero_2004]. Ces phases ont été initialement identifiées comme étant $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ et Ni_3Si_2 . $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ est la première phase à se former, observable par diffraction de rayons X (DRX) lors de recuit à faible température (160 °C). Ni_3Si_2 se forme durant une faible gamme de température simultanément avec la phase Ni_2Si lorsque le film de Ni est entièrement consommé [Gergaud_2004]. L'identification de phases complexes et texturées dans des films très minces est particulièrement difficile.

D'autres études [Bennett_1995] ont identifié la présence d'une autre phase, la phase $\theta\text{-Ni}_{1-x}\text{Si}_x$. La phase $\theta\text{-Ni}_{1-x}\text{Si}_x$ est une phase hexagonale métastable à température ambiante et sa composition varie de 37% à 43% en Si [Van Bockstael_2009]. Pour des films minces ($<50\text{nm}$) [Gibson_1989, Bennett_1995, De Keyser_2008], la phase $\theta\text{-Ni}_{1-x}\text{Si}_x$ croît en épitaxie sur Si(111) et Si(001) au détriment de la phase Ni_2Si et se décompose pour former à nouveau Ni_2Si puis NiSi . De plus, la présence de la phase $\theta\text{-Ni}_{1-x}\text{Si}_x$ mène à la formation de NiSi_2 de type A (les mailles cristallines de la couche mince et du substrat sont orientées de manière parfaitement cohérente [Bennett_1995].

Pour des films ultra-minces (<10 nm), il existe une épaisseur limite en dessous de laquelle la résistivité de l'échantillon évolue différemment en fonction de la température de recuit [De Keyser_2010, Zhang_2010, Luo_2010]. Pour des films d'épaisseur supérieure à 6 nm, la résistivité augmente à partir de 600 °C, ce qui correspond à l'agglomération du siliciure NiSi. Pour des films dont l'épaisseur est inférieure à 6 nm, la résistivité de l'échantillon est faible à partir de 400 °C et reste stable au-delà de 800 °C. Cette stabilité est attribuée à la présence d'un composé épitaxié avec le substrat. Tung *et al.* ont identifié la phase comme étant celle de NiSi₂ [Tung_1983] alors que Zhang *et al.* et Luo *et al.* présentent des images HR-TEM de films ultra-minces de Ni (<5 nm) recuit à 500 °C et identifient une structure cristallographique cubique de la phase formée mais de composition différente de celle de NiSi₂ : NiSi_{2-y} avec $y < 1$ [Luo_2010, Zhang_2010]. De Keyser *et al.* ont utilisé l'imagerie en diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) sur des films d'épaisseur de 3,7 nm de Ni recuits à 600 °C. La simulation de ces clichés avec des structures cubiques et hexagonales permet de déterminer que le meilleur accord entre simulations et mesures expérimentales est obtenu avec la phase hexagonale θ -Ni_{1-x}Si_x [De Keyser_2010].

Gergaud *et al.* (2004) et Cacho *et al.* (2006) ont présenté l'évolution de la contrainte mais aussi la séquence de phases lors du recuit d'un échantillon de Ni (13 nm)/Si(001). Les phases, détectées par DRX, Ni₂Si, Ni₃Si₂ et NiSi se forment successivement. La contrainte subit de nombreuses variations au cours du traitement thermique. Lors de la croissance d'une phase, la contrainte est compressive puis relaxe. Ainsi, la contrainte observée résulte de la compétition entre la contrainte compressive en raison de la formation d'une phase et de la relaxation de la phase déjà formée. L'évolution de la contrainte peut être décrite qualitativement par le modèle de Zhang et d'Heurle.

Résumé du chapitre :

Au cours de la réaction métal-silicium, la croissance des phases formées est généralement contrôlée par la diffusion, l'espèce diffusante majoritaire étant souvent le métal. Dans le cas de films minces, la croissance d'une phase implique un changement de volume et une contrainte compressive. Le modèle développé par Zhang et d'Heurle définit la force comme résultante de la compétition entre deux phénomènes : la croissance de la phase contrôlée par la diffusion de l'espèce diffusante majoritaire et la relaxation des contraintes de formation de la phase.

Le système Pd-Si constitue un système modèle dans l'étude de la réaction entre un film mince métallique et un substrat de silicium à basse température. En effet, ce système permet d'étudier la siliciuration et les contraintes engendrées lors de la formation d'une phase unique : Pd_2Si . Par ailleurs, la cinétique de formation du siliciure et l'évolution des contraintes sont fortement influencées par l'orientation du substrat selon que le film soit déposé sur $\text{Si}(100)$ ou $\text{Si}(111)$.

Les niveaux de contraintes mais aussi la microstructure de la phase formée peuvent être influencés par l'épaisseur du film métallique, les contraintes devenant plus importantes dans les films les plus minces. Les précédentes études ont été réalisées avec des épaisseurs initiales de Pd supérieures à 100 nm. Pour une gamme d'épaisseurs inférieures à 50 nm, les contraintes ainsi que la microstructure de la phase Pd_2Si ont été peu étudiées.

Lors de la réaction de films minces de Ni avec un substrat de Si, les séquences de phases, les cinétiques de réaction mais aussi la texture des siliciures formés ont été abondamment étudiées. De très récentes études ont montré qu'il existe une épaisseur critique en dessous de laquelle la séquence de phase est modifiée. Lors de recuits de films de Ni ultra-minces (<6 nm), une phase épitaxiée se forme. De nombreuses zones d'ombre subsistent néanmoins concernant l'identification de cette phase et les études réalisées sont en désaccord concernant sa structure cristallographique.

En conclusion, l'étude des contraintes et de la structure des siliciures formées lors de la réaction des films minces voire ultra-minces reste un sujet de recherche digne d'intérêt. La microstructure et l'épaisseur de métal sont deux facteurs pouvant influencer les contraintes dans le film et la séquence de phases. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à la formation des siliciures de Pd et de Ni à partir de films minces métalliques d'épaisseurs comprises entre 3 nm et 100 nm.

Bibliographie

- [Angilello_1980] J. Angilello, J. Baglin, F. d'Heurle, S. Petersson, A. Segmüller, “Stresses in silicides formed by the interaction of metal films with silicon substrates”, *Thin films interfaces and interactions* édité par J. E. Baglin and J. Poate (The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1980).
- [Bennett_1995] P.A. Bennett, M.Y. Lee, P. Yang, R. Schuster, P.J. Eng, I.K. Robinson, “Template structure at the silicon/ amorphous-silicide interface”, *Physical Review Letters*, **75** (1995), p2726.
- [Bower_1973] R.W. Bower, D. Sigurd, “Formation kinetics and strcture of Pd₂Si films on Si”, *Solid-State Electronics*, **16** (1973), p1461.
- [Buaud_1992] P.P. Buaud, F.M. d'Heurle, S. Chevacharoenkul, E.A. Irene “In situ strain measurements during the formation of palladium silicide films”, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **11** (1993), p304.
- [Buckey_1972] W.D. Buckley, S.C. Moss, “ Structure and electrical characteristics of epitaxial palladium silicide contacts on single crystal silicon and diffused P-N diodes”, *Solid State Electronics*, **15** (1972), p1331.
- [Chang_1983] Y. Chang, J.L. Erskine, “Diffusion layers and the Schottky-barrier height in nickel silicide-silicon interfaces”, *Physical Review B*, **28** (1983), p5766.
- [Chen_94] J.F. Chen, L.J. Chen, “Transmission electron microscopy and xray diffraction investigation of phase formation and transition between Pd₂Si and PdSi in Pd thin films on (111)Si”, *Materials Chemistry & Physics*, **39**(1995), p229.
- [Cheung_1981] N.W. Cheung, M.A. Nicolet, M. Wittmer, C.A. Evan Jr, T.T. Sheng, “Growth kinetics of Pd₂Si from evaporated and sputter-deposited films”, *Thin Solid Films*, **79** (1981), p51.

- [Chu_1975] W.K. Chu, S.S. Lau, J.W. Mayer, H. Müller, M.A. Nicolet, “Implanted noble gas atoms as diffusion markers in silicide formation”, *Thin Solid films*, **25** (1975), 393.
- [Coble_1963] R.L. Coble , "A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials", *Journal of Applied Physics*, **34** (1963), p1679.
- [Deal_1965] B.E. Deal, A.S. Grove, “General relationship of thermal Oxidation of silicon”, *Journal of Applied Physics*, **36** (1965), p3770.
- [De Keyser_2008] K. de Keyser, C. Van Bockstael, C. Detavernier, R.L. Van Meirhaeghe, J. Jordan-Sweet, C. Lavoie, “Epitaxial formation of a metastable hexagonal Nickel-silicide”, *Electrochemical & Solid-State Letters*, **11** (2008), H266.
- [De Keyser_2010] K. de Keyser, C. Van Bockstael, R.L. Van Meirhaeghe, C. Detavernier, E. Verleysen, H. Bender, W. Vandervorst, J. Jordan-Sweet, C. Lavoie, “Phase formation and thermal stability of ultrathin nickel-silicides on Si(100)”, *Applied Physics Letters*, **96** (2010), p173503.
- [Dybkhov_1986] V.Y. Dybkov ,“Solid state growth kinetics of the same chemical compound layer in various diffusion couples”, *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, **47** (1986), p735.
- [Engström_1988] I. Engström, B. Lönnberg, “ Thermal expansion studies of the group IV-VII transition-metal disilicides”, *Journal of Applied Physics*, **63** (1988), p4476.
- [Finstad_1981] T. G. Finstad, (1981), “A Xe marker study of the transformation of Ni₂Si to NiSi in thin films”, *Physica Status Solidi (a)*, **63** (1981), p223.
- [Gas_1993] P. Gas, F.M. d'Heurle, “ Formation of silicide thin films by solid state reaction”, *Applied Surface Science*, **73** (1993), p153.

- [Gergaud_2003] P. Gergaud, M. Megdiche, O. Thomas, B. Chenevier, “ Influence of Si substrate orientation on stress development in pd silicide films grown by solid state reaction”, *Applied Physics Letters*, **83** (2003), p1334.
- [Gergaud_2004] P. Gergaud, C. Rivero, M. Gailhanou, O. Thomas, B. Froment, H. Jaouen, “Exploring Ni-Si thin films reactions by means of simultaneous synchrotron X-ray diffraction and substrat curvature measurements”, *Materials Science & Engineering B*, **67** (2004), p114.
- [Gibson_1989] J.M. Gibson, J.L. Batstone, “In situ transmission electron microscopy of NiSi₂ formation by molecular beam epitaxy”, *Surface Science*, **208**(1989), p317.
- [Gösele_1982] U. Gösele, K.N. Tu, R.D. Thomson , “A simple analysis of inert marker motion in a single compound layer for solid-phase epitaxy and for binary diffusion couples”, *Journal of Applied Physics*, **53** (1982), p8759.
- [Herring_1950] C. Herring, "Diffusional viscosity of a polycrystalline solid", *Journal of Applied Physics*, **21**, (1950), p437.
- [d'Heurle_1984] F.M. d'Heurle, C.S. Petersson, J.E.E. Baglin, S.J. La Placa, C.Y. Wong, *Journal of Applied Physics*, **55** (1984), 4208.
- [d'Heurle_1986] F.M. d'Heurle, P. Gas, “Kinetics of formation of silicides: a review”, *Journal of Material Research*, **1** (1986), p205.
- [d'Heurle_1996] F.M. d'Heurle, O.Thomas, “Stresses during silicide formation: a review”, *Defect and diffusion Forum*, **137** (1996), p129.
- [JCPDS_Pd3Si] fiche 03-065-1306
- [JCPDS_Pd2Si] fiche 01-089-2558
- [JCPDS_PdSi] fiche 01-083-0151

- [Lavoie_2003] C. Lavoie, F.M. d'Heurle, C. Detavernier, C. Cabral Jr, "Toward implementation of a nickel silicide process for CMOS technologies", *Microelectronic Engineering*, **70** (2003), p144.
- [Lavoie_2006] C. Lavoie, C. Detavernier, C. Cabral Jr, F.M. d'Heurle, A.J. Kellock, J. Jordan-Sweet, J.M.E. Harper, " Effects of additive elements on the phase formation and morphological stability of nickel monosilicide films", *Microelectronic Engineering*, **83** (2006), p2042.
- [Luo_2010] J. Luo, Z. Qiu, C. Zha, Z. Zhang, D. Wu, J. Lu, J. Akerman, M. Ostling, L. Hultman, S.L. Zhang, "Surface energy triggered phase formation and epitaxy in nanometer $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ silicide films", *Applied Physics Letters*, **96** (2010), p31911.
- [Mangelinck_2008] D. Mangelinck, K. Hoummada, O. Cojocaru-Mirédin, E. Cadel, C. Perrin-Pellegrino, D. Blavette, "Atom probe tomography of Ni silicides: First stages of reaction and redistribution of Pt", *Microelectronic Engineering*, **85** (2008), p1995.
- [Massalski_1990] T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak (ed.), *Binary Alloy Phase Diagrams*. ASM International, Materials Park, OH, p1990.
- [Nemouchi_2006] F. Nemouchi, D. Mangelinck, J.L. Lâbâr, M. Putero, C. Bergman, "A comparative study of nickel silicides and nickel germanides: Phase formation and kinetics", *Microelectronic engineering*, **83** (2006), p2101.
- [Okamoto_2007] H. Okamoto, "Pd-Si", *Journal of Physics Equilibria & Diffusion*, **28** (2007), p231.
- [Okada_1980] S. Okada, K. Oura, T. Hanawa, K. Satoh, "A LEED-AES study of thin Pd films on Si(111) and (100) substrates", *Surface Science*, **97** (1980), p88.

- [Robinson_1992] I.K. Robinson, P.J. Eng, P.A. Bennett, B. de Vries, “Interfacial x-ray oscillations during growth of Pd_2Si on $\text{Si}(111)$ ” *Applied Surface Sciences*, **498** (1992), p60.
- [Thomas_2005] O. Thomas, P. Gergaud, C. Rivero, F. d’Heurle, “Stress development during the reactive formation of silicide films”, *Defect and diffusion Forum*, **518** (2005), p237.
- [Tinani_2001] M. Tinani, A. Mueller, Y. Gao, E.A.. Irene, “In situ real-time studies of nickel silicide phase formation”, *Journal of Vacuum and Science Technology B*, **19** (2001), p376.
- [Tromp_83] R.M. Tromp, E.J. Van Loenen, M. Imawi, R.G. Smeenk, F.W. Saris, « Ion beam analysis of the reaction of Pd with $\text{Si}(100)$ and $\text{Si}(111)$ at room temperature”, *Surface Science*, **124**, (1983), p1.
- [Tu_1975] K.N. Tu, W.K. Chu, J.W. Mayer, “Structure and growth kinetics of Ni_2Si on silicon”, *Thin Solid Films*, **24** (1973), p403.
- [Tu_1982] K.N. Tu, “Thermal stability of Pd_2Si and PdSi in thin film and in bulk diffusion couples”, *Journal of Applied Physics*, **53** (1982), 428.
- [Tung_1983] R.T. Tung, J.M. Gibson, J.M. Poate, “Formation of ultrathin single-crystal silicide films on Si: surface and interfacial stabilization of Si- NiSi_2 epitaxial structures”, *Physical Review Letters*, **50** (1983), p429.
- [Ottaviani_1981] G. Ottaviani, K.N. Tu, J.W. Mayer, “Barrier heights and silicide formation for Ni, Pd, and Pt on silicon”, *Physical Review B*, **24** (1981), p24.
- [Rivero_2004] C. Rivero, P.Gergaud, O.Thomas, B.Froment, H. Jaouen, “In situ study of stress evolution during the reaction of a nickel film with a silicon substrate”, *Microelectronic Engineering*, **76** (2004), p318.

- [Rivero_2005] C. Rivero, P. Gergaud; M. Gailhanou, O. Thomas, B. Froment, H. Jaouen, V. Carron, “Combined synchrotron X-ray diffraction and wafer curvature measurements during Ni-Si reactive film formation”, *Applied Physics Letters*, **87** (2005), p41904.
- [Van Bockstael_2009] C. Van Bockstael, K. De Keyser, R.L. Van Meirhaeghe, C. Detavernier, J.L. Jordan-Sweet, C. Lavoie, “Influence of a transient hexagonal on the microstructure and morphological stability of NiSi films”, *Applied Physics Letters*, **94** (2009), p33504.
- [Van Loenen_1985] E.J. Van Loenen, J.F. Van der Veen, “Ni-Si mixing: a new model for low temperature silicide formation”, *Surface Science*, **157**, (1985), p1.
- [Wittmer_1983] M. Wittmer, K. N. Tu. “Growth kinetics and diffusion mechanism in Pd_2Si ”, *Physical Review B*, **27**(1983), p1173.
- [Zhang_1992] S.L. Zhang, F.M. d'Heurle, “Stresses from solid state reactions: a simple model silicides”, *Thin Solid Films*, **213** (1992), p34.
- [Zhang_2010] Z. Zhang, S.L. Zhang, B. Yang, Y. Zhu, S.M. Rossnagel, S. Gaudet, A.J. Kellock, J. Jordan-Sweet, C. Lavoie, “Morphological stability and specific resistivity of sub-10nm silicide films of $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ on Si substrate”, *Applied Physics Letters*, **96** (2010), p71915.
- [Zingu_1984] E.C. Zingu, J.W. Mayer, C. Comrie, R. Pretorius, “Mobility of Pd and Si in Pd_2Si ”, *Physical Review B*, **30** (1984), p5916.

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales

Dans le cadre de cette thèse, de nombreuses techniques expérimentales ont été utilisées afin de déterminer les contraintes dans les siliciures, ainsi que la texture et la morphologie des phases formées.

La première partie de chapitre présente la méthode de dépôt des films minces de palladium et de nickel sur un substrat de silicium. Afin de déterminer les contraintes au cours d'un traitement thermique, les mesures de courbure de substrat et de DRX ont été couplées. Les principes de ces deux techniques sont donc expliqués, ainsi que le dispositif expérimental réalisé sur la ligne de lumière DiffAbs, au synchrotron SOLEIL [<http://www.synchrotron-soleil.fr>]. Enfin, les différents microscopes électroniques en transmission sont présentés, ainsi que les techniques de préparation des échantillons pour la microscopie.

1. Préparation des échantillons

Les dépôts de Pd ont été réalisés sur des substrats Si(001) et Si(111) dans un bâti de pulvérisation cathodique au laboratoire.

Avant de réaliser les dépôts, les substrats sont plongés dans un bain d'acide fluorhydrique dilué à 5 % afin d'ôter la couche d'oxyde natif qui se comporte comme une barrière de diffusion à la surface du Si, puis sont séchés et introduits dans l'enceinte du bâti sous vide.

La cible constituée du matériau à déposer se présente sous la forme d'une plaquette de dimensions sensiblement égales à celles des substrats à recouvrir. Cette cible est fixée sur une électrode (la cathode) à laquelle on applique une tension. Le porte-substrat constitue quant-à-lui l'anode qui est maintenue à la masse. En introduisant de l'argon dans l'enceinte, le champ électrique appliqué entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel qui apparaît sous la forme d'un nuage luminescent localisé entre les deux électrodes. Le dépôt est dû à la condensation d'atomes provenant de la cible, expulsés de celle-ci sous l'effet de l'impact d'ions positifs contenus dans le gaz, et attirés par la cible du fait de sa polarisation négative.

Les substrats ont une épaisseur nominale de 200 μm . Les épaisseurs de Pd visées sont : 100 nm, 50 nm et 25 nm. Pour chaque épaisseur de Pd, les deux types de substrats, *i.e.* Si(001) et Si(111), sont introduits simultanément et le porte-substrat est mis en rotation (5 tours/min) afin d'obtenir

un dépôt homogène et identique sur chaque substrat. Le dépôt est réalisé sous une pression d'argon de 3×10^{-3} mbar avec une puissance de canon de 175 W.

Dans le but de minimiser l'interaction Pd/Si au cours du dépôt, des pulvérisations à froid (grâce à de l'azote liquide) ont été réalisées à l'IPCMS de Strasbourg (coll. V. Pierron-Bohnes). Malheureusement ces dépôts se sont systématiquement décollés lors des recuits ultérieurs. Cette faible adhésion est probablement reliée au temps trop long de descente en température entre le nettoyage du substrat et le dépôt. Il est probable que le silicium s'est à nouveau oxydé avant le dépôt de métal.

Les échantillons de Ni/Si étudiés (*cf.* Chapitre 5) ont été réalisés au LETI par pulvérisation cathodique dans le cadre de l'ANR TAPAS.

2. Mesure des contraintes par la mesure de courbure du substrat

Les contraintes moyennes dans les films peuvent être déduites de la mesure de courbure du substrat par différentes techniques : diffraction des rayons X [Segmuller_1980] et déflection laser [Flinn_1987, Sanders_1995, Floro_1997]. Ces techniques nécessitent des substrats de faibles rigidités (par exemple, des substrats de Si de faible épaisseur) et peuvent être utilisées *in situ*. La méthode de déflection laser [Hahn_1994, Sander_1995, Sander_1996, Ibach_1997, Labat_1999, Rivero_2005] présente néanmoins la plus grande sensibilité.

Les études *in situ* de l'état de contrainte d'un film mince supporté par un substrat présentées dans ce travail de thèse, ont été réalisées en mesurant la courbure du substrat par méthode optique multi-faisceaux développée par Floro *et al.* [Floro_1996]. Les mesures ont été effectuées soit en laboratoire à l'IM2NP, soit sur la ligne DiffAbs du synchrotron SOLEIL en couplant les techniques de mesure de courbures et de diffraction X.

- **Principe de la mesure de courbure**

La contrainte dans les films minces est obtenue à l'aide du montage optique commercial « Multi-beam Optical Sensor » (MOS) conçu par k-Space Associates [<http://www.k-space.com>] qui mesure la courbure induite dans le substrat par le film mince. Ce dispositif illumine la surface

de l'échantillon grâce à une diode laser ($\lambda=658$ nm) et des étalons Fabry-Perot générant une matrice bidimensionnelle de faisceaux laser parallèles qui est ensuite réfléchie par la surface de l'échantillon jusqu'à une caméra à transfert de charge (CCD) (*cf.* Figure 2.1).

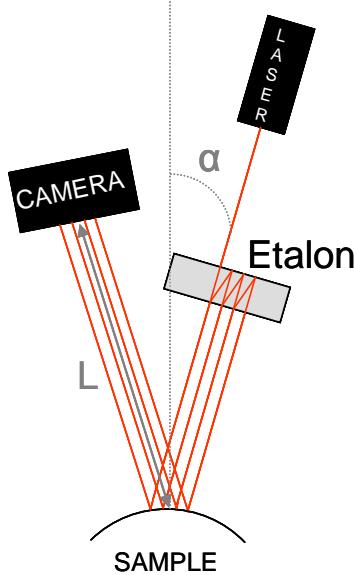


Figure 2.1. Schéma du montage de la mesure de courbure du substrat à l'aide du dispositif MOS conçu par K-space Associates.

La courbure du substrat κ est alors déterminée à partir des variations d'espacements entre les faisceaux laser de la matrice mesurées par la caméra :

$$\kappa - \kappa_0 = \frac{d - d_0}{d_0} \frac{\cos \alpha}{2L} \quad (\text{Équation 2.1})$$

où κ_0 est la courbure du substrat de référence (miroir plan de courbure nulle), d et d_0 sont les espacements des faisceaux laser mesurés respectivement avec un échantillon courbé et avec un échantillon de référence (*e.g.* un miroir plan). L'angle α est l'angle entre la matrice de faisceaux laser et la normale à la surface de l'échantillon. L est la distance entre l'échantillon et la caméra.

- Calibration/étalonnage

Le système optique est en premier lieu calibré avec un miroir plan de courbure nulle. Les espacements entre les faisceaux laser générés par le miroir plan constituent la valeur de référence d_0 qui apparaît dans l'équation 2.1. La distance L entre l'échantillon et la caméra est déterminée précisément grâce à un miroir de courbure connue.

Lors de la réflexion du faisceau incident de rayons parallèles par un échantillon de surface courbe, les faisceaux laser réfléchis forment un faisceau soit convergent (courbure négative), soit divergent (courbure positive), ce qui s'accompagne d'une variation des espacements d entre les spots mesurés sur la caméra CCD (cf. Figure 2.2). La courbure κ est alors déduite de l'équation 2.1.

La courbure est liée à la contrainte dans le film par l'équation de Stoney [Stoney_1909] :

$$\kappa - \kappa_0 = \frac{6\sigma h_f}{M_s h_s^2} \quad (\text{Équation 2.2})$$

où h_s est l'épaisseur du substrat, h_f l'épaisseur du film et M_s le module biaxial du substrat et κ_0 la courbure du substrat avant dépôt.

Le module biaxial est relié au module d'Young E et au coefficient de Poisson ν du substrat.

$$M_s = \frac{E}{1-\nu} \quad (\text{Équation 2.3})$$

avec $M_s(\text{Si}(001))=180,5 \text{ GPa}$ [Brantley_1973] et $M_s(\text{Si}(111))=229 \text{ GPa}$ [Segmuller_1988].

En combinant les précédentes équations, la force par unité de largeur F appliquée par le film au substrat est proportionnelle à la variation d'espacements $\delta d = d - d_0$ des faisceaux laser :

$$F = \sigma h_f = \frac{\delta d}{d_0} \frac{M_s h_s^2 \cos \alpha}{12L} \quad (\text{Équation 2.4})$$

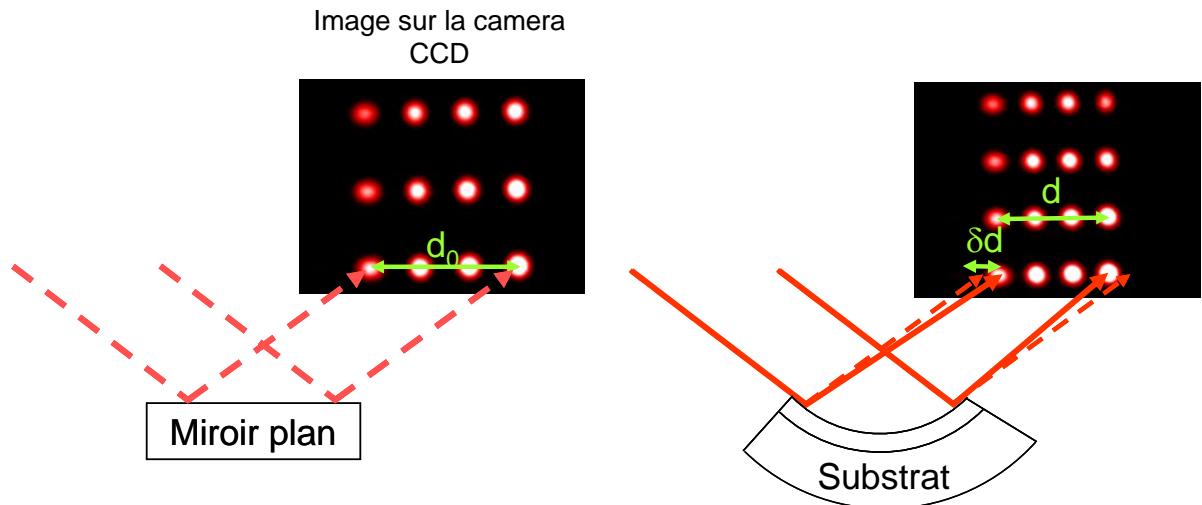


Figure 2.2. Schéma de principe de la mesure du rayon de courbure par la variation d'espacement entre les spots laser sur la caméra CCD.

- Sensibilité des mesures

Le rayon de courbure minimal mesurable est lié aux dimensions de l'échantillon et à la distance L (*cf.* équation 2.1). D'après l'équation 2.2, le rayon de courbure du substrat - à force constante - est proportionnel au carré de l'épaisseur du substrat. Ainsi, le rayon de courbure d'un substrat constraint de 300 μm sera 9 fois plus important que pour un substrat de 100 μm . Pour une distance échantillon-caméra de 100 cm, le constructeur annonce un rayon de courbure maximal de détection de 20 km. Il faut donc déterminer l'épaisseur optimale du substrat afin de pouvoir suivre l'évolution de la courbure durant un recuit *in-situ*, c'est-à-dire trouver un compromis satisfaisant afin de maximiser à la fois la sensibilité de la mesure (plus importante pour de faibles épaisseurs de substrat) et l'étendue du domaine de mesures de courbures accessibles (diminuant avec l'épaisseur du substrat).

Pour un siliciure de 70 nm de Pd_2Si sur $\text{Si}(100)$, la valeur maximale de la force par unité de largeur est de 75 N/m [Megdiche_2003]. La force varie avec le carré de l'épaisseur du substrat. Le rayon de courbure pour un tel système serait donc de 4 m pour un substrat $\text{Si}(001)$ de 100 μm , de 16 m pour un substrat de 200 μm et de 36 m pour un substrat de 300 μm .

L'épaisseur du substrat choisie est de 200 μm afin de pouvoir suivre *a priori* la variation de courbure durant la formation du siliciure tout en gardant une bonne sensibilité de mesure.

- Tenue de l'échantillon

Au laboratoire, un four est dédié à la mesure de courbure *in-situ* (*cf.* Figure 2.3). Ce four permet d'effectuer des recuits sous vide (10^{-6} mbar) jusqu'à 500 °C. L'élément chauffant, sur lequel est posé l'échantillon, est une céramique à l'intérieur de laquelle une résistance chauffante permet d'obtenir une température homogène sur l'ensemble de la céramique.

L'échantillon et le dispositif MOS étant posés dans le plan horizontal, un miroir de renvoi permet d'orienter le faisceau laser selon une incidence quasi-normale à la surface de l'échantillon.

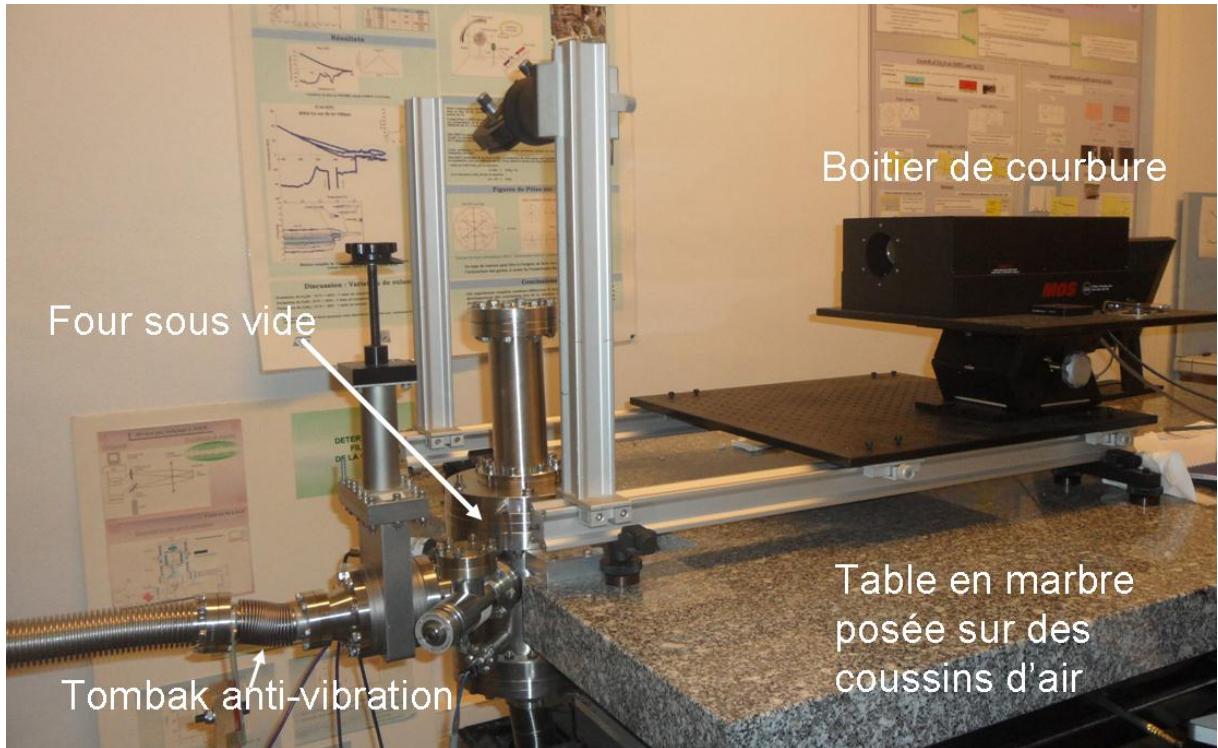


Figure 2.3. Photographie du dispositif de mesure de courbure au laboratoire.

Lors de l'expérience couplée de mesure de courbure et de diffraction des rayons X menée sur la ligne DiffAbs au synchrotron SOLEIL, l'expérience implique de tourner l'échantillon par rapport au faisceau X pour être en condition de diffraction. Pour mesurer la courbure de l'échantillon, l'angle d'incidence du laser doit rester constant lors du mouvement de l'échantillon. L'utilisation d'un miroir de renvoi était incompatible avec la géométrie du montage. Afin de conserver une incidence du faisceau laser normale à la surface de l'échantillon, celui-ci a dû être maintenu dans le plan vertical. Un porte échantillon spécifique en cuivre a donc été conçu de sorte à maintenir l'échantillon dans cette position tout en lui permettant de se courber librement. Une description précise du porte-échantillon est donnée plus loin, en section 3.4.

- Calibration de la température

Afin de calibrer la température, les paramètres PID ont été au préalable optimisés pour une rampe en température jusqu'à 250 °C. Au cours des expériences, deux thermocouples sont utilisés pour la régulation et la lecture de la température. Des morceaux d'indium (In) et d'étain (Sn) sont posés sur la céramique et le thermocouple de lecture est positionné près de ces métaux. Leurs températures de fusion permettent ainsi de déterminer la température réelle de l'échantillon (*cf. Figure 2.4*). Pour une température d'échantillon de 200 °C il faut programmer le four à 250 °C.

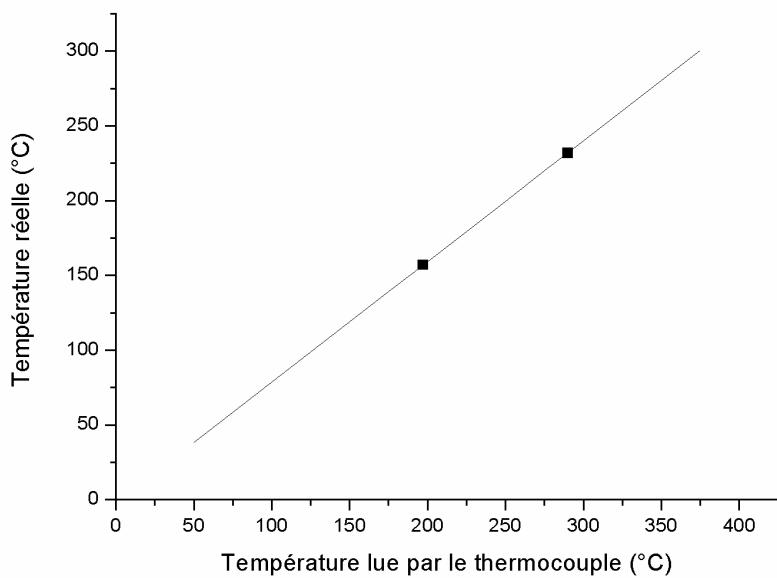


Figure 2.4. Courbe de calibration de la température à l'aide d'In (température réelle de fusion de 157 °C) et de Sn (température réelle de fusion de 232 °C).

- Résolution des mesures de courbure

Lors des mesures réalisées au laboratoire, la vibration des pompes à vide transmise par le flexible métallique mais aussi la fluctuation thermique de l'atmosphère autour du four peuvent générer des variations parasites de position de l'ensemble des faisceaux laser. De plus, la position individuelle des spots laser peut être modifiée par un mauvais traitement d'image du logiciel. En utilisant une matrice 4x3 de faisceaux laser, on obtient douze mesures dans une direction de l'échantillon, que l'on nommera horizontale (H) et douze autres mesures dans la direction orthogonale, que l'on nommera verticale (V). Pour réduire l'influence des erreurs statistiques, les mesures sont moyennées dans les directions horizontales et verticales.

Afin de déterminer l'influence des vibrations causées par la pompe à vide sur les mesures, des mesures de courbures ont été réalisées à l'aide de deux miroirs dont le rayon de courbure est connue ($R=0$ m, et $R=12$ m) sous air, sans utilisation de la pompe et sous vide, avec la pompe à vide en marche.

Le tableau 2.1 présente les courbures moyennes obtenues dans les directions horizontale (H) et verticale (V) ainsi que les écarts-types correspondants. Avec le système MOS, les vibrations induites par une pompe à vide déplacent la totalité de la matrice de faisceau laser à la même fréquence et dans la même direction. Ainsi, les mesures réalisées sous air et sous vide présentent

des courbures comparables. Cependant, pour l'ensemble des mesures réalisées avec la pompe en marche, l'écart type est beaucoup plus important que pour les mesures réalisées sous air.

	Courbure H (m^{-1})	Courbure V (m^{-1})	Ecart type H	Ecart type V
Sous air Miroir $\alpha=0\text{ m}^{-1}$	$-2,07 \times 10^{-4}$	$-1,57 \times 10^{-4}$	$2,16 \times 10^{-4}$	$8,28 \times 10^{-4}$
Sous vide Miroir $\alpha=0\text{ m}^{-1}$	$-4,87 \times 10^{-4}$	$-6,04 \times 10^{-5}$	$3,13 \times 10^{-3}$	$2,25 \times 10^{-3}$
Sous vide et dispositif anti-vibrations Miroir $\alpha=0\text{ m}^{-1}$	$-4,11 \times 10^{-5}$	$-6,12 \times 10^{-5}$	$9,40 \times 10^{-4}$	$3,53 \times 10^{-4}$
Sous air Miroir $\alpha=0,083\text{ m}^{-1}$	$-7,39 \times 10^{-2}$	$-8,38 \times 10^{-2}$	$3,55 \times 10^{-3}$	$8,72 \times 10^{-4}$
Sous vide Miroir $\alpha=0,083\text{ m}^{-1}$	$-7,43 \times 10^{-2}$	$-8,42 \times 10^{-2}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$1,15 \times 10^{-3}$

Tableau 2.1. Comparaison des valeurs de courbures et des écarts types lors de mesures réalisées sous air (sans pompe) et sous vide (pompe à vide en marche).

Afin d'éviter les vibrations externes (vibrations du bâtiment), le dispositif de mesure de courbure est positionné sur une table en marbre munie de coussins d'air. Un flexible anti-vibration (flexible soudé plus souple que celui reliant la pompe au four) est placé entre la pompe à vide et le four afin d'absorber les vibrations dues à la pompe (*cf. Figure 2.3*). De plus, la pompe à vide est placée sur un tapis qui absorbe les vibrations. L'ensemble de ces modifications a permis d'obtenir des mesures de courbures et des écarts types similaires aux mesures réalisées sans pompe en marche.

Les mesures réalisées au laboratoire, mais aussi sur la ligne DiffAbs sont des mesures *in-situ* sous vide à des températures inférieures à 250 °C. Pour de telles températures, aucun phénomène thermique n'est susceptible de modifier le chemin optique du laser et ainsi modifier la courbure. De plus, pour éviter les erreurs dues au traitement d'image, les mesures sont moyennées sur N points de mesures. Le bruit est ainsi réduit d'un facteur \sqrt{N} [Chason_2004].

3. Diffraction de Rayons X (DRX)

- Principe de la diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X est une technique permettant d'identifier les phases cristallines présentes dans le matériau mais aussi de déterminer l'orientation, la taille et la déformation des cristaux.

Lorsqu'un faisceau de rayons X quasi-monochromatique de longueur d'onde λ irradie un cristal, il peut être diffracté par différentes familles de plans réticulaires dans une direction donnée. Les rayons diffractés interfèrent entre eux. Si ces rayons sont en phase, c'est-à-dire que la différence de chemin optique est proportionnelle à la longueur d'onde λ , il y a interférence constructive et la loi de Bragg est satisfaite (*cf.* Figure 2.5) :

$$\lambda = 2d \sin \theta \text{ (Équation 2.5)}$$

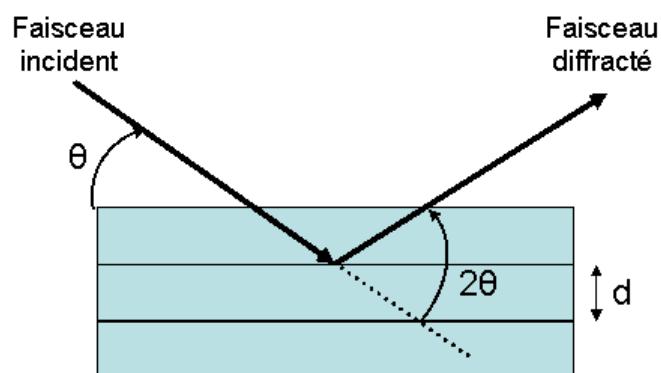


Figure 2.5. Représentation de la loi de Bragg d'une interférence constructive dans un matériau cristallin.

La relation de Bragg est la condition pour qu'il y ait une intensité diffractée non-nulle selon une direction formant un angle de Bragg 2θ par rapport au faisceau incident et permet de déterminer la distance interréticulaire d du matériau pour la famille de plans correspondante. La mesure conjointe des distances interréticulaires de plusieurs familles de plans indépendantes peut permettre de déduire la structure cristallographique du matériau et d'identifier la phase diffractante.

- Identification des phases

Les positions des pics de Bragg correspondant à chaque famille de plans réticulaires des différentes phases sont référencées dans la base de données JCPDS². Les phases présentes dans le matériau sont donc identifiées en comparant les positions des pics de Bragg du diffractogramme et la base de données JCPDS.

- Mesure des déformations

Si la maille cristalline est déformée, alors la distance interréticulaire d est modifiée et la position du pic de Bragg est décalée (*cf.* Figure 2.6).

La déformation ε est exprimée dans la direction normale [uvw] au plan (hkl) considéré à l'aide de la relation:

$$\varepsilon = \frac{d_{\text{exp}} - d_{\text{théorique}}}{d_{\text{théorique}}} \quad (\text{Équation 2.6})$$

où d_{exp} est la distance interréticulaire obtenue expérimentalement et $d_{\text{théorique}}$ est la distance interréticulaire théorique (*i.e.* du matériau massif libre de contraintes).

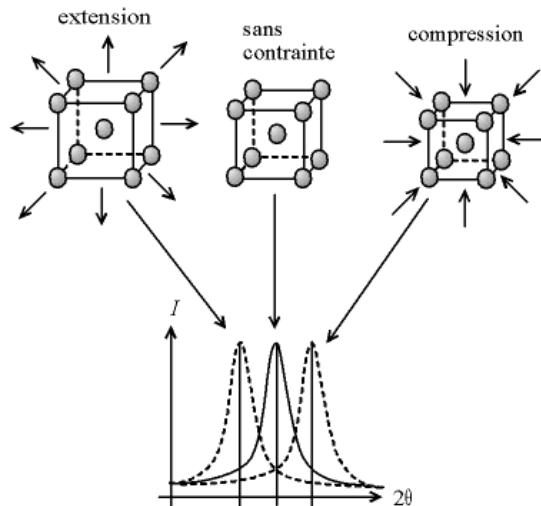


Figure 2.6. Variation de la position du pic de Bragg d'un matériau contraint.

² Joint Committee on Powder Diffraction Standards

- Mesure de la taille des cristaux

L'intensité intégrée du pic de Bragg est proportionnelle au volume de la phase. La taille des cristaux est inversement proportionnelle à la largeur à mi-hauteur H du pic de Bragg et est définie par la loi de Scherrer [Patterson_1939]:

$$h = \frac{0.89\lambda}{H \cos(\theta)} \quad (\text{Équation 2.7})$$

Néanmoins, si le matériau est soumis à une contrainte fluctuant localement, les déformations sont décrites par une distribution de largeur non nulle et la largeur du pic de Bragg augmente. La largeur du pic de diffraction dépend alors à la fois de la taille et de la distribution de déformations et de composition.

- Mesure de réflectivité

La réflectivité des rayons X permet de déterminer l'épaisseur, la densité et la rugosité des couches minces déposées sur un substrat dans la gamme des épaisseurs de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres.

Quel que soit le milieu où ils se propagent, les rayons X ont une vitesse extrêmement voisine de celle de la lumière dans le vide : ils ne subissent donc pratiquement aucune déviation due à la réfraction. Pour rendre compte de l'interaction photon-matière, la théorie électromagnétique introduit un paramètre macroscopique : l'indice de réfraction. L'indice de réfraction complexe n dépend essentiellement de la densité atomique moyenne ρ , du facteur de diffusion atomique moyen f du matériau et de la longueur d'onde utilisée [Waren_1968]. En considérant le rayon classique de l'électron r_e , le vecteur d'onde incident $k_0 = 2\pi/\lambda$ et le facteur de diffusion atomique complexe $f = f_0 + f' + i f''$, l'indice de réfraction s'écrit :

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (\text{Équation 2.8})$$

avec δ le décrément à l'unité de l'indice de réfraction et β le coefficient d'extinction tels que :

$$\delta = \rho(f_0 + f') r_e \frac{\lambda^2}{2\pi} \quad (\text{Équation 2.9})$$

$$\beta = \rho f'' r_e \frac{\lambda^2}{2\pi} \quad (\text{Équation 2.10})$$

Aux petits angles et loin des seuils d'absorption, $(f_0 + f')$ est peu différent du nombre atomique Z de l'élément considéré, et β est directement dépendant de son coefficient d'absorption linéaire μ :

$$\beta = \frac{\mu\lambda}{4\pi}$$

Lorsqu'une onde plane, se propageant dans l'air d'indice $n=1$, rencontre la surface d'un milieu d'indice $n < 1$, il se produit le phénomène de réflexion totale, à condition que l'incidence soit suffisamment rasante. L'angle de réflexion totale limite θ_c par rapport à la surface se déduit des lois de Descartes :

$$\theta_c \cong \sqrt{2(\delta^2 + \beta^2)^{1/2}} \approx \sqrt{2\delta} \quad (\text{Équation 2.11})$$

en négligeant la partie imaginaire de l'indice de réfraction optique ($\beta \ll \delta$).

Les interférences entre les rayons X réfléchis par les deux faces d'une couche donnent lieu à des modulations d'intensité. La façon dont les ondes sont réfléchies ou transmises dépend de la nature de l'interface et de l'épaisseur de la couche. Pour un faisceau incident de longueur d'onde λ connue, on peut ainsi déterminer l'épaisseur e de la couche à partir de la période angulaire $\Delta\theta$ des oscillations par :

$$\Delta\theta \cong \frac{\lambda}{2e} \quad (\text{Équation 2.12})$$

Les rugosités de surface et d'interface se traduisent respectivement par une décroissance exponentielle de l'intensité moyenne et une atténuation de l'amplitude des oscillations. Il est donc possible de déterminer ces grandeurs à partir de l'analyse de l'intensité des franges d'interférences observées. Une détermination plus précise de ces grandeurs nécessite la modélisation/simulation de la courbe de réflectivité.

• Détermination de la texture

La texture décrit la distribution statistique d'orientation des grains. La figure de pôles est une projection stéréographique qui permet d'obtenir la distribution d'orientations d'une famille de plans d'un matériau polycristallin. Elle peut être décrite de la façon suivante : soit une sphère entourant un cristal, le point P est l'intersection de la normale à un plan (hkl) du cristal avec la sphère. Ce point, appelé pôle est repéré par les angles Ψ et φ . Le point Q est la projection du point P sur le plan équatorial, appelé projection stéréographique (cf. Figure 2.7).

Il existe quatre types principaux de texture (cf. Figure 2.8) pour un film mince :

- la texture aléatoire : les grains sont orientés aléatoirement dans toutes les directions. On obtient alors une figure de pôles avec une intensité uniforme.

- l'épitaxie : l'ensemble des grains ont la même orientation. Il existe une relation d'orientation entre les grains de la phase et ceux du substrat. La figure de pôles est formée de taches définies à des positions données [Bulle-Lieuwma_1992].
- la texture de fibre : une famille de plans des grains de la phase est parallèle à la surface du substrat et possède un axe de rotation autour de la normale à ces plans. La figure de pôles est formée par des anneaux concentriques [Harper_1997].
- l'axiotaxie : les plans de la phase et du substrat ayant un paramètre de maille comparable s'alignent. De plus, les plans de la phase présentent un axe de rotation suivant la normale à ces plans. La figure de pôles est formée d'anneaux autour des pôles qui s'alignent à l'interface [Detavernier_2003].

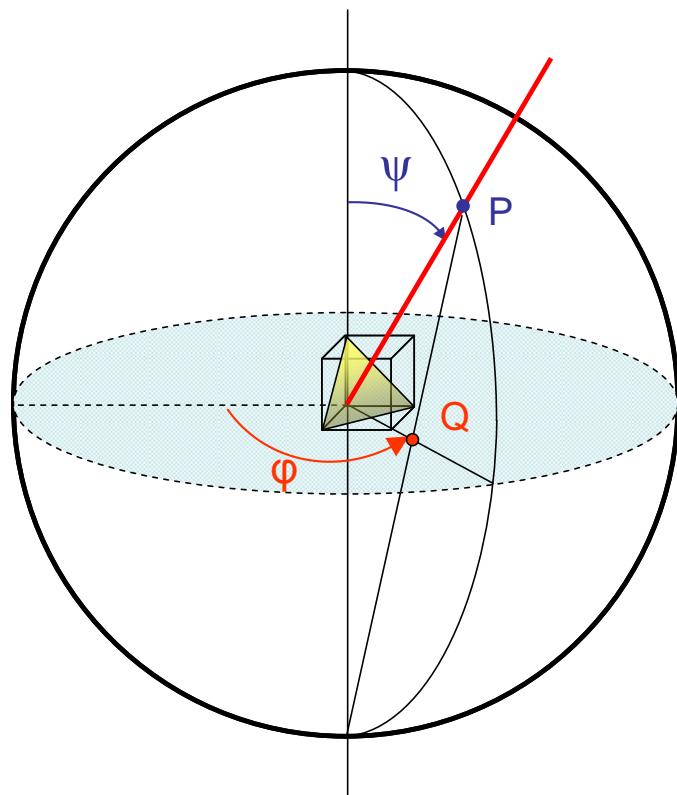


Figure 2.7. Projection stéréographique d'un plan (hkl).

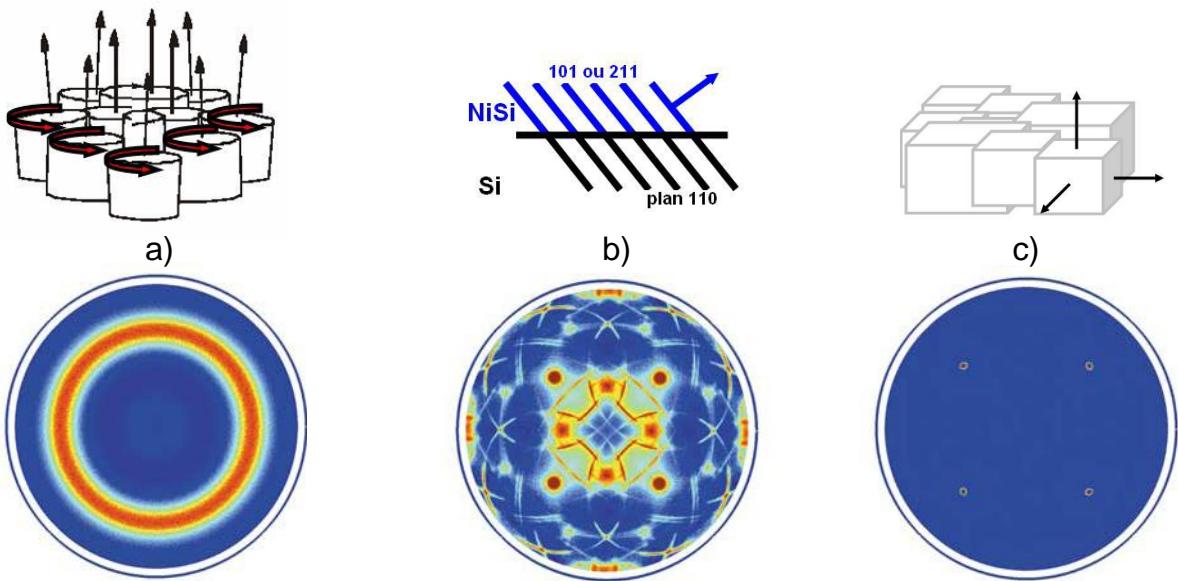


Figure 2.8. Les différents types de texture et leurs figures de pôles correspondantes: texture de fibre (a), axiotaxie (b) et épitaxie (c) [Detavernier_2003].

4. Dispositifs expérimentaux de DRX

- Mesures de DRX réalisées au laboratoire

Au laboratoire, les mesures de DRX ont été réalisées avec un diffractomètre 4 cercles Panalytical X'Pert Pro (*cf.* Figure 2.9) dans la géométrie $0-2\theta$ (*cf.* Figure 2.5) composé d'un tube avec une anode en cuivre ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$), d'un système de fentes croisées qui permet de contrôler la taille de la zone irradiée de l'échantillon, d'optiques polycapillaires et d'un monochromateur post-échantillon en graphite qui permet de sélectionner une gamme de longueur d'ondes et de fentes longues. L'optique polycapillaire permet d'obtenir un faisceau parallèle et de recueillir un maximum de signal. Les fentes longues permettent de collimater le faisceau diffracté.

Pour les mesures de réflectivité, les optiques utilisées sont l'analyseur et les fentes. L'analyseur recueille les faisceaux diffractés par l'échantillon sur une grande gamme angulaire.



Figure 2.9. Photographie du diffractomètre X'Pert Pro, avec de droite à gauche : le tube, le système de fentes croisées, le porte échantillon et les optiques polycapillaires.

Le goniomètre est composé des cercles ω (angle entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon) et 2θ (angle entre le faisceau incident et le détecteur) et d'une platine sur laquelle est collé l'échantillon. La platine peut effectuer 2 types de rotation : une rotation φ autour de la normale à la surface de l'échantillon et une rotation Ψ dans le plan de l'échantillon (*cf.* Figure 2.10).

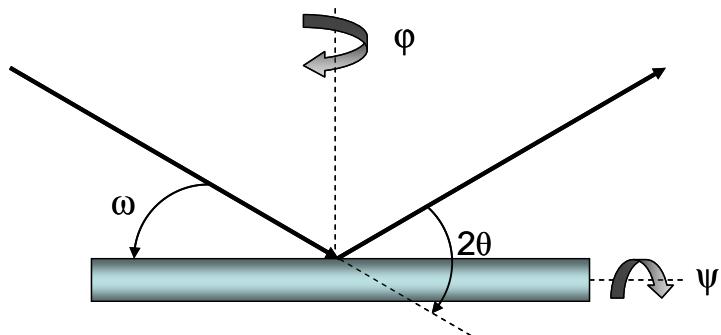


Figure 2.10. Représentation des angles ω , 2θ , φ et ψ .

- Mesures de DRX réalisées en synchrotron

Des mesures de diffraction ont aussi été réalisées aux synchrotrons SOLEIL sur la ligne de lumière DiffAbs (systèmes Pd-Si et Ni-Si) et ESRF sur la ligne D2AM (système Ni-Si) avec une énergie des RX de 8 keV ($\lambda=1,549$ Å).

La ligne DiffAbs est équipée d'un diffractomètre Newport 6 cercles; quatre cercles sont dédiés à la rotation de l'échantillon et deux autres au positionnement du détecteur. Le détecteur utilisé est un détecteur bidimensionnel à pixels hybrides (XPAD [Medjoubi_2010]). Il est basé sur le comptage de photons garantissant une élimination quasi-totale du bruit et une grande dynamique de comptage. Il est composé de 8 barrettes ou modules horizontaux, qui sont chacun constitués de 7 plaques (ou *chips*) verticaux. Chaque pixel a une taille de 100 μm x 100 μm , excepté les pixels de bords qui ont une taille 2,5 fois plus importante dans la direction horizontale. Chaque barrette se caractérise par 120 pixels alignés verticalement et chaque plaque est constituée de 82 pixels alignés horizontalement. Une correction géométrique doit tout d'abord être réalisée pour corriger l'espacement entre les modules et les *chips* et prendre en compte l'existence de pixels doubles. La figure 2.11 montre une image brute collectée par le XPAD autour du pic **111Pd** et la même image après correction géométrique. La première barrette avec quelques *chips* défectueuses a été supprimée. Les pixels doubles entre les *chips* ont été éliminés. Aucun signal n'est collecté entre les barrettes. Le détecteur permet de visualiser en deux dimensions l'intensité diffractée qu'elle soit sous la forme de pics (de Bragg) ou d'anneaux de Debye et d'en déterminer la position, la distribution angulaire, etc.

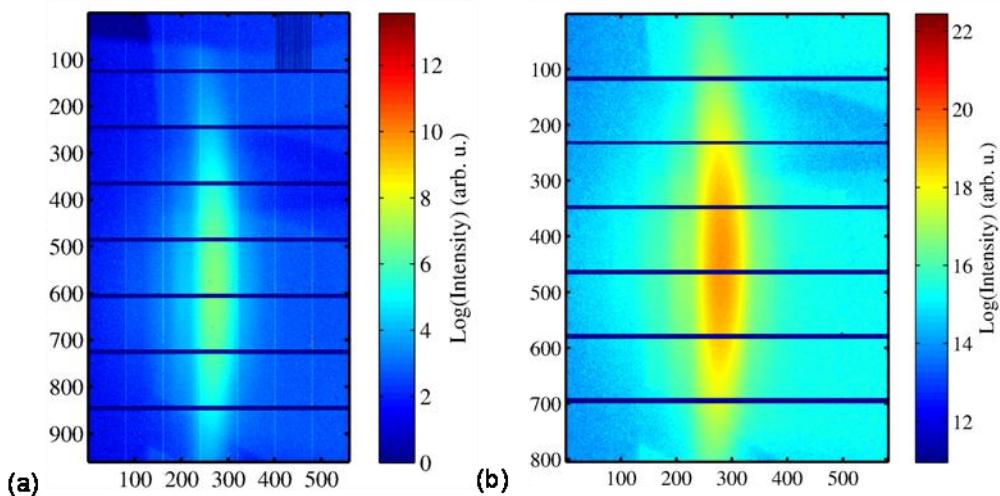


Figure 2.11. (a) Image brute collectée par le XPAD autour du pic **002Pd2Si/Si(111)** (à 8 keV). (b) Image après correction géométrique.

La distance échantillon-XPAD a été choisie de manière à avoir une gamme angulaire de 8° en 2θ et de 10° en Ψ (cf. Figure 2.12). Pour déterminer la position en 2θ des pics, le signal mesuré par le XPAD a été intégré orthoradialement de sorte à obtenir un diffractogramme en fonction de l'angle de Bragg 2θ (cf. Figure 2.13). Chaque anneau correspond à un paramètre de maille d_{hkl} et donc à une valeur de 2θ . Les pics obtenus ont ensuite été ajustés par une fonction de type pseudo-voigt (PV) asymétrique qui est la somme d'une gaussienne (G) et d'une lorentzienne (L) centrées sur la même position θ_0 et possédant une largeur différente (ω_1 et ω_2) de part et d'autre de la position centrale :

si $\theta \leq \theta_0$:

$$L(\theta) = \frac{1}{1 + 4/\omega_1^2 \times (\theta - \theta_0)^2} \text{ et } G(\theta) = \exp(-4 \cdot \log(2)/\omega_1^2 \times (\theta - \theta_0)^2)$$

$$PV(\theta) = C + A_0 \times [\eta \cdot L(\theta) + (1 - \eta) \cdot G(\theta)]$$

si $\theta > \theta_0$:

$$L(\theta) = \frac{1}{1 + 4/\omega_2^2 \times (\theta - \theta_0)^2} \text{ et } G(\theta) = \exp(-4 \cdot \log(2)/\omega_2^2 \times (\theta - \theta_0)^2)$$

$$PV(\theta) = C + A_0 \times [\eta \cdot L(\theta) + (1 - \eta) \cdot G(\theta)]$$

où C , A_0 et η sont des constantes.

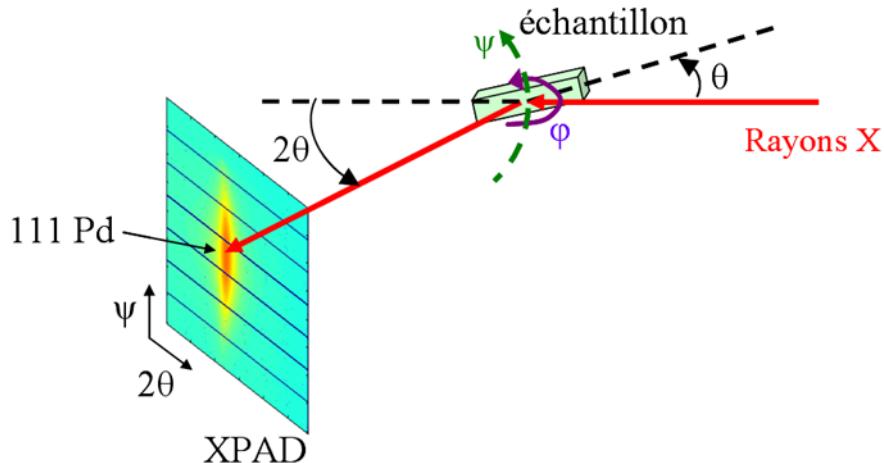


Figure 2.12. Configuration géométrique de l'échantillon et du détecteur XPAD.

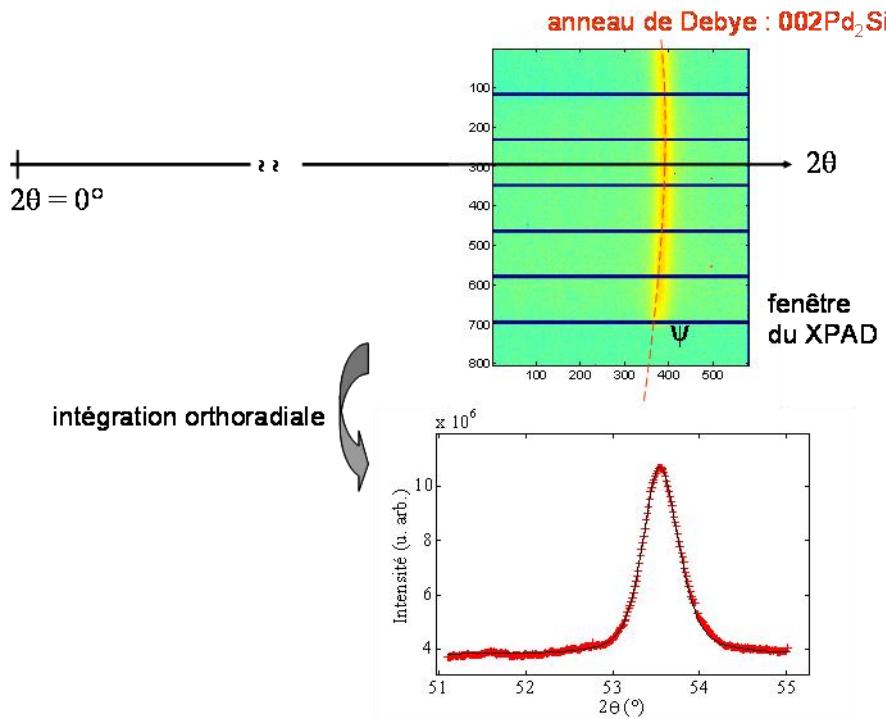


Figure 2.13. Schéma de principe de l'intégration orthoradiale utilisée sur les images acquises par le XPAD. Les courbes rouge et noire correspondent aux points expérimentaux et à l'ajustement par une fonction pseudo-voigt, respectivement.

- Fours et mesures *in-situ*

Le four Anton Paar DHS900 (*cf.* Figure 2.14a) a été utilisé durant les mesures *in-situ* sur la ligne Diffabs. Il est composé d'un élément chauffant en Inconel (alliage métallique) sur lequel l'échantillon est maintenu et d'un dôme en polymère (PEEK). Le recuit de l'échantillon est réalisé sous une atmosphère d'argon. En effet, le palladium ne réagit pas avec l'oxygène à température ambiante, mais à 800 °C [Rey_1978]; l'oxydation de l'échantillon a donc été évitée par la réalisation des recuits sous atmosphère d'argon.

Le four Anton Paar DHS1100 est quant-à-lui utilisé au laboratoire. L'élément chauffant est en nitride d'aluminium et le dôme est en graphite. Ce four permet de recuire un échantillon jusqu'à 1100 °C. Ces deux fours ont été calibrés en température en suivant l'évolution du pic de Bragg du matériau MgO dont le coefficient de dilatation est parfaitement connu. Pour ces deux fours, et une température réelle de l'échantillon à 200 °C, il faut appliquer une température de consigne de 215 °C au thermocouple.

Durant les mesures couplées de courbure et de DRX, un four muni d'un hublot transparent et de fenêtres en Kapton a été utilisé afin de bénéficier d'une fenêtre transparente à la fois au laser et aux rayons X (cf. Figure 2.14b). L'échantillon a été recuit grâce à deux résistances chauffantes de part et d'autre de l'échantillon, sous un vide de 10^{-6} Torr. Ce four a été calibré par M. Gailhanou [Gailhanou_2000], pour une température de consigne de 210 °C, la température réelle de l'échantillon est de 200 °C.

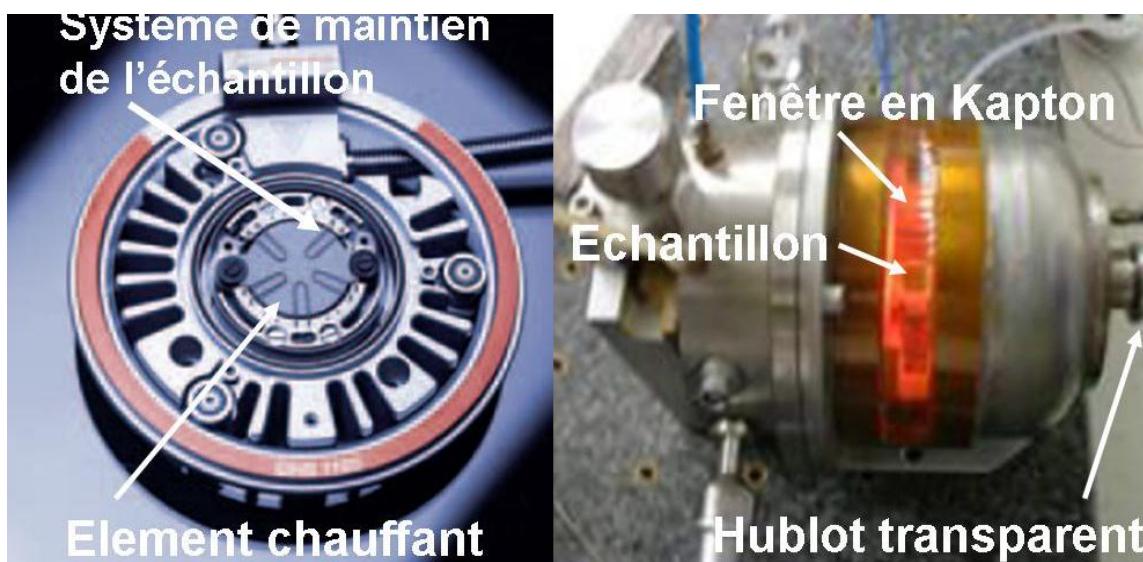


Figure 2.14. Fours utilisés sur la ligne DiffAbs: DHS900 (à gauche) et le four utilisé durant l'expérience couplée de DRX et de mesure de courbure de substrat (à droite).

- Expérience couplée de DRX et de mesure de courbure du substrat

L'expérience *in-situ* couplée de DRX et de mesure de courbure de substrat a été réalisée sur la ligne DiffAbs au synchrotron SOLEIL avec le four présenté sur la figure 2.15.

L'échantillon est maintenu sur un porte échantillon en cuivre conçu de manière à ce que l'échantillon puisse se courber librement suivant au moins une direction (cf. Figure 2.15). Le cuivre est un matériau qui possède une grande conductivité thermique. Dans le cas d'un échantillon maintenu à une de ses extrémités, les mesures sont réalisées dans une zone éloignée d'au moins deux fois la largeur de collage de l'échantillon [Dahmen_2000].

Le faisceau laser du boîtier de courbure devant être perpendiculaire à la surface de l'échantillon, le boîtier de mesure de courbure, posé sur le cercle μ (cercle solidaire de l'échantillon), nous oblige à avoir un échantillon en configuration verticale (cf. Figure 2.15).

L'ordinateur pilotant les mesures de courbure a été synchronisé avec les mesures de DRX afin d'avoir la même base de temps.

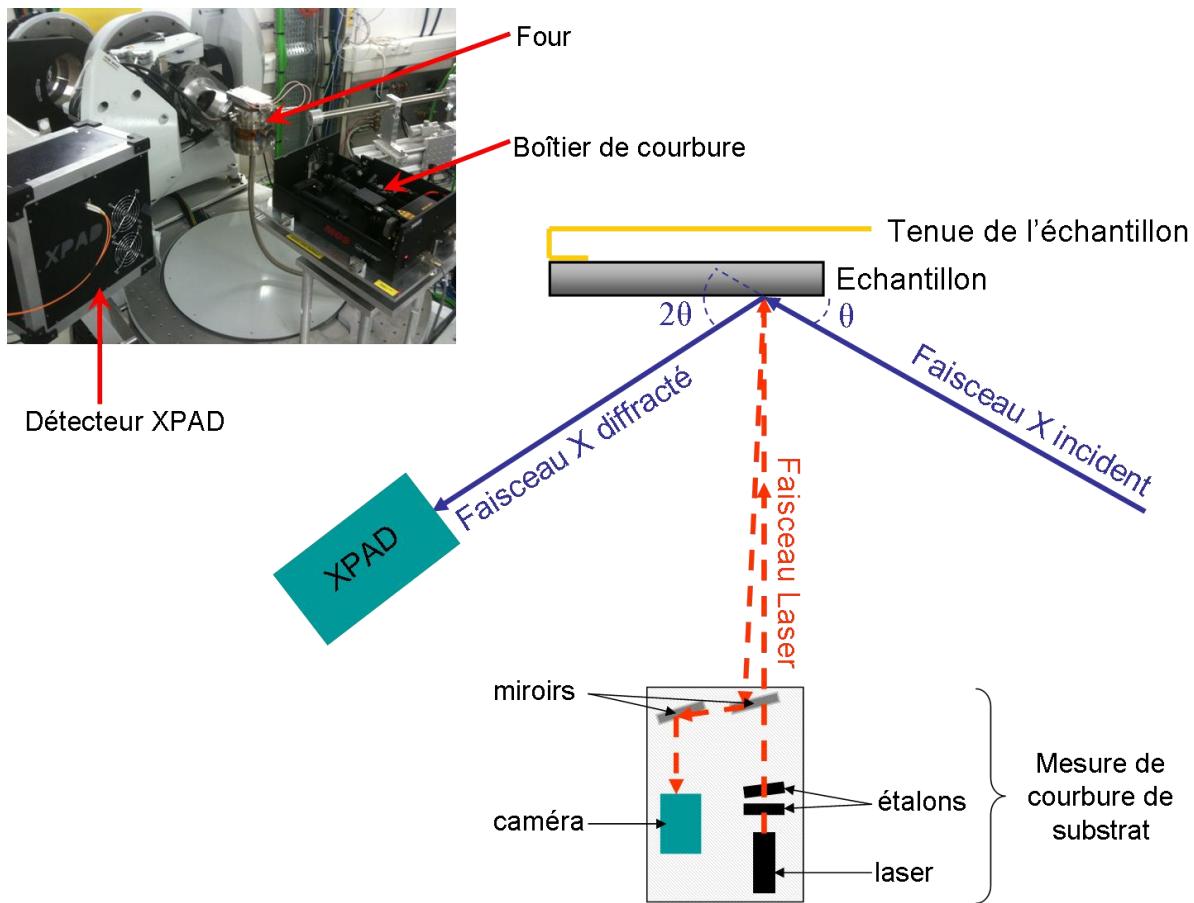


Figure 2.15. Schéma représentant l'expérience couplée de DRX et de mesure de courbure de substrat réalisée sur la ligne DiffAbs.

- Comparaison mesures en laboratoire et en synchrotron

La configuration des mesures au laboratoire permet d'obtenir une grande précision de mesure des déformations. Les optiques utilisées permettent de s'affranchir des effets de dilatation du porte-échantillon.

Le rayonnement synchrotron offre une intensité du faisceau X plus intense qu'au laboratoire et permet d'obtenir simultanément la déformation et la texture de la phase analysée. Néanmoins, l'absence de fentes aval rend les mesures de déformations plus sensibles à la dilatation du porte-échantillon. Pour une température de 200 °C, l'erreur estimée sur la distance interréticulaire est de $1,9 \times 10^{-4}$ Å.

5. Microscopie Electronique en Transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) est un outil complémentaire à la DRX et à la mesure de courbure et permet de contribuer à la compréhension de la réaction à l'état solide entre un film métallique et un substrat de silicium par les informations structurales locales auxquelles elle donne accès. Elle permet notamment de déterminer la morphologie des grains (en coupe transverse et en vue plane) mais aussi d'observer les possibles relations d'orientation locales entre le siliciure formé et le substrat et de révéler la présence d'éventuelles dislocations.

- Préparation des échantillons

Afin de réaliser des vues en coupe transverse, les échantillons pour la microscopie sont préparés sous forme de sandwich. Pour cela, les échantillons sont découpés avec une scie à fil afin d'obtenir des morceaux de dimensions voisines de $2 \times 1 \text{ mm}^2$. Puis, deux morceaux identiques sont collés face à face, côté film métallique. Les substrats de silicium étant minces ($\sim 200 \text{ } \mu\text{m}$), deux autres morceaux de substrats de Si d'épaisseur plus importantes ($\sim 700 \text{ } \mu\text{m}$) sont collés de part et d'autre. Les échantillons sont collés à l'aide d'une résine M-Bond 610 qui est fluide à température ambiante et qui cristallise en 24 heures à température ambiante ou en 1 heure à 150 °C.

Une fois la résine cristallisée, le sandwich est aminci de moitié à l'aide d'une polisseuse mécanique ($\sim 1 \text{ mm}$), cette étape permet aussi de rendre les faces du sandwich parallèles. Le sandwich est à nouveau aminci par polissage à l'aide d'un Tripod®, en utilisant des disques de polissage en diamant de granularité décroissante de $30 \text{ } \mu\text{m}$ jusqu'à $0,5 \text{ } \mu\text{m}$, jusqu'à obtenir une épaisseur comprise entre $15 \text{ } \mu\text{m}$ et $20 \text{ } \mu\text{m}$. Le polissage par Tripod® permet de contrôler l'épaisseur mais aussi de limiter la présence de rayures profondes sur les faces du sandwich. L'épaisseur du sandwich est mesurée grâce à un microscope optique inversé.

Durant les diverses étapes, le sandwich est collé sur les supports d'échantillons avec une résine qui se fluidifie à 50 °C. Certains échantillons nécessitent une préparation excluant tout élévation, même faible, de température ; les sandwichs sont alors collés sur les supports d'échantillons avec une colle Quick Bond (colle à base de cyanoacrylate) qui cristallise à température ambiante et peut être dissoute dans l'acétone.

Le sandwich est ensuite collé sur une grille de microscopie présentant une ouverture ovale de dimension $200 \times 1500 \text{ } \mu\text{m}^2$ avec de la colle M-Bond 610. Lorsque la colle est cristallisée,

l'échantillon est ré-aminci par bombardement ionique à l'aide d'un dispositif Gatan Precision Ion Polishing System (PIPS) Mod. 691, avec une énergie décroissance de 5 keV jusqu'à 0,5 keV et une incidence rasante de 4°. Le bombardement ionique permet d'obtenir une zone d'observation transparente aux électrons.

Pour la préparation des échantillons en vue plane, l'échantillon subit une attaque chimique coté substrat de manière à pouvoir observer le film d'intérêt et conserver dans certaines zones une très fine couche de Si. Un morceau d'échantillon est découpé à la scie à fil afin d'avoir un échantillon de dimension 2×2 mm². L'échantillon est alors collé sur une feuille de Mica, le film à observer contre la feuille de manière à exposer le substrat à l'attaque chimique. La feuille de Mica est ensuite recouverte de résine protectrice, à l'exception d'une petite zone sur le substrat. L'ensemble est plongé dans une solution (HF)_{0,1}/(HNO₃)_{0,9} jusqu'à la dissolution d'une petite partie de l'échantillon. Les zones situées autour de cette région sont extrêmement minces et observables par MET.

- Microscopes utilisés

Les observations en vue plane ont été réalisées avec un microscope FEI Tecnai G2, avec une tension d'accélération de 200 kV, équipé d'une caméra Gatan 1k×1k. Les clichés de diffraction en aire sélectionnée (SAED) ont été enregistrés sur des films Kodak SO-163 puis numérisés.

Les observations en vue transverse à grossissement modéré et à haute résolution ont été réalisées à l'aide du microscope JEOL 2010F opérant à une tension d'accélération de 197 kV et équipé d'une caméra 2k×2k et du microscope FEI Titan 80-300 corrigé des aberrations géométriques, fonctionnant à une tension d'accélération de 300 kV et équipé d'une caméra Gatan 2k×2k.

Résumé du chapitre :

La diffraction de rayons X, la mesure de courbure ainsi que le MET sont des techniques complémentaires afin d'identifier les phases formées. De plus, les mesures de diffraction X et de mesure de courbure de substrat permettent de suivre *in-situ* l'évolution de la réaction métal-silicium et l'évolution de la déformation et des contraintes lors de la croissance des phases. L'analyse des échantillons par MET permet de connaître la morphologie de la phase formée et déterminer sa relation d'orientation.

Bibliographie

- [Brantley_1973] W.A. Brantley, “Calculated elastic constants for stress problems associated with semiconductor devices “, *Journal of Applied Physics*, **44** (1973) p534.
- [Bulle-Lieuwma_1992] C. W. T. Bulle-Lieuwma, , A. H Van Ommen, J. Hornstra, .N. A. M. Aussems, “Observation and analysis of epitaxial growth of CoSi2 on (100) Si”, *Journal of Applied Physics*, **71** (1992), p2211.
- [Dahmen_2000] K. Dahmen, S. Lehwald, H. Ibach, “Bending of cristalline plate under the influence of surface stress-a finite element analisis”, *Surface Science*, **446** (2000), p161.
- [Degand_1997] G. Degand, P. Müller , R. Kern, “ Measurement of surface stress: description of a interferometric method”, *Surface Review & Letters*, **4** (1997), p1047.
- [Detavernier_2003] C. Detavernier, A.S. Ozcan, J. Jordan-Sweet, E.A. Stach, J. Tersoff, F.M. Ross, C. Lavoie, “An off-normal fibre-like texture in thin films on single-crystal substrates”, *Nature*, **426** (2003), p641.
- [Flinn_1987] P.A. Flinn, D.S Gardner, W.D. Nix, “Measurement and Interpretation of stress in aluminum-based metallization as a function of thermal history, *IEEE Transactions on Electron Devices*, ED-34 (1987), p689.
- [Floro_1996] J. A. Floro, E. Chason, “Measuring Ge segregation by real-time stress monitoring during $Si_{1-x}Ge_x$ molecular beam epitaxy”, *Applied Physics Letters*, **69** (1996), p3830.
- [Floro_1997] J. A. Floro, E. Chason, S. R. Lee, R. D. Twesten, R. Q. Hwang and L. B. Freund, “Real-Time Stress Evolution During $Si_{1-x}Ge_x$ Heteroepitaxy: Dislocations, Islanding, and Segregation ”, *Journal of Electronic Materials*, **26** (1997), p969.

- [Ganz_1991] E. Ganz, I. S. Hwang, F. Xiong, S. K. Theiss, J. Golovchenko, “Growth and morphology of Pb on Si(111) “, *Surface Science*, 257 (1991), p259.
- [Gailhanou_2000] M. Gailhanou, M. Ribbens, D. Thiaudière, “Tests du four H10” (2000).
- [Hahn_1994] E. Hahn, E. Kampshoff and K. Kern, “ Surface stress effects in chemical activation“, *Chemical Physics Letters*, 223 (1994), p347.
- [Harper_1997] J. M. E. Harper, K. P. Rodbell, “Microstructure control in semiconductor metallization”, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 15 (1997), p763.
- [Ibach_1997] H. Ibach, “ The role of surface stress in reconstruction, epitaxial growth and stabilization of mesoscopic structures“, *Surface Science Reports*, 29(1997), p195.
- [Labat_1999] S. Labat, P. Gergaud, O. Thomas, B. Gilles, A. Marty, “Segregation and strain relaxation in Au/Ni multilayers: An *in situ* experiment”, *Applied Physics Letters*, 75 (1999), p914.
- [Medjoubi_2010] K. Medjoubi, T. Bucaille, S. Hustache, J-F. Berard, N. Boudet, J-C. Clement, P. Delpierre, B. Dinkespiler, “Detective quantum efficiency, modulation transfer function and energy resolution comparison between CdTe and silicon sensors bump-bonded to XPA3S”, *Journal of Synchrotron Radiation* 17 (2010), p486.
- [Megdiche_2003] M. Megdiche, P. Gergaud, C. Curti, O. Thomas, B. Chenevier, A. Mazuelas, “In-situ study of stress evolution during solid state reaction of Pd with Si(001) using synchrotron radiation”, *Microelectronic Engineering*, 70 (2003), p436.
- [Patterson_1939] A. L. Patterson, “The Scherrer formula for X-ray particle size determination”, *Physics Review*, 56 (1939), p978.

- [Rey_1978] E. Rey, M. R. Kamal, R. B. Miles, B. S. H. Royce, “The conductivity and the stability of palladium oxide”, *Journal of Materials Science*, **13** (1978), p812.
- [Rivero_2005] C. Rivero, P. Gergaud, M. Gailhanou, O. Thomas, B. Froment, H. Jaouen, V. Carron, “Combined synchrotron x-ray diffraction and wafer curvature measurements during Ni–Si reactive film formation”, *Applied Physics Letters*, **87** (2005), p041904.
- [Sander_1995] D. Sander, A. Enders, J. Kirschner, “A simple technique to measure stress in ultrathin films during growth”, *Review of Scientific Instruments*, **66** (1995), p4734.
- [Sander_1996] D. Sander, R. Skomski, C. Schmidhals, A. Enders, J. Kirschner, “Film Stress and Domain Wall Pinning in Sesquilayer Iron Films on W(110)”, *Physical Review Letters*, **77** (1996), p2566.
- [Sander_1999] D. Sander, “The correlation between mechanical stress and magnetic anisotropy in ultrathin films”, *Report on Progress in Physics*, **62** (1999) p809.
- [Segmuller_1980] A. Segmüller, J. Angilelo, S. J. LaPlaca, “Automatic x-ray diffraction measurement of the lattice curvature of substrate wafers for the determination of linear strain patterns”, *Journal of Applied Physics*, **51** (1980), p6224.
- [Stoney_1909] G. G. Stoney, “The tension of metallic films deposited by electrolysis”, *Proceedings of the Royal Society A*, **82** (1909), p172.
- [Warren_1968] Warren B.E. "X-Ray diffraction" Addison-Wesley Publishing Company, 1968.

Chapitre 3: Pd /Si(111) : un système modèle

Ce chapitre porte sur l'étude du système Pd/Si(111) en films minces. L'utilisation d'un substrat Si(111) favorise l'épitaxie de la phase hexagonale Pd₂Si et permet ainsi d'étudier la cinétique de formation et l'évolution de la déformation lors de la formation d'une phase unique épitaxiée - Pd₂Si - par DRX et mesure de courbure de substrat.

Dans ce chapitre, l'état initial des échantillons sera en premier lieu décrit. Puis les résultats issus d'expériences couplées de DRX (rayonnement synchrotron) et de mesures de courbure de substrat au cours d'un recuit, seront présentés. Une étude détaillée (morphologie, texture) du siliciure présent en fin de réaction sera ensuite présentée à la température ambiante. L'ensemble des résultats obtenus sera confronté à la littérature.

1. Les échantillons Pd/Si(111)

Les échantillons étudiés sont des films minces de Pd déposés par pulvérisation cathodique sur un substrat de Si orienté (111). La préparation des échantillons est décrite dans le chapitre 2. Plusieurs épaisseurs de Pd ont été ciblées (100 nm, 50 nm et 25 nm) afin d'étudier l'influence de l'épaisseur de films minces métalliques sur la siliciuration et les contraintes générées.

Afin de vérifier les épaisseurs de films de Pd déposés, des mesures de réflectivité sont réalisées au laboratoire, après dépôt, sur des échantillons d'épaisseurs nominales 50 et 25 nm et sont présentées respectivement dans les figures 3.1 et 3.2 (courbes noires).

Les simulations associées à ces mesures (courbes rouges) sont représentées sur ces mêmes figures et ont été obtenues à partir des paramètres suivants, à l'aide du logiciel développé par le centre pour les optiques de rayons X (CXRO, <http://www.cxro.lbl.gov/>) et à partir des paramètres suivants : une couche de Pd est simulée avec une densité de 11,5 g/cm³ et une rugosité de surface de 1,2 nm ainsi qu'une couche de Pd₂Si à l'interface avec une rugosité interfaciale de 1,0 nm. La nécessité d'introduire dans les simulations une couche initiale de Pd₂Si formée pendant le dépôt au voisinage de la température ambiante est en accord avec la littérature [Buckley_1972].

Les épaisseurs de Pd et de Pd_2Si obtenues par simulation sont respectivement de 48 nm et 5 nm soit une épaisseur initiale de Pd de 51,6 nm (pour une épaisseur nominale de 50 nm et en tenant compte du facteur 1,42 entre l'épaisseur du Pd_2Si et celui du Pd [Levy_1984]), et de 26 nm et 5 nm soit une épaisseur initiale de Pd de 29,57 nm (pour une épaisseur nominale de 25 nm).

Les mesures de réflectivité indiquent donc une épaisseur de Pd déposé proche de la valeur nominale mais aussi la formation dès le dépôt d'une couche de siliciure épaisse de 5 nm pour les deux échantillons.

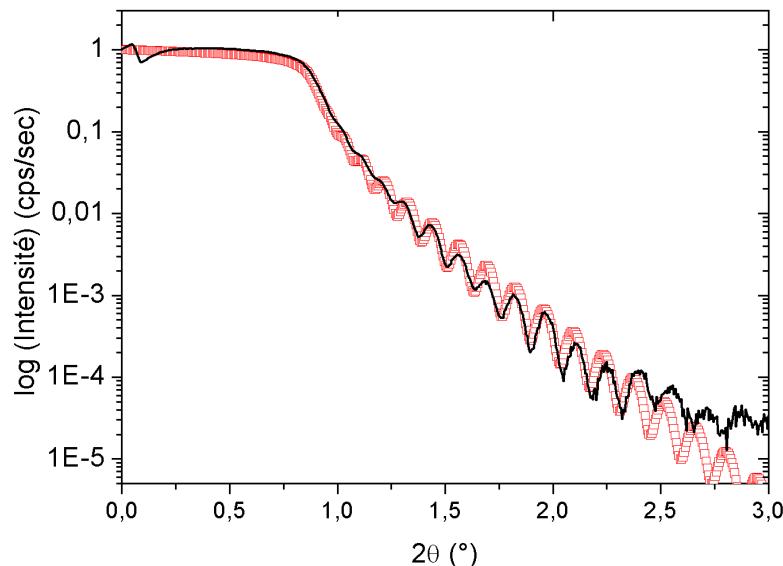


Figure 3.1. Mesure de réflectivité ($E=8$ keV) sur un échantillon de $\text{Pd}/\text{Si}(111)$ (ligne continue) et simulation (carrés rouges) d'une couche de 48 nm de Pd sur un substrat de $\text{Si}(111)$.

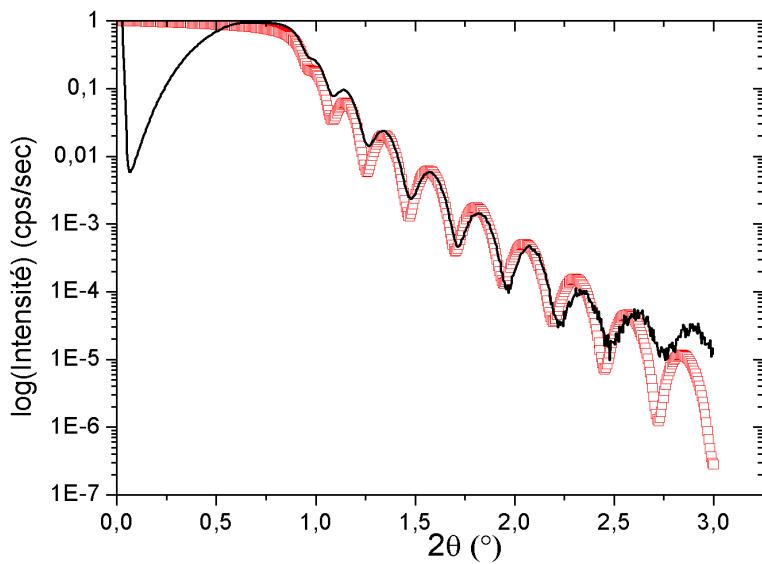


Figure 3.2. Mesure de réflectivité sur un échantillon de Pd/Si(111) (ligne continue) et simulation (carrés rouges) d'une couche de 26 nm de Pd sur un substrat de Si(111).

Des figures de pôles ont été réalisées au laboratoire avec un échantillon Pd(48 nm)/Si(111) après dépôt, pour les pics de Bragg du **220**Pd et **200**Pd (*cf.* Figure 3.3 et Figure 3.4). Elles présentent toutes les deux des taches espacées de 120° en φ , provenant du substrat de Si, ainsi que des anneaux caractéristiques d'une texture de fibre et provenant du Pd. Les anneaux sont mesurés aux angles $\Psi = 35,2^\circ$ et $\Psi = 54,7^\circ$, respectivement pour les figures 3.3 et 3.4. Ces valeurs correspondent à l'angle entre les plans (hkl) Pd considérés pour chaque figure de pôles et la normale à la surface. Cela prouve donc que le film de Pd déposé possède une texture de fibre d'axe $<111>$, en accord avec les résultats de [Chen_1982] et qui est classique pour un film cubique faces centrées.

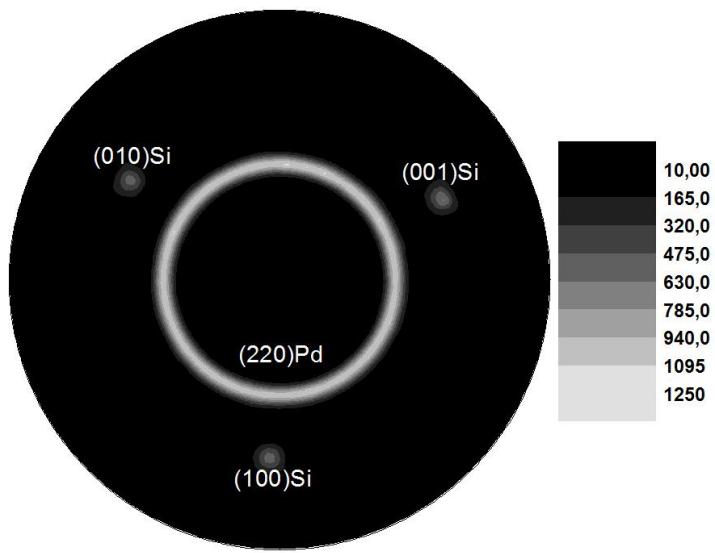


Figure 3.3. Figure de pôles réalisée au laboratoire, avec l'échantillon Pd(48 nm)/Si(111), pour le pic de Bragg 220Pd ($2\theta = 68,09^\circ$).

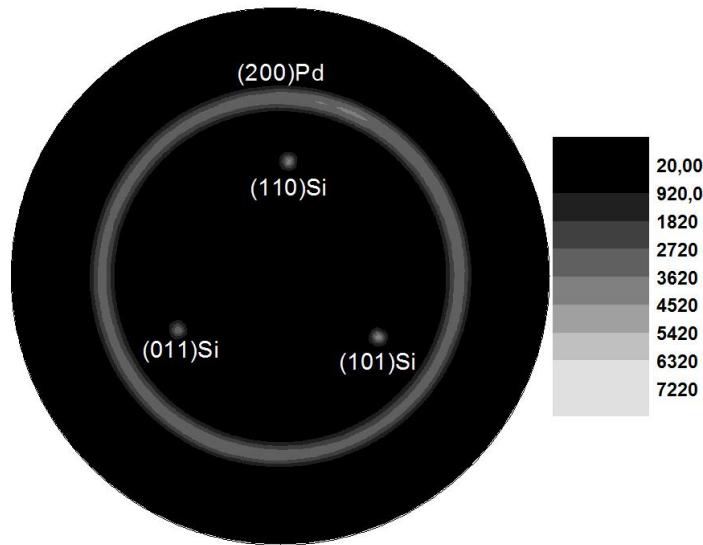


Figure 3.4. Figure de pôles réalisée au laboratoire pour le pic de Bragg 200Pd ($2\theta = 46,66^\circ$), avec l'échantillon Pd(48 nm)/Si(111).

De plus, un spectre $0-2\theta$ (*cf. Figure 3.5*) a été réalisé au laboratoire sur un échantillon Pd(48 nm)/Si(111), après dépôt. Ce spectre met en évidence la présence du pic de Bragg **111Pd** ($2\theta = 40,1^\circ$) en accord avec la texture précédemment décrite mais aussi la présence du siliciure. En effet, le pic de Bragg **002Pd₂Si** est observée à l'angle de Bragg $2\theta = 52,8^\circ$ ($E = 8\text{keV}$).

La présence d'un film mince de Pd_2Si a de même été détectée dans l'échantillon $\text{Pd}(26 \text{ nm})/\text{Si}(111)$, sur la ligne DiffAbs. Ainsi, quelle que soit l'épaisseur de Pd, un film mince de silicide est observé après le dépôt de Pd.

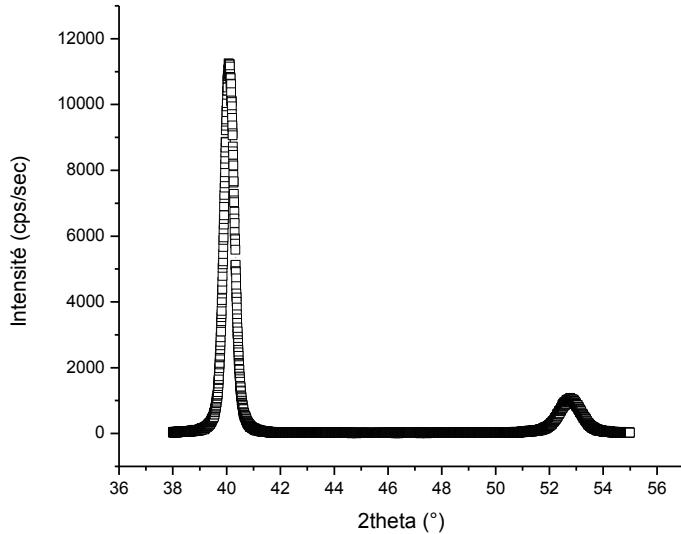


Figure 3.5. Spectre de DRX ($\lambda=1,5406\text{\AA}$) obtenue sur un échantillon de $\text{Pd}(48 \text{ nm})/\text{Si}(111)$ après dépôt. Ce spectre présente le pic de Bragg du 111Pd ($2\theta=40,1^\circ$) ainsi que celui du pic de Bragg du $002\text{Pd}_2\text{Si}$ ($2\theta=52,8^\circ$).

D'après la loi de Scherrer, la taille t des cristallites peut être déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur H du pic de Bragg :

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{H \cdot \cos \theta} \quad (\text{Équation 3.1})$$

où k est un facteur de forme et vaut 0,89.

A partir du pic de Bragg $002\text{Pd}_2\text{Si}$ de la figure 3.5 obtenu pour un dépôt de Pd de 48 nm et de la simulation du pic avec une loi gaussienne, on obtient une épaisseur de film de Pd_2Si valant 8 nm, valeur proche de celle obtenue par réflectivité (5 nm).

L'intensité intégrée I d'un pic de Bragg est proportionnelle au volume de la phase considérée. Le rapport des intensités du Pd et du Pd_2Si est donc proportionnel au rapport des volumes de Pd et de Pd_2Si . Expérimentalement on trouve pour $\text{Pd}(48 \text{ nm})$: $I_{\text{Pd}_2\text{Si}} / I_{\text{Pd}} = 0,19$ et pour $\text{Pd}(26 \text{ nm})$ $I_{\text{Pd}_2\text{Si}} / I_{\text{Pd}} = 0,17$.

Il y a donc un rapport $(0,19*26)/(0,17*48) = 0,6$ entre les épaisseurs de Pd_2Si formées avec 26 nm de Pd et 48 nm de Pd, en bon accord avec $5/8=0,62$.

En conclusion les mesures de réflectivité et de diffraction des rayons X sont en bon accord et indiquent que lors du dépôt de Pd à la température ambiante une partie du Pd (environ 3,6 nm) est allié avec le Si pour former un film initial de Pd_2Si cristallin d'une épaisseur de 5 nm. Ce siliciure a pu se former durant le dépôt du film de Pd. En effet, la technique de dépôt employée (pulvérisation cathodique) entraîne un échauffement du substrat (~ 80 °C). Par ailleurs, la formation d'un film mince de Pd_2Si a été signalée lors de dépôts de Pd réalisés à température ambiante par plusieurs auteurs [Tromp_1983A-B, Coulman_1985, Chen_1995, Robinson_1992].

2. Etude couplée par diffraction des rayons X et mesure de courbure de la réaction Pd/Si(111)

Cette partie décrit les résultats issus des expériences couplées de DRX et de mesure de courbure du substrat sur la ligne de lumière DiffAbs. Le montage expérimental est décrit en détail dans le chapitre 2. En premier lieu, les intensités intégrées des pics symétriques de Bragg **111**Pd et **002** Pd_2Si sont présentées afin de déterminer l'évolution de la réaction au cours du traitement thermique. Puis les évolutions de la déformation suivant la normale à la surface et de la contrainte dans le plan sont déterminées à partir des paramètres interréticulaires obtenus ainsi que de la force appliquée au substrat mesurée. Enfin, des mesures *ex situ* de MET et de DRX sont présentées afin de montrer la morphologie du film formé ainsi que sa texture.

1. Suivi de la réaction

L'intensité intégrée des pics de Bragg étant proportionnelle au volume de la phase présente dans l'échantillon, les intensités intégrées des pics de Bragg symétriques du métal **111**Pd et du siliciure **002** Pd_2Si permettent d'évaluer l'avancement de la réaction lors d'un recuit sous vide (cependant l'intensité n'étant intégrée qu'en 20, la texture cristallographique doit rester constante pour que cette hypothèse soit correcte). L'intensité intégrée a été obtenue en interpolant l'intégrale du pic *via* la méthode des trapèzes.

La température de recuit a été choisie de manière à avoir une cinétique de réaction lente et ainsi suivre simultanément la consommation du Pd et la formation du Pd_2Si . Lors du recuit de l'échantillon Pd(48 nm)/Si(111), la température est en premier lieu élevée jusqu'à 120 °C (*cf.* Figure 3.6b, phase I). En raison de la consommation du métal et de la formation du siliciure,

l'intensité intégrée du pic de Pd décroît alors que celle du siliciure augmente (*cf. Figure 3.6a*). En augmentant la température jusqu'à 200 °C (phase IIa), la décroissance de l'intensité intégrée du Pd s'accélère jusqu'à consommation complète du Pd et l'intensité intégrée du Pd_2Si croît très fortement (phase IIb).

Il convient de souligner que l'intensité intégrée du pic de Bragg du Pd_2Si continue ensuite d'évoluer (phase IIb) alors que le pic de diffraction du métal n'est plus détectable.

Durant cette expérience, en raison d'un problème matériel, la température a été contrôlée manuellement à partir de la puissance fournie au four. La température n'était donc jamais parfaitement stable ce qui explique l'évolution de la température dans les phases I, IIa et IIb qui ne sont donc pas des isothermes parfaites.

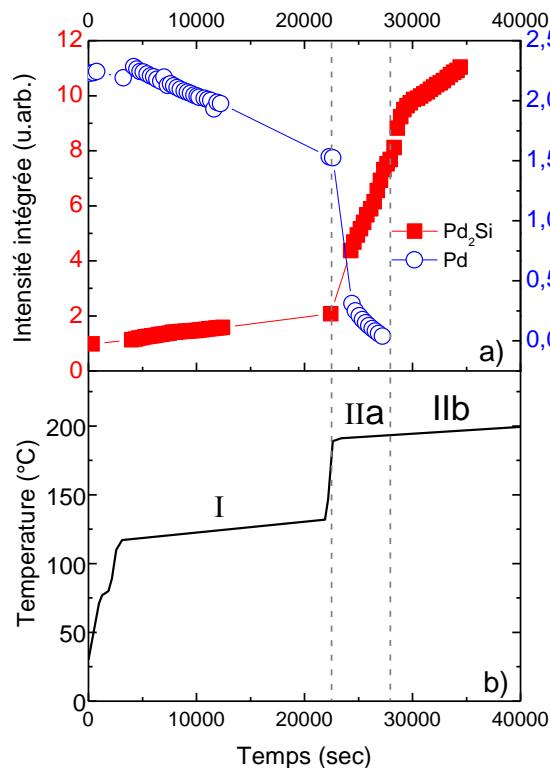


Figure 3.6. Evolution de l'intensité intégrée (a) des pics de Bragg de (111)Pd (cercles bleus) et (002) Pd_2Si (carrés rouges) et de la température (b) en fonction du temps, lors du recuit d'un échantillon de Pd(48 nm)/Si(111).

Il a été vu précédemment que l'évolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) permet d'évaluer l'évolution de l'épaisseur du film (*cf. chapitre 3, section 1*). La figure 3.7 présente l'évolution de FWHM dans la direction $\theta/2\theta$ des pics de Bragg du **002** Pd_2Si et du **111**Pd lors du traitement thermique précédemment cité. On observe que durant la consommation du Pd

(cf. paragraphe précédent), la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg varie faiblement durant la phase I. Durant la phase IIa, alors que l'intensité intégrée du pic décroît fortement, sa largeur à mi-hauteur croît rapidement. Le pic de Bragg du siliciure a un comportement inverse. Lors de la phase I, la largeur du pic de Bragg varie peu. Durant les étapes IIa et IIb, le pic de Bragg du **002Pd₂Si** s'affine alors que l'intensité intégrée augmente fortement pendant la formation du siliciure.

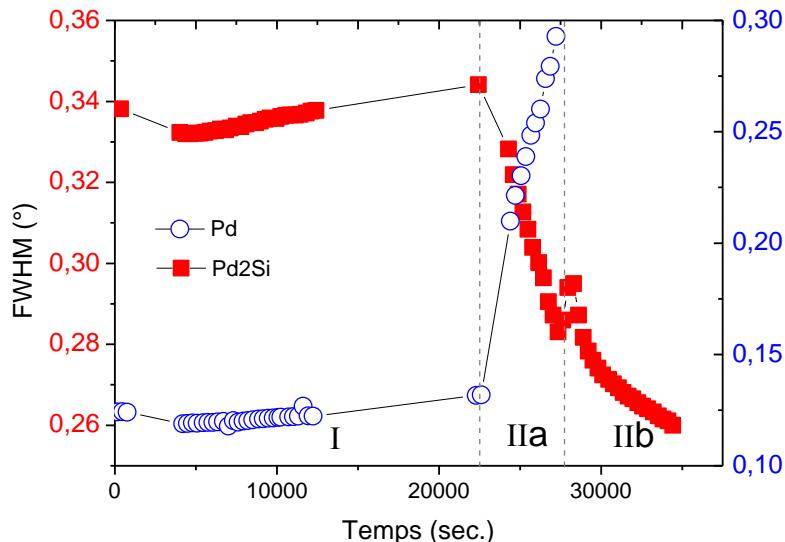


Figure 3.7. Largeur à mi-hauteur dans la direction 2θ des pics de Bragg **002Pd₂Si (carrés rouges et échelle de gauche) et **111Pd** (ronds bleus et échelle de droite) d'un échantillon de Pd(48 nm)/Si(111) recuit in situ sur la ligne DiffAbs.**

Lors d'une seconde campagne d'expériences sur la ligne DiffAbs, l'échantillon Pd(26 nm)/Si(111) a été étudié pendant une expérience de DRX couplée avec la mesure de la courbure du substrat. Les figures 3.8 et 3.9 présentent respectivement l'évolution de l'intensité intégrée (cf. Figure 3.8a), la température de l'échantillon (cf. Figure 3.8b) et la largeur à mi-hauteur des pics **111Pd** et **002Pd₂Si** lors du recuit. La température de l'échantillon est contrôlée avec une bonne précision (± 2 °C) et des mesures isothermes ont pu ainsi être réalisées.

L'échantillon est d'abord chauffé à 150 °C pendant 7 h, avec une montée en température de 30 °C/min. Durant ce recuit isotherme, notamment durant l'étape Ia, l'intensité intégrée du Pd décroît fortement jusqu'à s'annuler et sa largeur à mi hauteur augmente alors que l'intensité intégrée du Pd₂Si croît et sa largeur à mi-hauteur décroît. Le film de Pd a été entièrement consommé lors de cette phase de formation du siliciure.

De manière similaire à l'échantillon Pd(48 nm)/Si(111), malgré la consommation totale du Pd (disparition du pic de diffraction du Pd), l'intensité intégrée du Pd₂Si continue à croître (étape II et III).

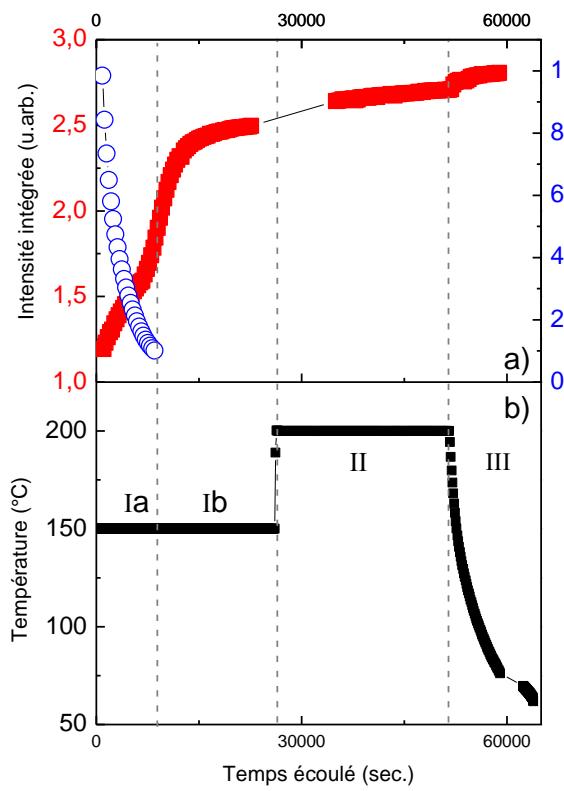


Figure 3.8. Evolution de l'intensité intégrée (a) des pics de Bragg 111Pd (cercles bleus) et 002Pd₂Si (carrés rouges) et de la température (b) en fonction du temps, lors du recuit d'un échantillon de Pd(26 nm)/Si(111) lors d'une seconde campagne d'expériences sur la ligne DiffAbs.

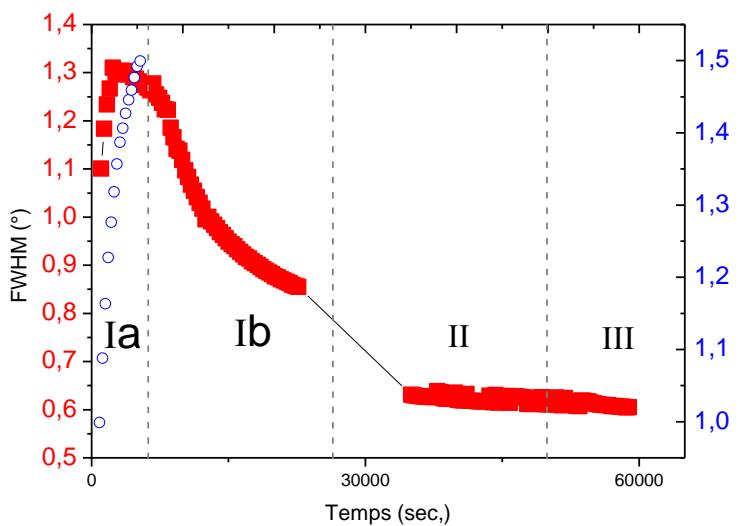


Figure 3.9. Largeur à mi-hauteur dans la direction 2θ des pics de Bragg 002Pd₂Si (carrés rouges et échelle de gauche) et 111Pd (ronds bleus et échelle de droite) d'un échantillon de Pd(26 nm)/Si(111) lors d'une seconde campagne d'expériences sur la ligne DiffAbs.

D'un point de vue quantitatif, l'intensité intégrée peut être reliée à l'épaisseur de silicium formée connaissant l'épaisseur finale [Coulman_1986] :

$$h_{Pd_2Si} = 142 \frac{I_{Pd_2Si}(t)}{I_{Pd_2Si}(\infty)} \quad (\text{Équation 3.2})$$

où $I_{Pd_2Si}(t)$ est l'intensité intégrée du pic de Bragg **002**Pd₂Si à l'instant t et $I_{Pd_2Si}(\infty)$ est l'intensité intégrée après formation complète du Pd₂Si.

L'équation 3.2 et la loi de Scherrer (*cf. chapitre 2, section 3*) permettent de déterminer l'épaisseur du film de Pd₂Si formée à la fin de l'étape I, durant le recuit de l'échantillon Pd(48 nm)/Si(111) sur DiffAbs (*cf. Figure 3.6*). On obtient une valeur de 26,7 nm à partir des mesures de l'intensité intégrée et 20,8 nm à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg **002**Pd₂Si. En considérant une épaisseur de 26,7 nm de Pd₂Si et en tenant compte de l'épaisseur initiale du siliciure, on peut estimer qu'un tiers de la couche de Pd a été consommé à la fin de l'étape I.

Un échantillon Pd(48 nm)/Si(111) a été recuit au laboratoire et l'évolution du carré de l'intensité intégrée (I^2) du pic de Bragg de **002**Pd₂Si a été suivi durant un recuit isotherme à 190 °C en fonction du temps. La variation linéaire de I^2 en fonction du temps indique une croissance parabolique, caractéristique d'une réaction contrôlée par la diffusion. Ceci est en accord avec les résultats de Zingu *et al.* [Zingu_1984] qui ont par ailleurs montré que le Pd est l'élément qui diffuse le plus vite dans Pd₂Si [Wittmer_1983, Robinson_1992].

Lors de l'expérience menée avec l'échantillon Pd(48 nm)/Si(111) sur DiffAbs, durant l'étape I, la température de l'échantillon varie de 2 °C/h, durant 5 heures. Cette variation de température est lente et l'on peut supposer que la température est constante durant cette étape pour étudier la variation de l'intensité intégrée en fonction du temps.

La réaction étant contrôlée par la diffusion, on a :

$$h_{Pd_2Si} = \sqrt{Dt} \quad (\text{Équation 3.3})$$

A partir de cette loi, les mesures présentées dans la figure 10 permettent d'obtenir une valeur du coefficient de croissance $D=2,904 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ proche de celle déterminée par J.F. Coulman et L.J. Chen ($D=2,03 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ avec $D_0=7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ et une énergie d'activation $E_a=1,06 \text{ eV}$) pour une température de recuit de 190 °C [Coulman_1985].

De plus, la pente du carré de l'intensité intégrée du pic de Bragg du siliciure augmente avec la température (*cf. Figure 3.10*), la croissance du siliciure est thermiquement activée avec une énergie d'activation de 1,60 eV. Cette valeur est proche de celle obtenue par R.W. Bower *et al.* ($E_a=1,5 \text{ eV}$) [Bower_1973].

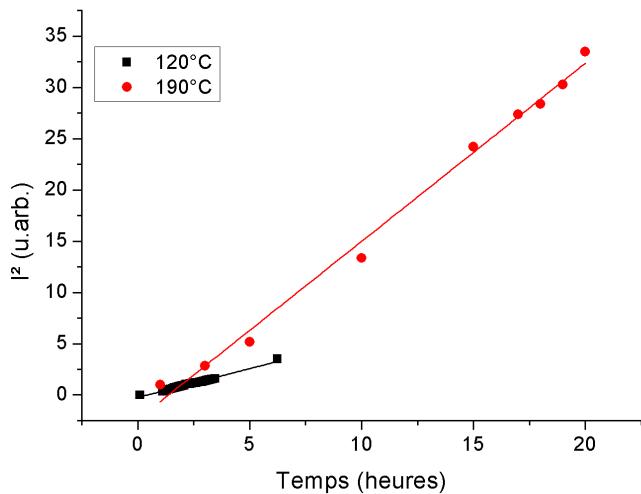


Figure 3.10. Variation du carré de l'intensité intégrée du pic de Bragg **002Pd₂Si pour l'échantillon Pd(48 nm)/Si(111) recuit à 120 °C pendant plus de 7 heures (carrés noirs), durant l'expérience couplée menée sur DiffAbs et pour un échantillon Pd(48 nm)/Si(111) recuit au laboratoire à 190 °C pendant 20 heures (cercles rouges).**

Ainsi, pour les deux échantillons, durant la croissance du film de Pd₂Si, l'intensité intégrée et la largeur à mi-hauteur du pic **002**Pd₂Si augmentent. Une fois le film de Pd entièrement consommé, on observe une variation importante de l'intensité intégrée et de la largeur à mi-hauteur qui peut être liée à une réorganisation de la matière et donc une homogénéisation de la texture.

2. Evolution des déformations lors de la siliciuration

Le suivi des positions des pics de Bragg **111**Pd et **002**Pd₂Si permet de déterminer l'évolution des déformations dans Pd et Pd₂Si suivant la normale à la surface. Ces déformations ont été étudiées durant le traitement thermique des échantillons Pd(48 nm)/Si(111) (*cf.* Figure 3.11) et Pd(26 nm)/Si(111) (*cf.* Figure 3.12) .

Lors des étapes I et IIa du traitement thermique de l'échantillon Pd(48 nm)/Si(111), (*cf.* Figure 3.11a), les valeurs des paramètres d_{002,Pd_2Si} et $d_{111,Pd}$ croissent. Il a été vu précédemment que le Pd est complètement consommé à la fin de l'étape IIa. Puis durant l'étape suivante, la valeur du paramètre d_{002,Pd_2Si} décroît. Aucune mesure n'a été faite au-delà à cause d'une perte de faisceau.

Pour l'échantillon Pd(26 nm)/Si(111), on observe de manière analogue, une croissance des valeurs des paramètres $d_{002,\text{Pd}_2\text{Si}}$ et $d_{111,\text{Pd}}$ durant la consommation du film de Pd (*cf.* Figure 3.12a, phase Ia) puis une décroissance du paramètre $d_{002,\text{Pd}_2\text{Si}}$ lors des étapes suivantes.

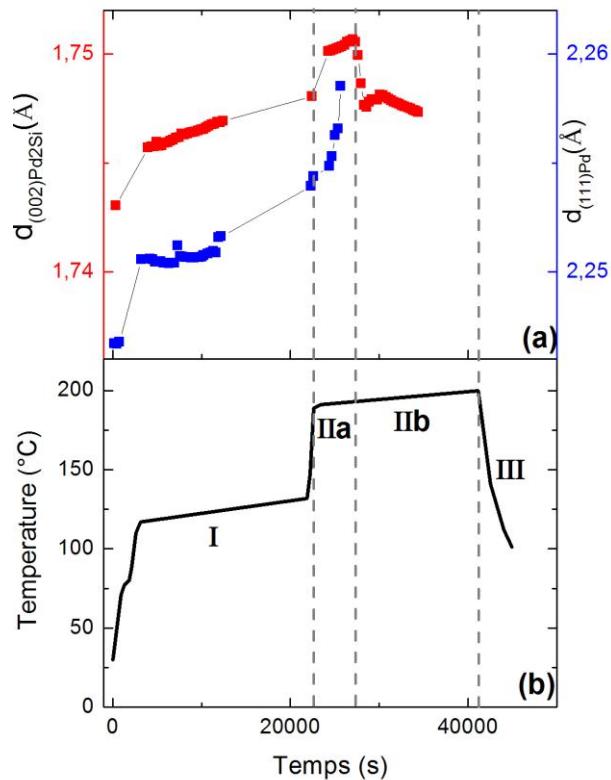


Figure 3.11. Evolution des distances interréticulaires (a) des plans $(002)\text{Pd}_2\text{Si}$ (carrés rouges) et $(111)\text{Pd}$ (cercles bleus) et de la température de l'échantillon Pd(48 nm)/Si(111) lors de l'expérience couplée menée sur la ligne DiffAbs.

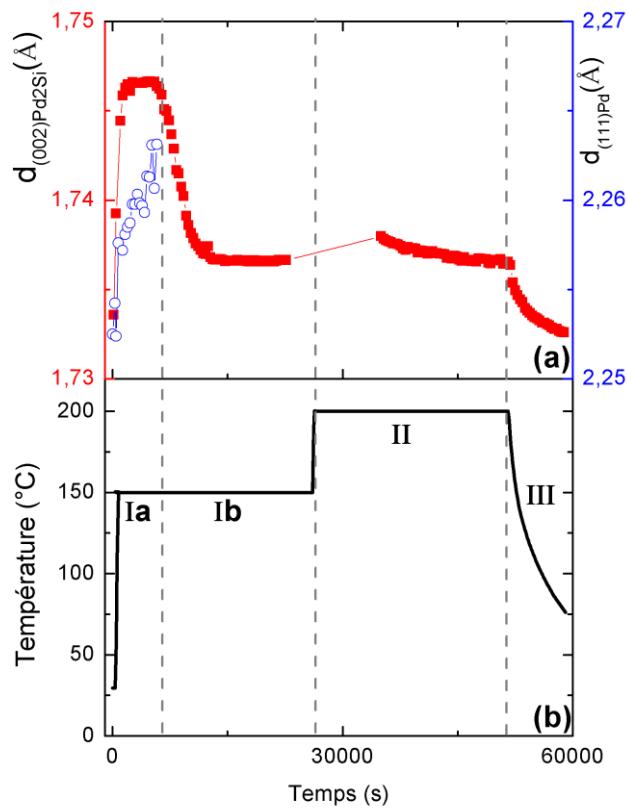


Figure 3.12. Evolution des distances interréticulaires (a) des plans (002)Pd₂Si (carrés rouges) et (111)Pd (cercles bleus) et de la température de l'échantillon Pd(26 nm)/Si(111) lors de l'expérience couplée menée sur la ligne DiffAbs.

En comparant l'évolution des paramètres $d_{002,\text{Pd}_2\text{Si}}$ et l'avancement de la réaction, on peut en déduire que lors de la formation du Pd₂Si, la maille du siliciure est en tension suivant la direction [001]Pd₂Si puis relaxe lorsque le film de Pd est entièrement consommé. Ces résultats sont en accord avec les précédentes études réalisées sur le système Pd-Si(111) [Gergaud_2003].

3. Evolution des contraintes dans le plan lors de la siliciuration

La mesure de courbure permet de déterminer la force par unité de largeur F appliquée par le film sur le substrat. Sur la ligne DiffAbs, les mesures ont été réalisées dans une zone de l'échantillon éloignée d'au moins deux fois la largeur de collage de l'échantillon (*cf.* chapitre 2, section 4).

Les mesures de courbure pour l'échantillon Pd(26 nm)/Si(111), étant réalisées dans une zone non libre de contrainte, sont considérées comme non fiables et ne sont donc pas présentées. En effet, les mesures de courbures, réalisées suivant deux directions orthogonales ne présentaient pas la même évolution quantitativement et qualitativement durant le recuit. De plus, durant le

refroidissement, la courbure n'évoluait pas suivant une direction alors qu'on s'attendrait à une évolution linéaire provoquée par les contraintes thermoélastiques. Au début du traitement thermique de l'échantillon Pd(48 nm)/Si(111), la force par unité de largeur mesurée est la somme des forces appliquées par les films de Pd et de Pd₂Si (*cf.* Figure 3.13, étapes I et IIa). Au cours de ces étapes, la force par unité de largeur décroît (augmente en valeur absolue car elle est négative). Une fois le film de Pd totalement consommé, la force augmente (décroît en valeur absolue) et correspond à la force appliquée par le film de Pd₂Si sur le substrat (*cf.* Figure 3.13, étapes IIb et III).

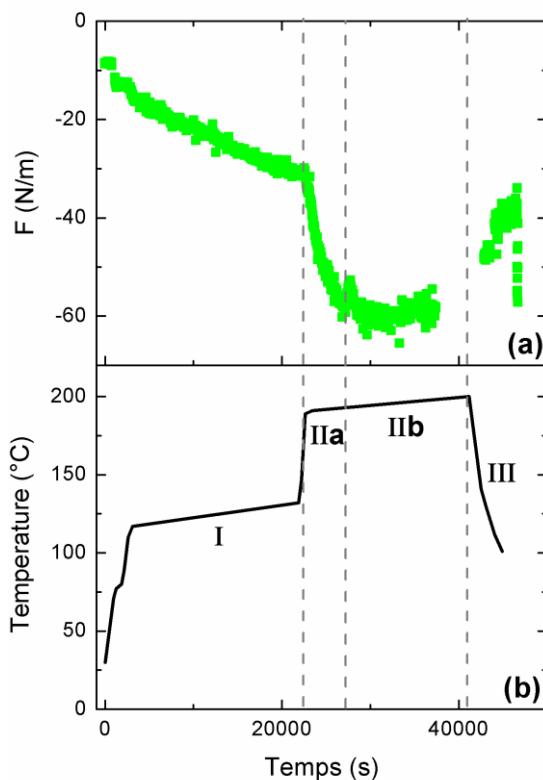


Figure 3.13. Evolution de la force par unité de largeur (a) obtenue par mesure de courbure du substrat de l'échantillon Pd(48 nm)/Si(111) et de la température (b) lors de l'expérience couplée menée sur la ligne DiffAbs.

Des mesures de courbure ont été réalisées au laboratoire avec un échantillon Pd(48nm)/Si(111) durant des isothermes à 150 °C (*cf.* Figure 3.14) et 190 °C (*cf.* Figure 3.15). Au laboratoire, les échantillons étant simplement posés sur l'élément chauffant et non fixés, ils sont donc libres de se déformer dans toutes les directions en l'absence de contraintes externes.

Si on compare ces expériences avec celle réalisée sur DiffAbs, les valeurs des forces sont comparables. Au laboratoire, durant l'isotherme à 150 °C, la valeur maximale de la force est de -35 N/m, et vaut -50 N/m durant l'isotherme à 200 °C, (*cf.* Figure 3.14 et Figure 3.15). Lors de

l'expérience réalisée sur DiffAbs, la force maximale est de -30 N/m à la fin de l'isotherme à 120°C et vaut -60 N/m lorsque la température vaut 200°C (cf. Figure 3.13, étape I et IIb).

De plus, la force décroît continuellement durant l'isotherme à 150°C (cf. Figure 3.14). Durant l'isotherme à 190°C (cf. Figure 3.15), la force évolue d'abord rapidement en compression puis plus lentement en tension. Si l'on compare ces comportements avec ceux observés lors de l'expérience menée sur DiffAbs, on peut en conclure que pour l'échantillon ayant subi le recuit isotherme à 150°C , le Pd n'a pas été entièrement consommé alors que pour l'échantillon ayant subi le recuit isotherme à 190°C , le Pd a au contraire été rapidement consommé.

Ces mesures montrent que lors de la consommation du film de Pd, on observe l'augmentation de la force appliquée par les films de Pd et de Pd_2Si sur le substrat. Selon le modèle de Zhang et d'Heurle [Zhang_1992], l'évolution de la force dépend de la contrainte en compression en raison de la formation d'une nouvelle phase mais aussi de la relaxation des contraintes. Lorsque le film de Pd est totalement consommé, seul le mécanisme de relaxation subsiste, la force augmente alors.

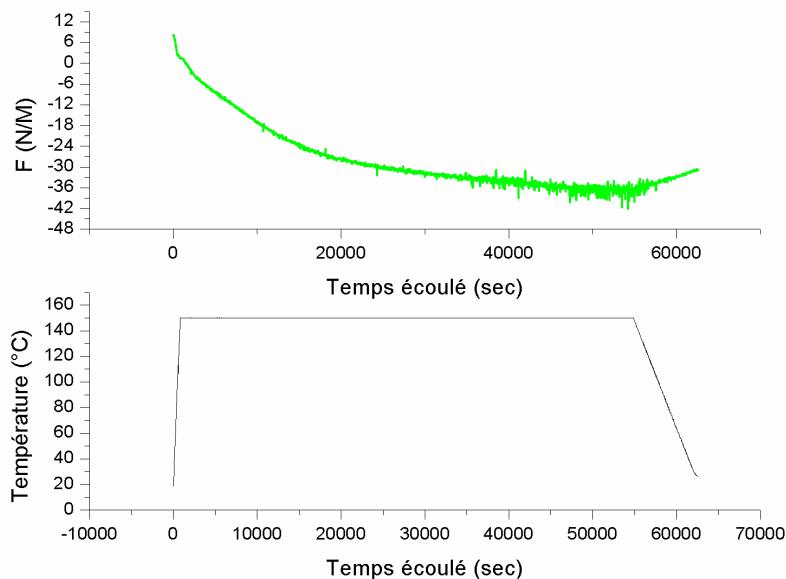


Figure 3.14. Expérience de mesure de courbure *in situ* réalisée au laboratoire. Evolution de la force par unité de largeur lors d'un recuit isotherme à 150°C d'un échantillon Pd(48 nm)/Si(111).

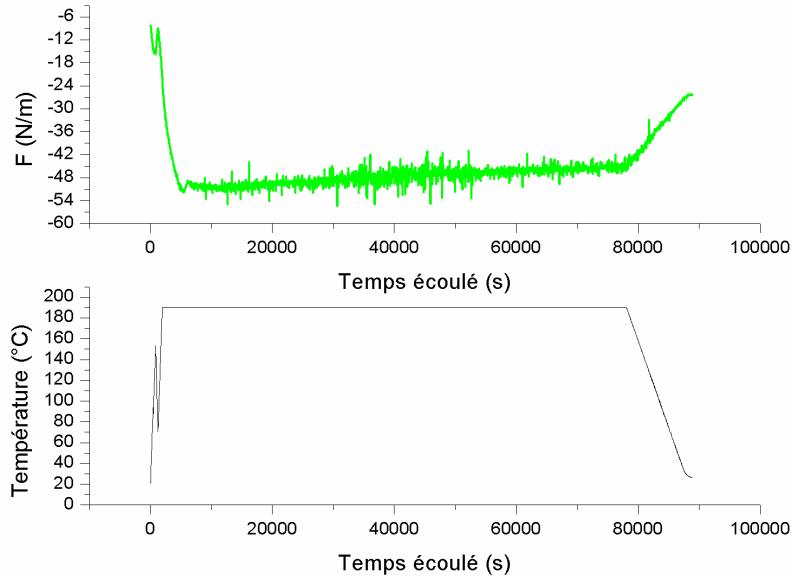


Figure 3.15. Expérience de mesure de courbure *in situ* réalisée au laboratoire. Evolution de la force par unité de largeur lors d'un recuit isotherme à 190 °C d'un échantillon Pd(48 nm)/Si(111).

3. Texture et morphologie du siliciure formé

a) Réflectivité

Des mesures de réflectivité ont été réalisées après l'expérience couplant DRX et mesures de courbure au synchrotron (*cf.* Figure 3.16). L'évaluation de l'épaisseur du siliciure formé est déduite de la période des oscillations Δq_z : on obtient une épaisseur de 68 nm de Pd_2Si .

Le rapport d'épaisseur du Pd_2Si formée sur l'épaisseur initiale de Pd est de 1,42 [Levy_1984]. En tenant compte de cette valeur, pour un film épais de 48 nm de Pd et une épaisseur de Pd_2Si de 5 nm, on devrait obtenir un film de 72 nm de Pd_2Si après consommation totale du Pd.

L'épaisseur déterminée à partir de la mesure de réflectivité est proche de l'épaisseur théorique de siliciure, le film de Pd a donc été entièrement consommé pour former Pd_2Si et on peut considérer que l'on a une bonne approximation de l'épaisseur réelle de Pd_2Si

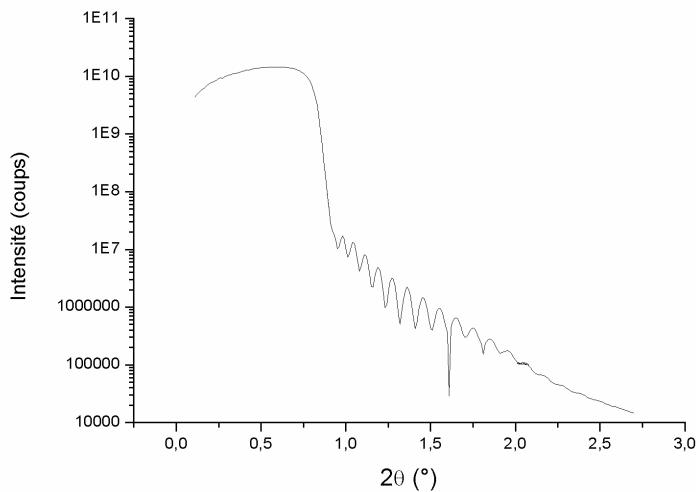


Figure 3.16. Mesure de réflectivité (E=8 keV) de l'échantillon de Pd(48 nm)/Si(111) après recuit lors de l'expérience couplée menée sur DiffAbs. Cette mesure montre que l'épaisseur du siliciure formée est de 68 nm.

b) Microscopie électronique en transmission

Après l'expérience menée sur DiffAbs, l'échantillon Pd(48 nm)/Si(111) a été observé par MET (*cf. Figure 3.17*). La direction d'observation est parallèle à une direction $<110>$ du substrat de Si. Le film de Pd_2Si observée est polycristallin ; les différents grains traversent la couche dont l'épaisseur moyenne vaut 72 nm. La valeur de l'épaisseur obtenue est proche de celle que l'on devrait obtenir théoriquement. L'interface entre le siliciure et le substrat est relativement plane et régulière.

La figure 3.18 présente une image MET-HR de cette même couche de siliciure et du Si en coupe transverse. Des transformées de Fourier (FFT : Fast Fourier Transform) ont été calculées dans différentes zones de la couche ainsi que dans le substrat afin de mettre en évidence une relation d'épitaxie entre le substrat et le siliciure.

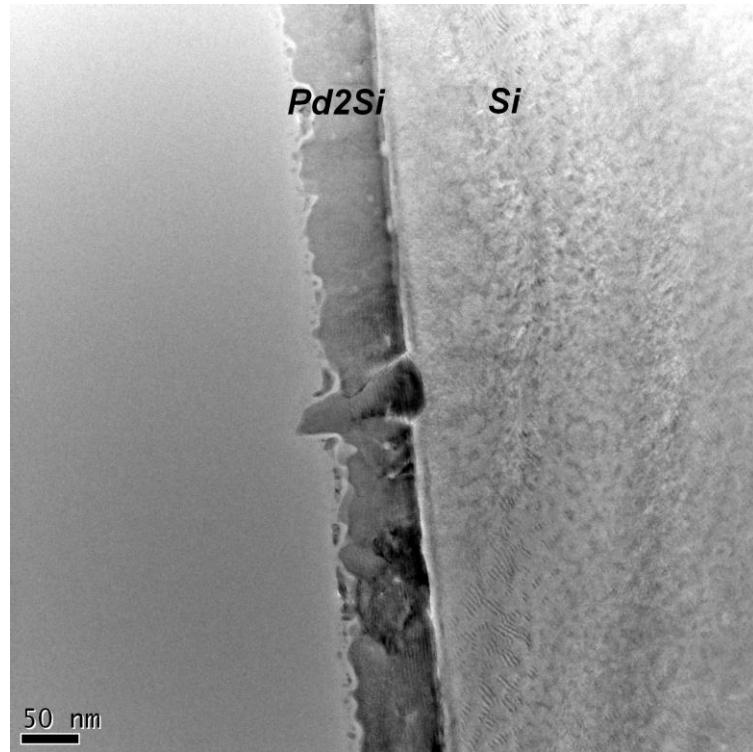


Figure 3.17. Image MET multi-ondes à faible grossissement d'un film de Pd₂Si sur un substrat Si(111) en coupe transverse, après recuit lors d'expériences sur DiffAbs de Pd(48 nm)/Si(111). L'image, légèrement défocalisée, met en évidence la forte rugosité de surface du film formé, contrastant avec la régularité de l'interface avec le substrat de silicium.

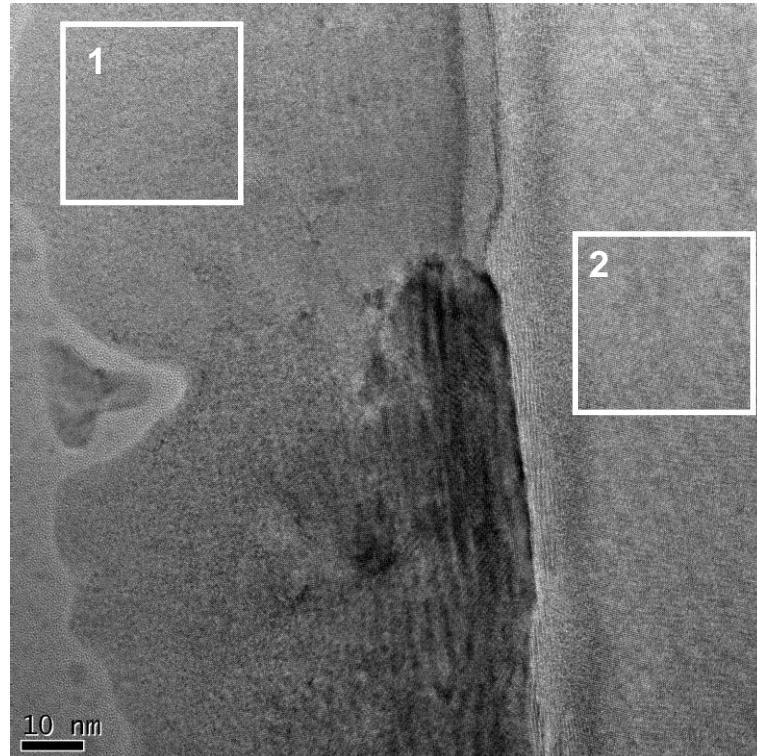


Figure 3.18. Image MET, haute résolution, d'un film de Pd₂Si sur un substrat Si(111) en coupe transverse, après recuit d'un film de 48 nm de Pd sur Si(111) sur DiffAbs. Les encadrements montrent les zones pour lesquelles les transformées de Fourier sont présentées dans les figures 3.19 et 3.20.

Plusieurs transformées de Fourier ont été calculées dans différents grains de la couche de silicium présents dans la figure 3.18, les spectres obtenus étant identiques à celui présenté sur la figure 3.19. La mesure des distances et des angles entre les spots correspond à ceux obtenus pour la phase Pd_2Si orientée selon la direction [1-10].

La figure 20 correspond à la transformée de Fourier d'une zone de la même image, située dans le substrat de Si. La comparaison des FFTs présentées sur les figures 3.19 et 3.20 indique que l'ensemble des grains de Pd_2Si présente la réflexion commune **001** superposable à une réflexion **111** du Si. Ceci suggère la présence d'une seule phase Pd_2Si en relation d'épitaxie sur le substrat de Si : les plans $(001)\text{Pd}_2\text{Si}$ étant parallèles aux plans $\{111\}\text{Si}$ du substrat, avec les directions $<1-10>\text{Pd}_2\text{Si}$ parallèles aux directions $<110>\text{Si}$.

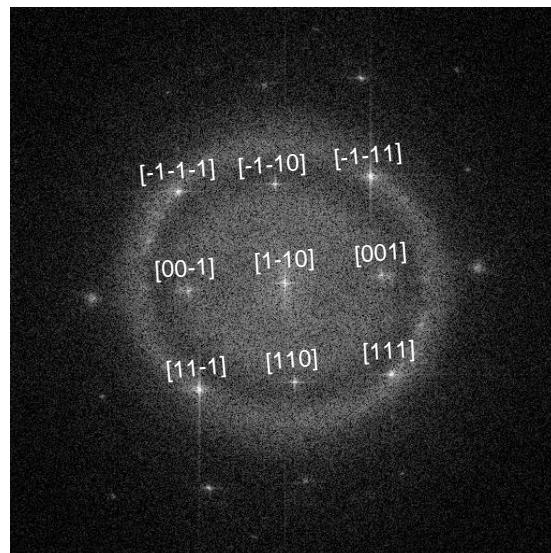


Figure 3.19. Transformée de Fourier correspondant à la zone 1 repérée sur la figure 3.18 dans un grain de Pd_2Si .

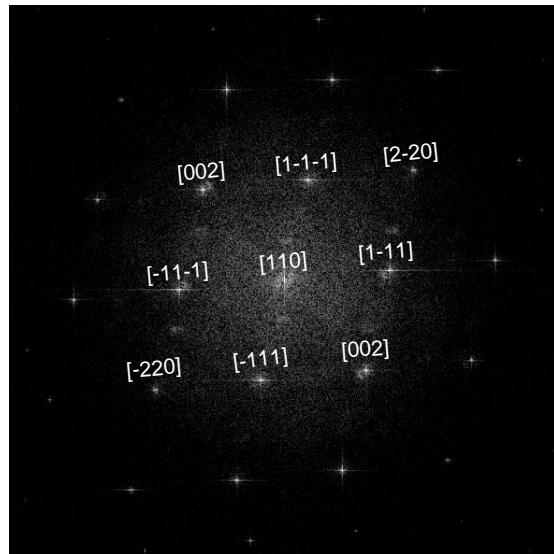


Figure 3.20. Transformée de Fourier correspondant à la zone 2 repérée sur la Figure 3.18 dans le substrat de Si.

c) Figures de pôles

Les figures de pôles permettent de déterminer la texture du film de siliciure, c'est-à-dire la distribution statistique d'orientation des grains. Les figures 3.21 et 3.22 représentent respectivement les figures de pôles acquises en diffraction des rayons X dans la géométrie de Schulz sur un goniomètre 4 cercles, au laboratoire pour les raies de Bragg **212** et **111** du Pd₂Si, pour un échantillon de Pd(48 nm)/Si(111) recuit durant l'expérience sur DiffAbs. Elles sont constituées de taches localisées, caractéristiques d'une épitaxie [Bisi_1987].

La figure 3.21 présente des taches provenant des plans (212) du siliciure, à $\Psi=37,7^\circ$ mais aussi des taches provenant du Si(100) à $\Psi=52,6^\circ$ et espacées régulièrement en φ de 120° .

La figure 3.22 montre la figure de pôles pour le pic de Bragg **111**Pd₂Si présentant 6 taches provenant des plans (111) du siliciure à $\Psi=48^\circ$ et espacées régulièrement en φ de 60° . Pour une épaisseur de 100 nm de Pd et un même traitement thermique, la figure de pôles pour **111**Pd₂Si est identique à la figure 3.22. Pour une épaisseur de Pd plus faible (26 nm), on remarque que les taches sont désormais à $\Psi=47^\circ$ (*cf.* Figure 3.23).

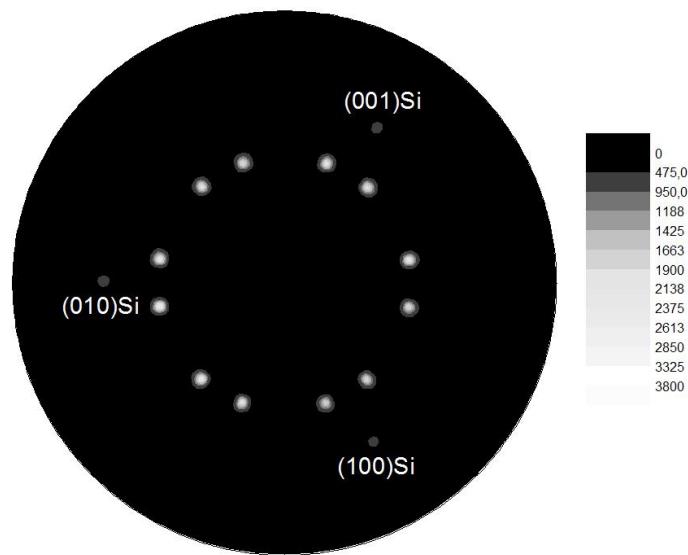


Figure 3.21. Figure de pôle du pic de Bragg 212Pd₂Si réalisée avec l'échantillon Pd(48 nm)/Si(111) recuit in situ sur la ligne Diffabs de l'installation synchrotron SOLEIL. Les taches centrales proviennent des plans (212) du siliciure alors que les 3 taches extérieures proviennent des plans (001) du substrat de Si.

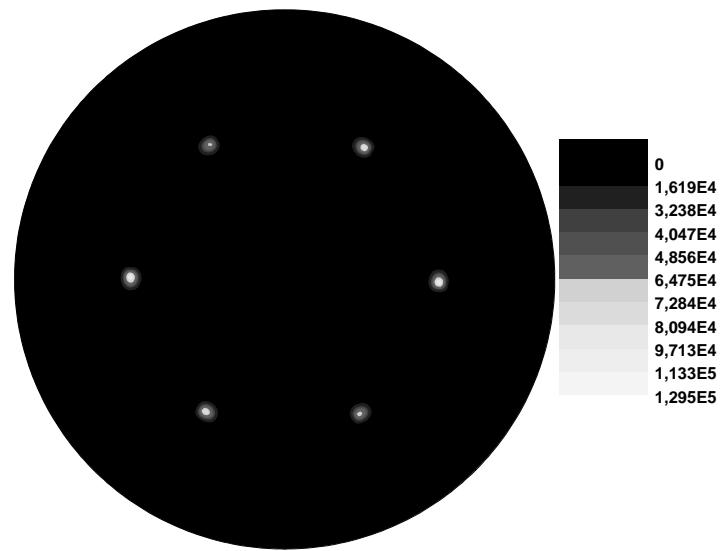


Figure 3.22. Figure de pôle du pic de Bragg 111Pd₂Si pour l'échantillon Pd(48 nm)/Si(111) recuit in situ sur la ligne Diffabs de l'installation synchrotron SOLEIL. Cette figure présente 6 taches localisées à $\Psi=48^\circ$ et espacées régulièrement en φ de 60° .

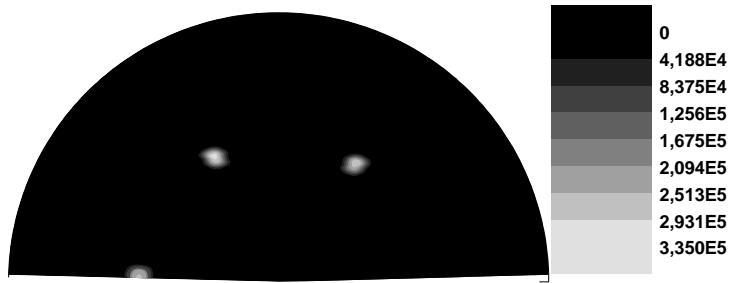


Figure 3.23. Figure de pôle du pic de Bragg 111Pd₂Si réalisée sur 180° en ϕ , avec l'échantillon Pd(26 nm)/Si(111) recuit au synchrotron SOLEIL. Cette figure présente 6 tâches localisées à $\Psi=47^\circ$ et espacées régulièrement en ϕ de 60°.

L'ensemble de ces mesures de DRX démontrent que la croissance du Pd₂Si s'effectue suivant l'axe [001] normal à la surface du substrat, suivant la relation d'épitaxie suivante

$$(001) \text{ Pd}_2\text{Si} // (111) \text{ Si}$$

$$[\bar{1}\bar{1}0] \text{ Pd}_2\text{Si} // [110] \text{ Si}$$

Ces résultats sont en parfait accord avec les observations à l'échelle nanométrique effectuées par MET.

On peut remarquer toutefois que les deux techniques utilisées précédemment ne prennent pas en compte la même quantité de matière. En effet, la MET permet d'étudier une zone localisée de quelques dizaines voire quelques centaines de nanomètre d'étendue, contenant seulement quelques grains alors que la DRX permet d'étudier une zone comprenant plusieurs millions de grains.

4. Discussion

a) Epitaxie

L'étude des résultats issus de MET et de DRX permettent de mettre en évidence la relation d'épitaxie ci-dessus entre le Pd₂Si et le Si(111) : (001)Pd₂Si // (111)Si et [110] Pd₂Si // [110] Si.

Cette relation est en accord avec celle trouvée par de nombreux auteurs ([Okada_1980], [Robinson_1991], [Chen_1995], [Gergaud_2003]). Les plans basaux du Pd₂Si et les plans (111) du

Si sont parallèles. En effet, les directions [111]Si et [001]Pd₂Si (axe de croissance du siliciure) sont normales à la surface du substrat. De plus, selon les directions [110]Pd₂Si et [2-1-1]Si, les plans présentent un désaccord paramétrique m de 2,06% ($d_{Pd_2Si} = 6.496 \text{ \AA}$ et $d_{Si} = 6.630 \text{ \AA}$, cf. Figure 3.24), correspondant à la déformation qu'il faut appliquer au Pd₂Si pour obtenir le pseudomorphisme :

$$m = \frac{d_{Si} - d_{Pd_2Si}}{d_{Pd_2Si}} \text{ (Équation 3.4)}$$

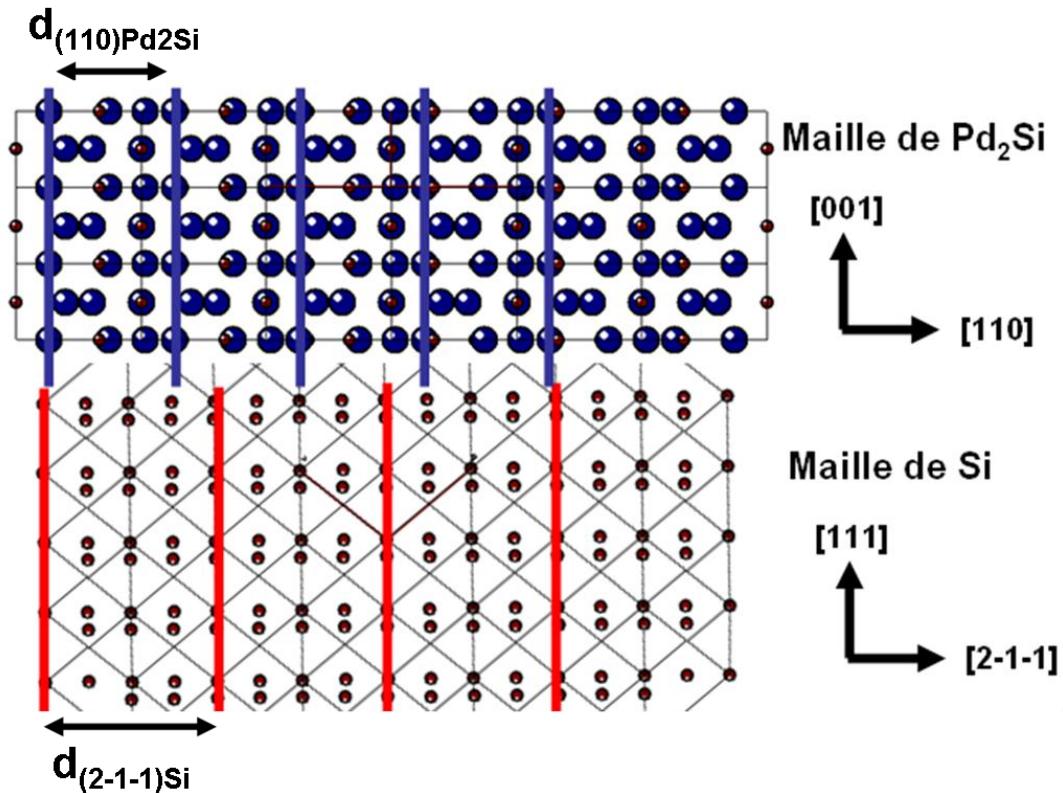


Figure 3.24. Superposition d'une maille de Pd₂Si orientée [001] sur une surface Si(111). Les sphères bleues représentent les atomes de Pd et les sphères rouges représentent les atomes de Si.

b) Déformations et contraintes

- Evolution des contraintes dans le plan

L'évolution de la force par unité de largeur en fonction du temps a été suivie lors d'expériences menées sur DiffAbs avec l'échantillon Pd(48 nm)/Si(111) (cf. Figure 3.13).

La variation de la force est similaire qualitativement aux résultats obtenus par Buaud *et al.* [Buaud_1992] ainsi que Gergaud *et al.* [Gergaud_2003] : on observe une contrainte en compression durant la réaction puis la relaxation de la maille.

Durant les étapes I et IIa, l'échantillon Pd(48 nm)/Si(111) est composé d'un substrat de Si sur lequel un film de Pd a été déposé ainsi qu'un film de Pd₂Si à l'interface. La force par unité de

largeur obtenue par mesure de courbure de substrat est la somme des forces appliquées par les films de Pd et de Pd₂Si sur le substrat. L'évolution en compression observée pour la force (*cf. Figure 3.13*) est en accord qualitatif avec une évolution thermoélastique du film de Pd. En effet, à cause de la différence des coefficients de dilatation thermique du Si et du Pd ($\alpha_{Pd} = 11,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha_{Si} = 2,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [Buaud_1992], des contraintes thermiques se développent dans le Pd en augmentant la température de l'échantillon.

D'un point de vue quantitatif, en augmentant la température de la température ambiante jusqu'à 120 °C (étape IIa), les données expérimentales montrent que la force par unité de largeur décroît de 22 N.m⁻¹. Cette force est reliée à la contrainte dans le plan et sa dérivée en fonction de la température, dans le cas d'un film de Pd, est donnée par :

$$\frac{\partial(F)}{\partial T} = \frac{E_{Pd}}{1-\nu_{Pd}} (\alpha_{Si} - \alpha_{Pd}) h \quad (\text{Équation 3.5})$$

Pour une épaisseur initiale h de Pd de 48nm, on obtient une valeur de $\partial(F)/\partial T$ de -0,12 N.m⁻¹.K⁻¹. En augmentant la température de l'échantillon de 100 K, la force par unité de largeur devrait donc varier de 12 N.m⁻¹. En conséquence, la différence des coefficients de dilatation thermique n'est pas la principale cause de l'importante évolution de la contrainte en compression mais elle est principalement causée par la formation de la phase et son changement de volume associé [Angilello_1980].

De plus, la relaxation de la maille de Pd₂Si sur Si(111) est un mécanisme lent. L'échantillon Pd(48 nm)/Si(111) a été recuit à 190 °C pendant 25 heures. La force évolue très peu, une fois le film de Pd consommé. La maille n'est pas totalement relaxée à la fin du recuit. P. Gergaud *et al.* [Gergaud_2003] ont de même suivi l'évolution de la force lors du recuit d'un film de 100 nm sur Si(111). La force reste constante malgré un recuit de 17 heures.

- Evolution de la déformation hors du plan

Seul l'échantillon Pd(26 nm)/Si(111) a subi des isothermes durant l'expérience couplée, la déformation hors du plan du Pd₂Si peut donc être déterminée en prenant en compte la dilatation thermique. Cet échantillon a subi deux isothermes de 7 heures à 150 °C (étapes Ia et Ib) et 200 °C (étape II).

La déformation hors du plan du Pd₂Si (*cf. Figure 3.25*) a été calculée en prenant en compte la dilatation thermique de l'échantillon et s'exprime donc selon l'équation suivante :

$$\varepsilon_{\perp}(T) = \frac{d_{002}(T) - d_0^{002}(T)}{d_0^{002}(T)} \quad (\text{Équation 3.6})$$

$$\text{avec : } d_0^{002}(T) = d_0^{002}(T_0)(1 + \alpha_{Pd_2Si}(T - T_0)) \quad (\text{Équation 3.7})$$

Ainsi, la déformation est proportionnelle et opposée à la contrainte dans le plan due à la formation d'une nouvelle phase.

Au cours de l'étape Ia, la déformation hors du plan est importante et croissante (1,6 %). Cette variation correspond à une contrainte compressive croissante dans le plan et une contrainte en tension hors du plan. Le film de Pd est totalement consommé à la fin de cette étape (*cf. chapitre 3, section 2.1*). Puis la déformation diminue au cours des étapes suivantes, correspondant à la relaxation des contraintes. La relaxation s'accélère lorsque la température augmente.

La déformation reste importante à la fin du traitement thermique (0,8 %), la maille de Pd_2Si n'est donc pas totalement relaxée.

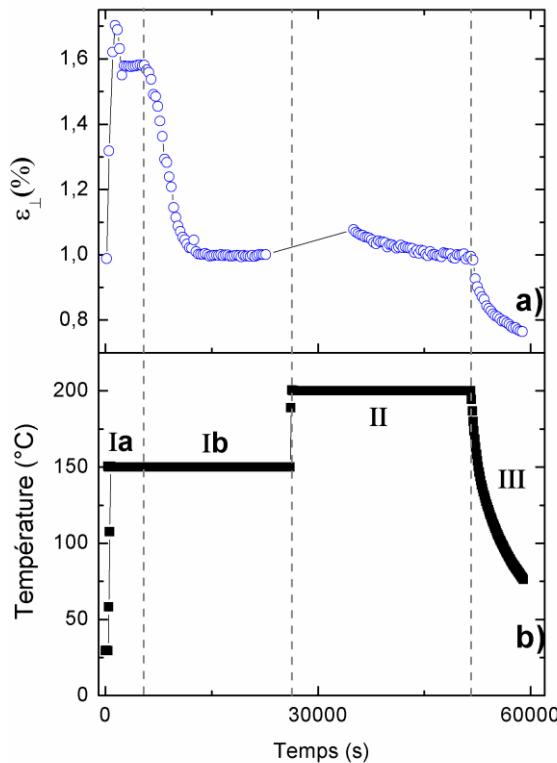


Figure 3.25. Variation de la température de l'échantillon (b) et de la déformation du pic de Bragg 002Pd₂Si (a) lors du recuit de l'échantillon Pd(26 nm)/Si(111) au synchrotron SOLEIL.

Le modèle de Zhang et d'Heurle permet d'expliquer l'évolution des contraintes dans le plan et la déformation hors du plan au cours des différents traitements thermiques. Lors de la réaction Pd-Si, l'évolution de la contrainte en compression résulte de la compétition entre la contrainte

causée par la formation de la phase et la relaxation des contraintes de la phase déjà formée (*cf.* Figure 3.13, étapes I et IIa). Lors des étapes IIb et III, le Pd est désormais entièrement consommé. La force par unité de largeur mesurée résulte alors uniquement du mécanisme de relaxation. La force décroît en valeur absolue au cours de ces étapes.

Résumé du chapitre :

Pour conclure, le système Pd/Si(111) est un système modèle car il permet d'étudier les contraintes lors de la formation d'une phase unique et épitaxiée Pd_2Si : (001) Pd_2Si // (111)Si et [110] Pd_2Si // [110] Si. La relation déterminée est en accord avec la littérature [Chen_1995]. Le siliciure forme une couche homogène et continue sur Si(111).

Les mesures couplées de DRX et de mesure de courbure permettent de suivre l'avancement de la réaction Pd-Si mais aussi les contraintes dans le plan et les déformations hors du plan de la maille de Pd_2Si . Une mince couche de Pd_2Si se forme durant le dépôt de Pd, l'évolution des déformations de la maille pouvant ainsi être suivie de la température ambiante jusqu'aux températures de recuit. La formation d'une couche de siliciure au cours du dépôt a déjà été observée dans de précédents travaux [Tromp_1983, Robinson_1992].

Le modèle de Zhang et d'Heurle permet d'expliquer l'évolution de la force et la déformation hors du plan durant le traitement thermique résultant de la compétition entre deux mécanismes : le développement des contraintes dues à la formation d'une nouvelle phase et la relaxation des contraintes des couches de siliciures déjà formées. Lors de la réaction, les contraintes sont compressives et croissantes (croissance de la déformation et décroissance de la force), jusqu'à consommation complète du film de Pd, en raison de la formation de la phase et du changement de volume associé [Angilello_1980]. Ensuite, seul le mécanisme de relaxation subsiste. Les différentes expériences montrent que la relaxation de la maille de Pd_2Si est un phénomène lent sur Si(111), ce qui a déjà été observé par Gergaud *et al.* [Gergaud_2003]. La maille de Pd_2Si n'est pas totalement relaxée malgré des longs recuit de 25 heures pour l'échantillon Pd(48 nm)/Si(111) et de 17 heures pour l'échantillon Pd(26 nm)/Si(111), présentant une déformation finale de 0,8 %.

Bibliographie

- [Angilello_1980] J. Angilello, J. Baglin, F. d'Heurle, S. Pertersson, A. Segmüller, “Stresses in silicides formed by the interaction of metal films with silicon substrates”, *Thin films interfaces and interactions*, ed. The electrochemical society, Princeton (1980).
- [Bisi_1987] O. Bisi, O. Jepsen, O.K. Anderser, “Electronic state, bonding and x-ray absorption spectra of Pd₂Si”, *Physical Review B*, **36** (1987), p9439.
- [Bower_1973] R.W. Bower, D. Sigurd, R.E. Scott, “Formation kinetics and structure of Pd₂Si films on Si”, *Solid-State Electronics*, **16** (1973), p1461.
- [Buaud_ 1992] P.P. Buaud, F.M. d'Heurle, S. Chevacharoenkul, E. Irene, “In situ strain measurements during the formation of palladium silicide films”, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **11**, (1993), p2.
- [Buckley_1972] W.D. Buckley, S.C. Moss, “Structure and electrical characteristics of epitaxial Palladium silicide contacts on single crystal silicon and diffused P-N diodes”, *Solid-State Electronics*, **15** (1972), p1331.
- [Chen_1982] H. Chen, G.E. White, S.R. Stock, “An X-ray study of domain structure and stress in Pd₂Si films at Pd-Si interfaces”, *Thin Solid Films*, **93** (1982), p161.
- [Chen_1986] H. Chen, G.E. White, S.R. Stock, “Measurement of thermal stress in Pd₂Si on Si(111) by absorption edge contour mapping”, *Materials Letters*, **4** (1986), p61.
- [Chen_1994] J.F. Chen, L.J. Chen, “Transmission electron microscopy and X-ray diffraction investigation of phase formation and transition between Pd₂Si and PdSi in Pd thin films on (111)Si”, *Materials Chemistry & Physics*, **39** (1995), p229.

- [Chen_1995] J.F. Chen, L.J. Chen, "Epitaxial growth and thermal stability of thin Pd₂Si films on (001), (011) and (111) Si", *Thin Solid Films*, **261**(1995), p107.
- [Coulman_1985A] B. Coulman, H. Chen, L.E. Rehn, "Gauging film thickness: a comparison of an x-ray diffraction technique with Rutherford backscattering spectrometry", *Journal of Applied Physics*, **57** (1985), p643.
- [Coulman_1986] B. Coulman, H. Chen, "Kinetics of Pd₂Si layer growth measured by an x-ray diffraction technique", *Journal of Applied Physics*, **59**, (1986), p3467.
- [Gergaud_1993] P. Gergaud, M. Megdiche, O. Thomas, B. Chenevier, "Stresses arising from a solid state reaction between palladium films and Si.001. investigated by in situ combined x-ray diffraction and curvature measurements", *Applied Physics Letters*, **83**, (2003), p1334.
- [JCPDS_Pd2Si] fiche 01-089-2558
- [Levy_1984] D. Levy, A. Grob, J.J. Grob, J.P. Ponpon, "Formation of Palladium Silicide by rapid thermal annealing", *Applied Physics*, **35** (1984), p141.
- [Little_1988] T.W. Little, H. Chen, "In situ xray measurement of Pd₂Si transformation kinetics using a linear positionsensitive detector", *Journal of Applied Physics*, **63** (1988), p1182.
- [Okada_1980] S. Okada, K. Oura, T.Hanawa, K. Satoh, "A LEED-AES study of thin Pd films on Si(111) and (100) substrates", *Surface Science*, **97** (1980), p88.
- [Robinson_1992] I.K. Robinson, P.J. Eng, P.A. Bennett, B. de Vries, "Interfacial x-ray oscillations during growth of Pd₂Si on Si(111)", *Applied Surface Science*, **498** (1992), p60.
- [Sanders_1997] P.G. Sanders, J .A. Eastman, J.R. Weertman, "Elastic and tensile behaviour of nanocrystalline copper and palladium", *Acta Materialia*, **45** (1997), p4019.

- [Thomas_2005] O. Thomas, P. Gergaud, C. Rivero, “Stress development during the reactive formation of silicide films”, *Defect and diffusion forum*, **518** (2005), p237.
- [Tromp_1983A] R.M. Tromp, E.J. Van Loenen, M. Imawi, R.G. Smeenk, F.W. Saris, « Ion beam analysis of the reaction of Pd with Si(100) and Si(111) at room temperature”, *Surface Science*, **124** (1983), p1.
- [Tromp_1983B] R.M. Tromp, E.J. Van Loenen, M. Imawi, R.G. Smeenk, F.W. Saris, “The thermal stability of very thin Pd₂Si on Si”, *Surface Science*, **128**, (1983), p224.
- [Tu_1982] K.N. Tu, “Thermal stability of Pd₂Si and PdSi in thin film and in bulk diffusion couples”, *Journal of Applied Physics*, **53** (1982), p 428.
- [Vaz_2003] A.R. Vaz, M.C. Salvadori, M. Cattani, “Young modulus measurement of nanostructured palladium thin films”, *Nanotech*, **3**(2003), p177.
- [White_1990] G.E. White, H. Chen, “An *in situ* observation of the growth kinetics and stress relaxation Pd₂Si thin films on Si(111) “, *Journal of Applied Physics*, **67**(1990), p3689.
- [Wittmer_1983] M. Wittmer, K. N. Tu. “Growth kinetics and diffusion mechanism in Pd₂Si”, *Physical Review B*, **27**(1983), p1173.
- [Zhang_1992] S.L. Zhang, F.M. d'Heurle, “Stress from solid state reactions: a simple model, silicides”, *Thin Solid Films*, **213** (1992), p34.
- [Zingu_1984] E.C. Zingu, J.W. Mayer, C. Comrie, R. Pretorius,”Mobility of Pd and Si in Pd₂Si”, *Physical Review B*, **30** (1984), p5916.

Chapitre 4 : Pd/Si(001) : croissance, texture et contraintes

Ce chapitre porte sur la formation du siliciure Pd_2Si par diffusion réactive avec Si(001). L'orientation (001) du silicium est de loin la plus utilisée, en particulier dans l'industrie de la microélectronique. La comparaison des résultats obtenus avec ceux présentés dans le chapitre précédent sur Si(111) permettra de mettre en évidence des différences considérables.

Nous présentons ici une étude systématique de la réaction Pd/Si(001) sur des films d'épaisseur nanométrique en utilisant la diffraction des rayons X (laboratoire et rayonnement synchrotron), les mesures de courbure et la microscopie électronique en transmission.

1. Présentation des échantillons après dépôt

a) Dépôt de Pd

Les substrats Si(001) et Si(111) ayant été placés en même temps dans le bâti de pulvérisation (conditions de dépôts détaillées dans le chapitre 2, section 1), les épaisseurs de Pd déposé sont supposées identiques pour les systèmes Pd/Si(001) et Pd/Si(111). Les échantillons étudiés dans ce chapitre sont : Pd(90 nm)/Si(001), Pd(48 nm)/Si(001) et Pd(26 nm)/Si(001).

Les films de Pd déposés présentent une texture de fibre d'axe <111>. En effet, des figures de pôles réalisées sur un échantillon Pd(48 nm)/Si(001) après dépôt, révèlent des anneaux provenant de la diffraction des plans (hkl) du Pd considérés (*cf.* Figure 4.1).

Les figures 4.1a et 4.1b sont respectivement les figures de pôles pour les pics de Bragg **220**Pd et **200**Pd. Elles sont formées par des taches localisées à $\Psi=0^\circ$ et $\Psi=48^\circ$ pour la figure 4.1a et à $\Psi=45^\circ$ sur la figure 4.1b. Ces taches proviennent de la diffraction par le substrat de Si(001).

Les anneaux présents à $\Psi=35^\circ$ sur la figure 4.1a et à $\Psi=54,7^\circ$ sur la figure 4.1b proviennent respectivement des plans (220)Pd et (200)Pd.

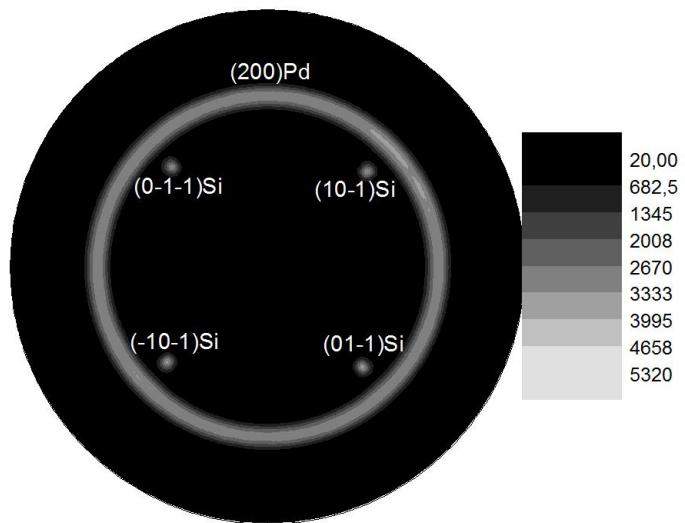
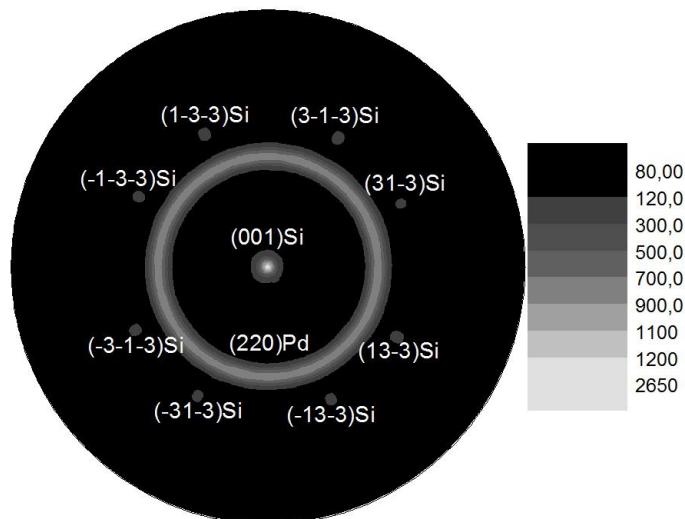


Figure 4.1. Figures de pôles ($0 \leq \Psi \leq 90^\circ$ et $0 \leq \varphi \leq 360^\circ$) des pics de Bragg 220Pd (en haut) et 200Pd (en bas) réalisées au laboratoire, avec l'échantillon Pd(48 nm)/Si(001) après dépôt. Ces figures sont formées par des anneaux et des taches positionnées à une valeur de Ψ donnée. Les taches proviennent de la diffraction par le substrat de Si(001) alors que les anneaux proviennent du plan (hkl) considéré du Pd.

b) Présence d'un siliciure

Des mesures DRX en configuration θ - 2θ mettent en évidence la présence du siliciure Pd_2Si après dépôt du film de Pd. Différents pics de Bragg du siliciure sont détectés (*cf.* Figure

4.2), parmi lesquels les plus intenses du Pd_2Si [JCPDS_Pd2Si] : **002** Pd_2Si (Figure 4.2a, $2\theta=52,6^\circ$, $\Psi=20^\circ$), **210** Pd_2Si (Figure 4.2b, $2\theta=43,3^\circ$, $\Psi=71^\circ$) et **110** Pd_2Si (Figure 4.2c, $2\theta=27,6^\circ$, $\Psi=71,6^\circ$). L'axe de croissance du siliciure Pd_2Si est la direction $[001]\text{Pd}_2\text{Si}$. La valeur de Ψ du pic de Bragg **002** Pd_2Si signifie qu'il existe un angle de 20° entre les plans $(001)\text{Pd}_2\text{Si}$ et la normale à la surface. Tout comme pour le système $\text{Pd}/\text{Si}(111)$, une fine couche de siliciure s'est formée durant le dépôt. Son épaisseur est estimée à l'aide de la loi de Scherrer, et en supposant l'absence de microdéformations, à 5 nm dans la direction $[001]\text{Pd}_2\text{Si}$. Le calcul a été effectué en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic **002** Pd_2Si et en ajustant le pic avec une loi gaussienne. Les domaines diffractants ont un diamètre évalué à 15 nm et 22 nm respectivement dans les directions $[110]$ et $[540]$ du Pd_2Si , respectivement perpendiculaires aux plans $(110)\text{Pd}_2\text{Si}$ et $(210)\text{Pd}_2\text{Si}$.

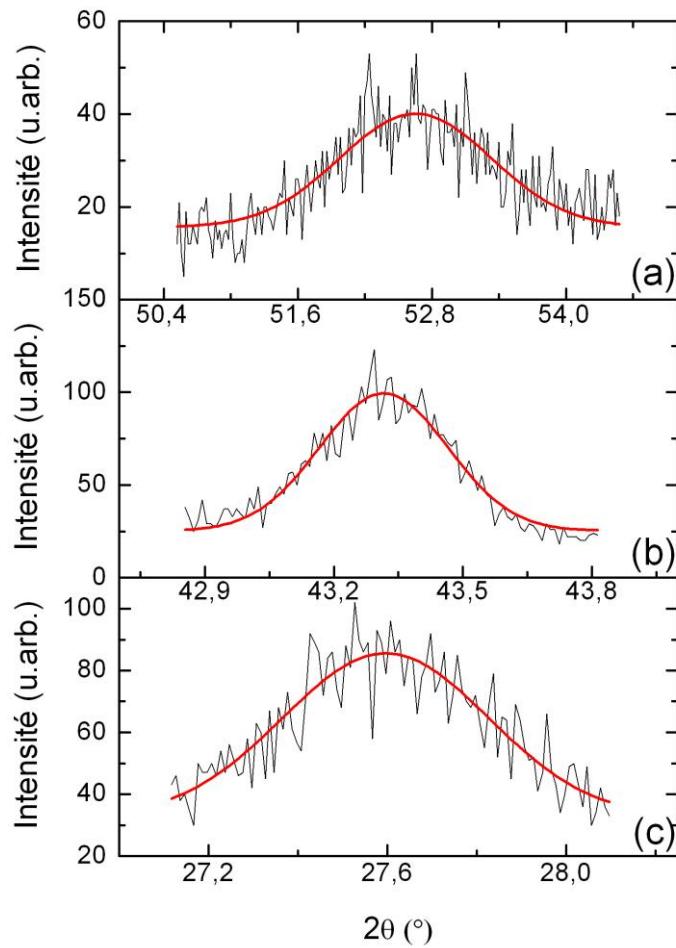


Figure 4.2. Spectres θ - 2θ des pics de Bragg **002 Pd_2Si (a, $\Psi=20^\circ$), **210** Pd_2Si (b, $\Psi=71^\circ$) et **110** Pd_2Si (c, $\Psi=71,6^\circ$) obtenus au laboratoire, avec un échantillon $\text{Pd}(48 \text{ nm})/\text{Si}(001)$ après dépôt du film de Pd et à température ambiante. Les pics de Bragg ont été ajustés avec une loi gaussienne (courbe rouge).**

La position en 2θ de ces pics de Bragg permet de déterminer la déformation de la maille de Pd_2Si formée durant le dépôt suivant l'axe c , grâce au pic **002** Pd_2Si , et dans le plan basal grâce aux pics de Bragg **110** et **210** du Pd_2Si .

La déformation ε est exprimée dans la direction normale $[uvw]$ au plan (hkl) considéré, à l'aide de la relation:

$$\varepsilon = \frac{d_{\text{exp}} - d_{\text{théorique}}}{d_{\text{théorique}}} \quad (\text{Équation 4. 1})$$

où d_{exp} et $d_{\text{théorique}}$ sont respectivement les valeurs expérimentale et théorique, *i.e.* du silicium massif (issue de [JCPDS_Pd2Si]), de la distance interréticulaire correspondant au plan (hkl) considéré. Les valeurs théoriques des distances interréticulaires sont : $d_{th,110_{\text{Pd}_2\text{Si}}} = 3,248 \text{ \AA}$, $d_{th,210_{\text{Pd}_2\text{Si}}} = 2,126 \text{ \AA}$ et $d_{th,002_{\text{Pd}_2\text{Si}}} = 1,716 \text{ \AA}$. On obtient ainsi :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{[110]} &= -0.56\% \\ \varepsilon_{[540]} &= -1.84\% \\ \varepsilon_{[002]} &= 1.19\% \end{aligned}$$

Après dépôt, la maille de Pd_2Si est déformée en tension suivant l'axe c et en compression anisotrope dans le plan de base.

2. Evolution des contraintes lors de la réaction Pd-Si(001)

Au cours d'expériences couplées de DRX et de mesure de courbure de substrat menées sur la ligne DiffAbs, analogues à celles réalisées avec le système $\text{Pd}/\text{Si}(111)$, les évolutions de la réaction entre le Pd et le $\text{Si}(001)$ et des contraintes générées ont été étudiées pour les échantillons $\text{Pd}(48 \text{ nm})/\text{Si}(001)$ et $\text{Pd}(26 \text{ nm})/\text{Si}(001)$.

a) Evolution de la réaction

L'évolution de l'intensité intégrée des pics de Bragg **111** Pd et **002** Pd_2Si permet de suivre l'évolution de la réaction Pd-Si au cours du traitement thermique des échantillons $\text{Pd}(48 \text{ nm})/\text{Si}(001)$ et $\text{Pd}(26 \text{ nm})/\text{Si}(001)$.

Les Figure 4.3a et 4.3b présentent la variation de la température de l'échantillon $\text{Pd}(48 \text{ nm})/\text{Si}(001)$ ainsi que la variation de l'intensité intégrée des pics de Bragg **111** Pd et

002Pd₂Si lors du recuit. Ces figures font apparaître différents stades, notés Ia à III, qui correspondent aux différentes étapes du traitement thermique subi par l'échantillon. La température a été augmentée, en premier lieu de la température ambiante jusqu'à 120 °C (étape Ia) puis a été maintenue à 120 °C pendant 7 heures (étape Ib). Durant ces 2 étapes, le film de Pd a été consommé : l'intensité intégrée du pic de Bragg **111Pd** a diminué alors que celle du pic **002Pd₂Si** a crû sensiblement.

Lors des étapes IIa et IIb, la température de l'échantillon a à nouveau été augmentée, jusqu'à 200 °C. Au cours de ces étapes, l'intensité intégrée du pic **111Pd** a décrue davantage jusqu'à sa disparition complète (étape IIa) alors que l'intensité intégrée du pic **002Pd₂Si** a crû plus rapidement que lors des étapes précédentes.

Une fois le Pd entièrement consommé, l'intensité intégrée du pic **002Pd₂Si** a augmenté très fortement (étapes IIb et III).

L'évolution des largeurs à mi-hauteur (FWHM) des pics de Bragg **111Pd** (cercles bleus, échelle de droite) et **002Pd₂Si** (carrés rouges et échelle de gauche) est illustrée dans la Figure 4.4. Durant la consommation du film de Pd (étapes Ia, Ib et IIa), la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg **111Pd** croît continuellement et celle du pic **002Pd₂Si** augmente également durant les étapes Ib et IIa. Durant les étapes IIb et III, une fois la réaction Pd-Si terminée, la FWHM du pic **002Pd₂Si** décroît fortement.

On note la corrélation entre l'augmentation de l'intensité du pic **002Pd₂Si** visible sur la Figure 4.3a et la diminution simultanée de la FWHM de ce même pic rapportée en Figure 4.4. Ceci suggère que l'augmentation de l'intensité intégrée du pic **002Pd₂Si** au cours des étapes IIb et III ne résulte pas de la formation de la phase Pd₂Si mais pourrait résulter d'une évolution de la texture et d'une homogénéisation des déformations, comme le confirme la disparition complète du pic **111Pd** dès la fin de l'étape IIa.

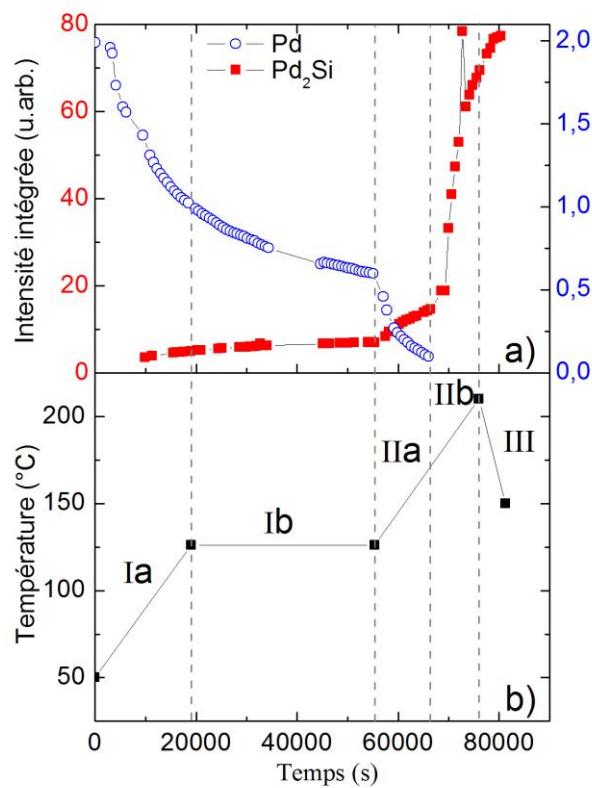


Figure 4.3. Evolution de l'intensité intégrée (a) des pics de Bragg 111Pd (cercles bleus et échelle de droite) et 002 Pd_2Si (carrés rouges et échelle de gauche) et de la température (b) en fonction du temps, lors du recuit d'un échantillon de Pd(48 nm)/Si(001), sur la ligne DiffAbs.

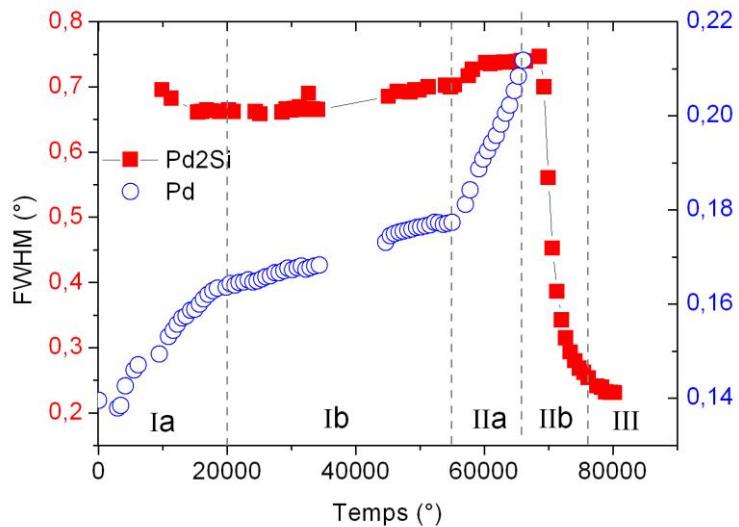


Figure 4.4. Largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics de Bragg 002 Pd_2Si (carrés rouges et échelle de gauche) et 111Pd (cercles bleus et échelle de droite) d'un échantillon de Pd(48 nm)/Si(001) recuit sur la ligne DiffAbs.

La figure 4.5 présente l'évolution de l'intensité intégrée des mêmes pics de Bragg **111Pd** et **002Pd₂Si** lors du recuit d'un échantillon Pd(26 nm)/Si(001). Cet échantillon a subi deux recuits isothermes, l'un à 150 °C (étapes Ia et Ib) et l'autre à 200 °C (étape II), avant d'être refroidi (étape III).

Durant le premier recuit isotherme, le film de Pd est rapidement consommé (43 min, étape Ia) alors que l'intensité intégrée du Pd₂Si croît rapidement. De même que lors des recuits effectués au laboratoire, l'intensité intégrée du pic de Pd₂Si continue à augmenter bien que faiblement, après la disparition complète du pic **111Pd** durant l'étape Ib. On remarque une faible diminution de l'intensité de ce pic lors de l'étape II qui est elle aussi probablement reliée à une évolution de texture du film de Pd₂Si déjà formé.

La largeur du pic **002Pd₂Si** décroît continuellement (*cf.* Figure 4.6) et notamment au cours de l'étape II pendant laquelle la décroissance est d'abord très rapide puis semble atteindre une valeur asymptotique en fin de recuit.

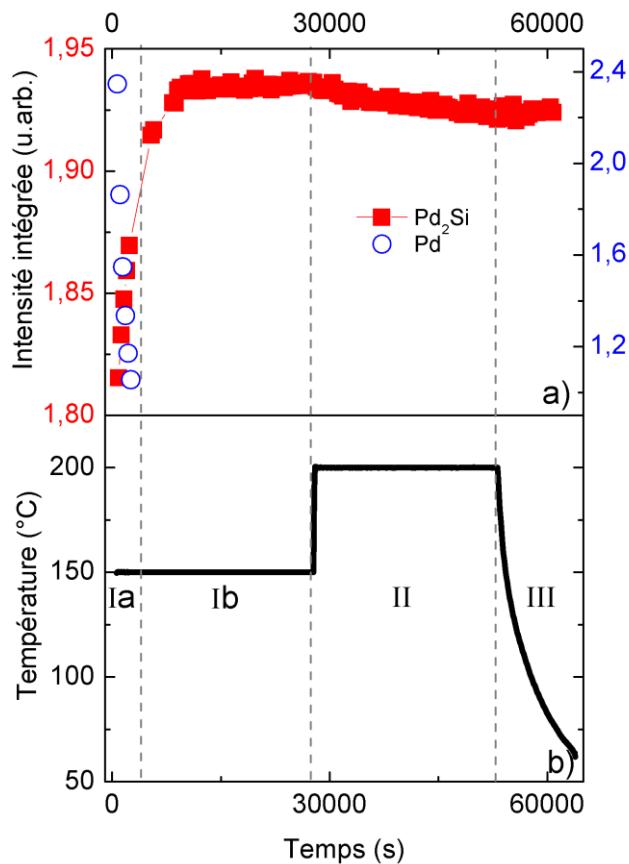


Figure 4.5. Evolution de l'intensité intégrée (a) des pics de Bragg **111Pd** (cercles bleus) et **002Pd₂Si** (carrés rouges) et de la température (b) en fonction du temps, lors du recuit d'un échantillon de Pd(26 nm)/Si(001) sur la ligne DiffAbs.

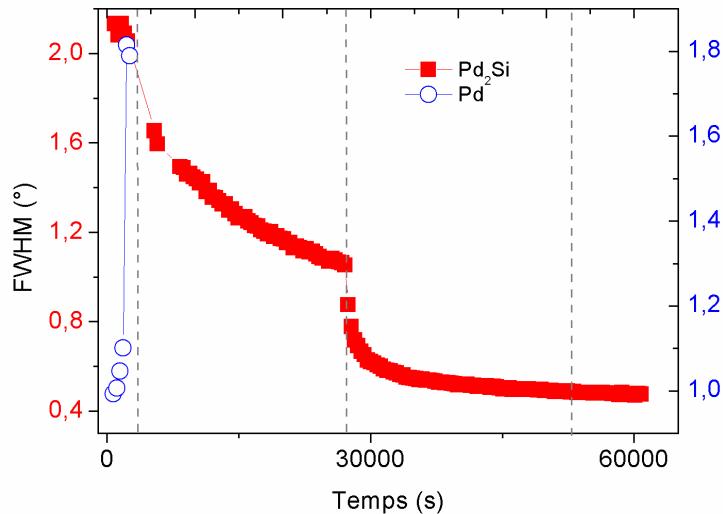


Figure 4.6. Largeur à mi-hauteur des pics de Bragg 002Pd₂Si (carrés rouges et échelle de gauche) et 111Pd (ronds bleus et échelle de droite) d'un échantillon de Pd(26nm)/Si(001) recuit sur la ligne DiffAbs.

b) Evolution des contraintes et des déformations lors de la siliciuration

L'expérience couplée de DRX et de mesure de courbure de substrat permet de suivre simultanément la variation de la déformation des mailles de Pd et Pd₂Si hors du plan ainsi que l'évolution de la force appliquée sur le substrat.

Les figures 4.7 et 4.8 présentent la variation des distances interréticulaires (a) des pics de Bragg 111Pd (cercles bleus et échelle de droite) et 002Pd₂Si (carrés rouges et échelle de gauche), ainsi que la variation de la force par unité de largeur (b), obtenue par mesure de courbure de substrat, lors des différentes expériences couplées menées sur DiffAbs.

La figure 4.7 présente les résultats obtenus durant le recuit de l'échantillon Pd(48 nm)/Si(001). Comme le montre la figure 4.7a, le paramètre de maille $d_{002\text{Pd}}$ évolue peu : la seule variation significative survient lors de la montée en température à l'étape Ia.

Durant les étapes où la réaction Pd-Si a lieu (étapes Ia, Ib et IIa), les distances interréticulaires des plans (111)Pd et (002)Pd₂Si varient très peu. Une fois le Pd totalement consommé (étape Ia), le paramètre $d_{002,\text{Pd}_2\text{Si}}$ décroît alors très fortement.

La force par unité de largeur, durant les étapes Ia, Ib et IIa, est la somme des forces appliquées par les films de Pd et Pd₂Si sur le substrat de Si. Elle décroît lorsque la température de l'échantillon augmente (étapes Ia et IIa). Durant l'isotherme (étape Ib), la force ne varie pas tandis

qu'elle croît très fortement durant les étapes IIb et III. La force par unité de largeur résulte alors seulement de la force appliquée par la seule phase Pd_2Si sur le substrat.

Pour l'échantillon $\text{Pd}(26 \text{ nm})/\text{Si}(001)$ (*cf.* Figure 4.8), le film de Pd est rapidement consommé (étape Ia). Le paramètre $d_{111,\text{Pd}}$ croît faiblement alors que $d_{002,\text{Pd}_2\text{Si}}$ décroît. Durant chaque isotherme, ce dernier paramètre tend asymptotiquement vers une valeur. Le même comportement est observé durant le refroidissement.

La force par unité de largeur croît fortement une fois le film de Pd totalement consommé (étape Ib). Puis elle augmente à chaque variation de température.

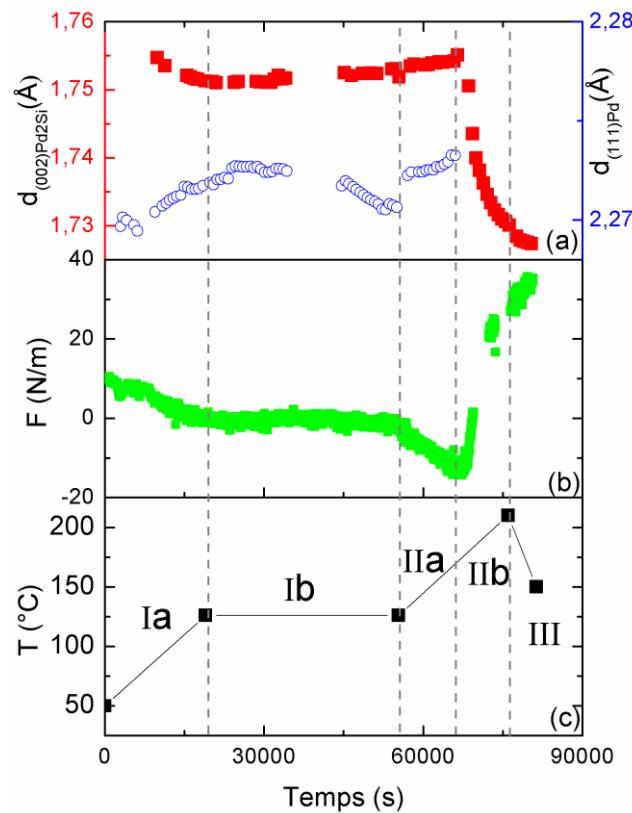


Figure 4.7. Evolution des distances interréticulaires (a) des plans $(111)\text{Pd}$ (cercles bleus et échelle de droite) et $(002)\text{Pd}_2\text{Si}$ (carrés rouges et échelle de gauche), de la force par unité de largeur obtenue par mesure de la courbure du substrat (b) et de la température (c) en fonction du temps, lors du recuit d'un échantillon de $\text{Pd}(48 \text{ nm})/\text{Si}(001)$ sur la ligne DiffAbs.

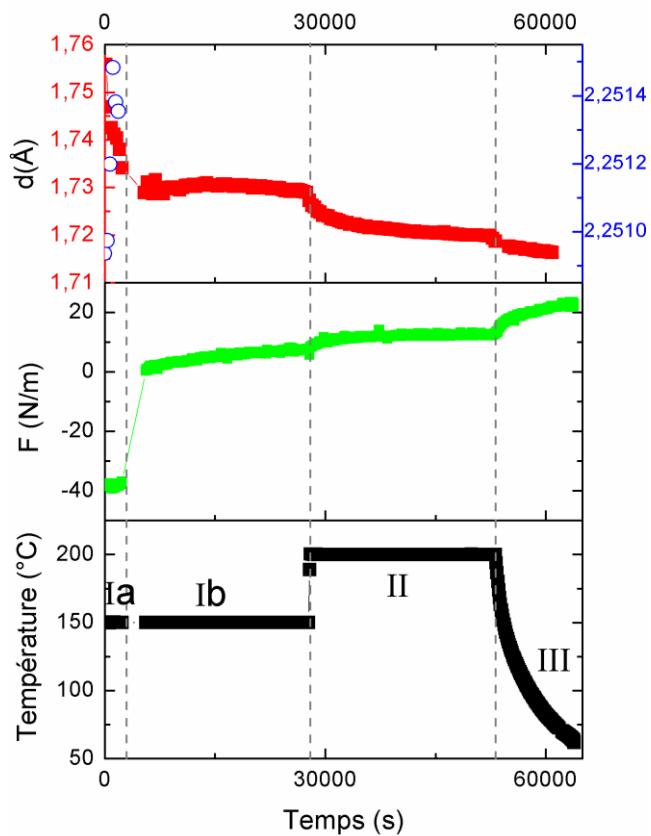


Figure 4.8. Evolution des distances interréticulaires (a) des plans (111)Pd (cercles bleus et échelle de droite) et (002)Pd₂Si (carrés rouges et échelle de gauche), de la force par unité de largeur obtenue par mesure de la courbure du substrat (b) et de la température (c) en fonction du temps, lors du recuit d'un échantillon de Pd(26 nm)/Si(001) sur la ligne DiffAbs.

c) Evolution des déformations dans le plan de base

Les pics **110Pd₂Si**, **210Pd₂Si** et **002Pd₂Si** sont parmi les pics de Bragg les plus intenses de la phase Pd₂Si [JCPDS_Pd2Si]. La mesure des distances interréticulaires des plans (110) et (210) permet de déterminer les déformations suivant deux directions dans le plan de base de la maille hexagonale de Pd₂Si. La mesure de la distance interréticulaire des plans (002) permet quant à elle d'obtenir la déformation suivant l'axe c. En étudiant ainsi l'évolution de ces 3 pics de Bragg, on peut en déduire les déformations suivant les normales à ces familles de plans (*cf.* section 3.d).

Un échantillon Pd(48 nm)/Si(001) a été recuit au laboratoire durant différentes isothermes : 80 °C (étape 1), 120 °C (étape 2), 160 °C (étape 3), 180 °C (étape 4), 200 °C (étape 5), 220 °C (étape 6) et 250 °C (étape 7). L'évolution des distances interréticulaires $d_{110,\text{Pd}_2\text{Si}}$, $d_{210,\text{Pd}_2\text{Si}}$ et $d_{002,\text{Pd}_2\text{Si}}$

des plans (110) avec $\Psi=80,3^\circ$, (210) avec $\Psi=83,4^\circ$ et (002) avec $\Psi=20^\circ$ durant les différentes isothermes est représentée en figure 4.9. Ces mesures ont été réalisées en configuration $\theta-20$, avec les optiques amont polycapillaires et aval fentes longues.

Les valeurs des paramètres $d_{110,\text{Pd}_2\text{Si}}$, $d_{210,\text{Pd}_2\text{Si}}$ augmentent faiblement durant les étapes 1, 2 et 3. Puis au début de l'isotherme à 180 °C (étape 4), elles augmentent fortement puis continuent de croître plus modérément au cours des dernières étapes.

Le paramètre $d_{002,\text{Pd}_2\text{Si}}$ (c) présente lui un comportement exactement antisymétrique: il varie très peu durant les 3 premières étapes, décroît fortement au cours de l'étape 4, et continue de décroître plus faiblement ensuite. On remarque que l'évolution du paramètre $d_{002,\text{Pd}_2\text{Si}}$ est comparable aux résultats obtenus pour l'échantillon Pd(48 nm)/Si(001) recuit sur la ligne DiffAbs (*cf.* Figure 4.7). Par analogie, on peut en conclure que la réaction Pd-Si est achevée ici à la fin de l'étape 3.

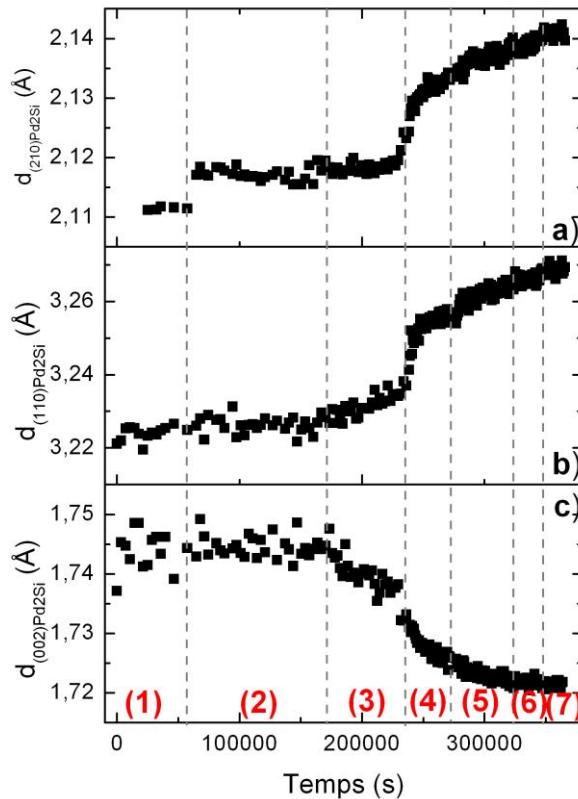


Figure 4.9. Evolution des paramètres $d_{210,\text{Pd}_2\text{Si}}$ (a), $d_{110,\text{Pd}_2\text{Si}}$ (b) et $d_{002,\text{Pd}_2\text{Si}}$ (c) au cours du recuit au laboratoire d'un échantillon Pd(48 nm)/Si(001). Cet échantillon a subi plusieurs isothermes : 80 °C (étape 1), 120 °C (étape 2), 160 °C (étape 3), 180 °C (étape 4), 200 °C (étape 5), 220 °C (étape 6) et 250 °C (étape 7).

En résumé, les échantillons Pd(48 nm)/Si(001) et Pd(26 nm)/Si(001) présentent une mince couche de siliciure Pd₂Si après dépôt, permettant ainsi le suivi de l'évolution des pics de Bragg du siliciure à partir de la température ambiante jusqu'à la température du recuit.

Les mesures couplées de DRX et de mesures de courbure mais aussi les mesures de DRX dans le plan mettent en évidence une variation de la déformation de la maille de Pd₂Si une fois le film de Pd totalement consommé. La maille de Pd₂Si est d'abord en compression dans le plan, puis relaxe lorsque le film de Pd est consommé.

De plus, on observe une évolution de l'intensité intégrée du pic de Bragg **002**Pd₂Si malgré la fin de la réaction Pd-Si, probablement reliée à une évolution de texture du film de Pd₂Si déjà formé.

3. Evolution de la texture

Précédemment, d'importantes évolutions de l'intensité intégrée et de la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg **002**Pd₂Si du siliciure (*cf.* section 4.2b) ont été mises en évidence après consommation complète du film de Pd. Ces variations peuvent s'expliquer par une variation de texture ou un changement du facteur de structure.

Afin d'évaluer l'évolution de la texture, des figures de pôles ont été réalisées pour différents pics de Bragg et à différentes étapes d'un recuit thermique. L'analyse des échantillons par MET permet par ailleurs de déterminer localement la relation d'orientation entre les grains de siliciure formés et le substrat.

a) Morphologie du siliciure formé

Après recuit d'une heure à 180 °C, un dépôt initial de 90 nm de Pd sur substrat Si(001) a partiellement réagi. L'analyse par MET en vue transverse (*cf.* Figure 4.10) révèle la présence de deux phases : le Pd non réagi en surface et le siliciure Pd₂Si à l'interface. Les couches de Pd et de Pd₂Si sont épaisses respectivement de 45 nm et 60 nm. La moitié du Pd déposé a réagi afin de former la phase Pd₂Si. De plus, l'interface entre le film de Pd₂Si et le substrat est très rugueuse.

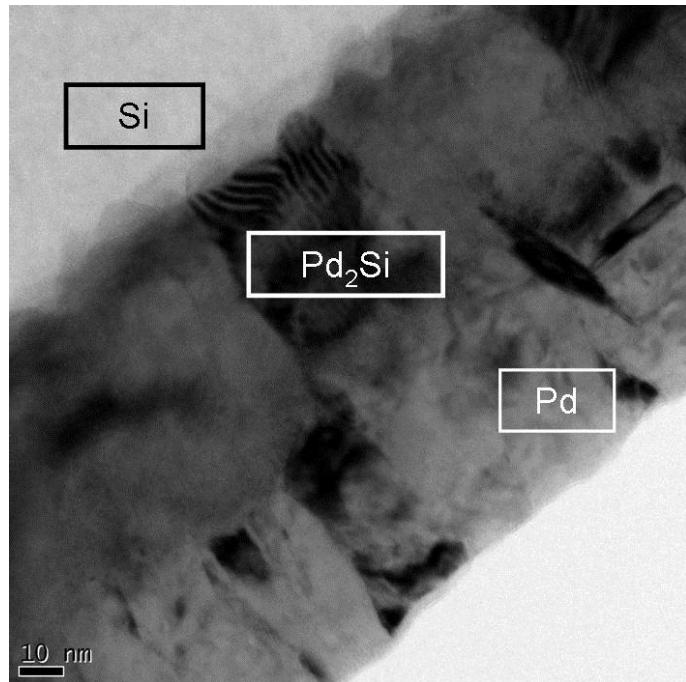


Figure 4.10. Micrographie MET, en vue transverse d'un échantillon Pd(90 nm)/Si(001), recuit à 180 °C pendant 1 heure. Le film est composé de 2 phases formant deux couches superposées : le Pd non réagi (en bas de l'image) et le siliciure Pd₂Si (couche légèrement plus sombre). L'interface entre le siliciure et le substrat de Si (en haut de l'image) est rugueuse.

Après recuit de l'échantillon de Pd(48 nm)/Si(001) durant l'expérience couplée menée sur DiffAbs, sa microstructure a été observée par MET en coupe transverse et en vue plane. L'épaisseur moyenne du siliciure formé est de 66 nm. En comparant les figures 4.10 et 4.11, on observe que l'interface entre le siliciure et le substrat est moins rugueuse une fois le Pd₂Si entièrement formé. En revanche, la surface du film de siliciure formé reste quant à elle très accidentée.

On peut distinguer sur la figure 4.11b le diaphragme de sélection d'aire utilisé pour réaliser le cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée (Selected Area Electron Diffraction - SAED) présenté en figure 4.12. La zone sélectionnée de l'échantillon a pour surface approximative 0,6 μm^2 et contient plusieurs milliers de grains de Pd₂Si. La forme et la taille des grains ne sont pas uniformes.

Le cliché SAED (*cf.* Figure 4.12) est constitué d'anneaux discontinus concentriques témoignant de la nature polycristalline du film de siliciure. Les taches les plus intenses du cliché proviennent du substrat de silicium.

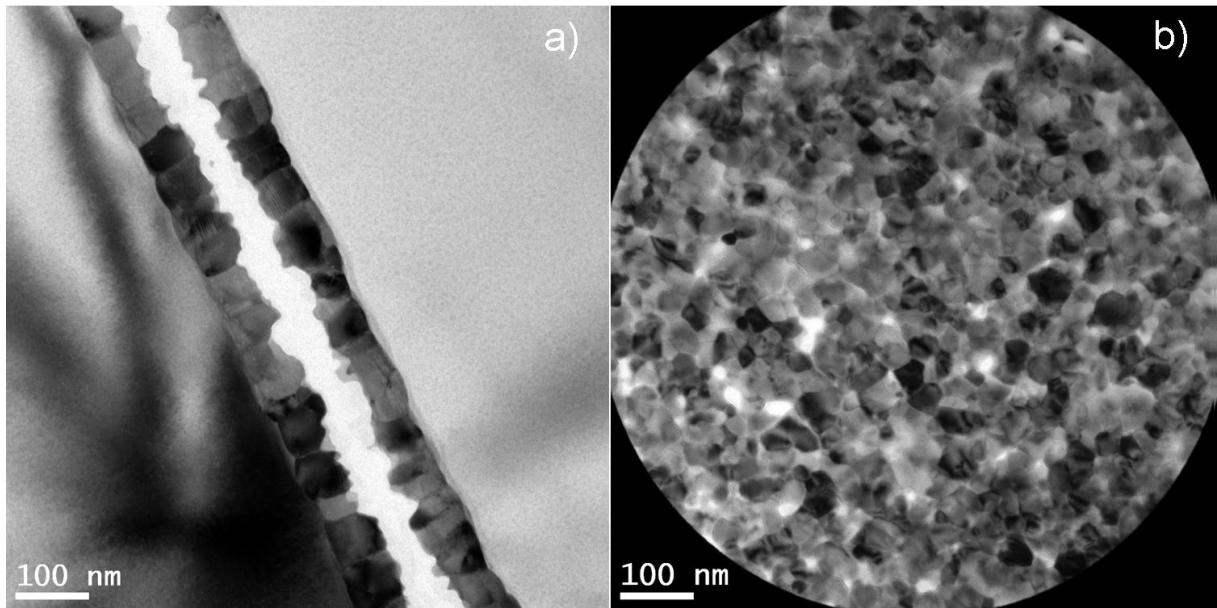


Figure 4.11. Micrographies MET en champ clair de l'échantillon de Pd(48 nm)/Si(001) recuit durant l'expérience couplée menée sur Diffabs (cf. chapitre 4, section 2.a). Observation en coupe transverse (a) et en vue plane (b). Le diaphragme de sélection d'aire utilisé pour réaliser le cliché SAED présenté en figure 4.12 est visible sur l'image.

Les anneaux correspondants aux familles de plans de la phase Pd_2Si donnant lieu à une intensité diffractée non-nulle sont repérés par les portions de cercles superposées au cliché expérimental. Ces réflexions et leurs intensités relatives sont reportées en annexe (cf. Annexe 2).

L'examen du cliché expérimental révèle que les taches de diffraction à l'intérieur des anneaux ne sont pas distribuées de façon équitable dans toutes les directions de l'espace mais forment des secteurs angulaires de dimensions finies. Ces secteurs forment un motif (cf. sélections elliptiques vertes, Figure 4.12) présentant une symétrie d'ordre 4. Cette caractéristique indique que le film est texturé, *i.e.* formé de grains présentant des orientations cristallines préférentielles. En particulier, on observe que les secteurs formés par les taches de diffraction provenant des réflexions **300**Pd₂Si se superposent aux taches de diffraction **220**Si (cf. Figure 4.12b) ce qui indique que ces familles de plans sont parallèles. On note que le faible désaccord paramétrique entre ces deux familles de plans ($d_{300,\text{Pd}_2\text{Si}} = 1,88 \text{ \AA}$ et $d_{220,\text{Si}} = 1,92 \text{ \AA}$) est *a priori* favorable à une orientation commune de ces plans cristallographiques.

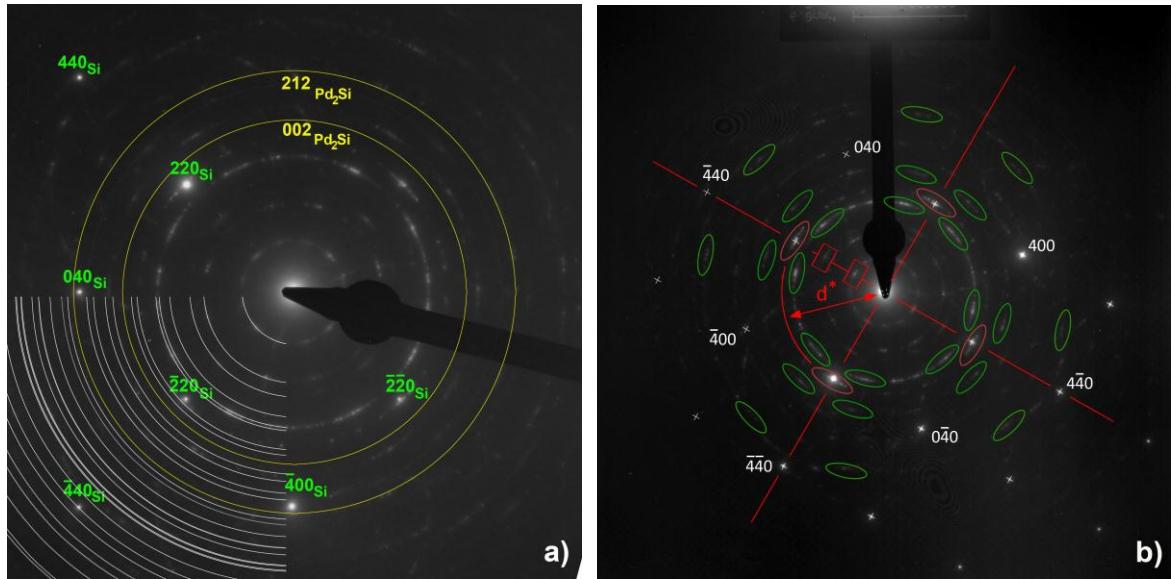


Figure 4.12. a) Cliché de diffraction en aire sélectionnée (SAED) réalisé sur l'échantillon de Pd(48 nm)/Si(001) recuit durant l'expérience couplée menée sur DiffAbs. La zone diffractante est visible sur la figure 4.11b. Les taches de diffraction observées sont réparties sur des anneaux concentriques (plus de 27 sur ce cliché) dont les rayons correspondent aux différentes familles de plans du Pd₂Si. On note que les réflexions 002_{Pd₂Si} et 212_{Pd₂Si} sont absentes, indiquant que ces plans cristallographiques sont systématiquement inclinés par rapport au faisceau électronique. b) Certaines régions des anneaux présentent une intensité plus forte constituant des secteurs discontinus. Ces secteurs forment un motif (sélections elliptiques vertes) présentant une symétrie d'ordre 4. On observe que certains secteurs se superposent aux réflexions 220_{Si} (sélections elliptiques rouges). La mesure du rayon $d^* \sim 5,3 \text{ nm}^{-1}$ de l'anneau correspond à la réflexion 300_{Pd₂Si}.

Par ailleurs, les anneaux correspondant aux plans (002)Pd₂Si et (212)Pd₂Si sont manquants, indiquant que ces plans sont faiblement inclinés par rapport à la surface de la lame de microscopie.

La figure 4.13a montre l'interface, observée en MET en coupe transverse, entre le siliciure Pd₂Si et le substrat de Si pour l'échantillon Pd(48 nm)/Si(001) recuit durant l'expérience couplée menée sur Diffabs. La figure 4.13b est la transformée de Fourier (FFT) de la figure 4.13a. Les taches repérées par des carrés correspondent aux zones de l'image contenant le substrat de silicium et les taches repérées par des cercles correspondent aux zones contenant la phase Pd₂Si. Cette figure met en évidence une désorientation locale de 8,5° entre les plans (1 $\bar{2}$ 0)Pd₂Si et (1 $\bar{1}$ 0)Si et entre les plans (001)Pd₂Si et (001)Si.

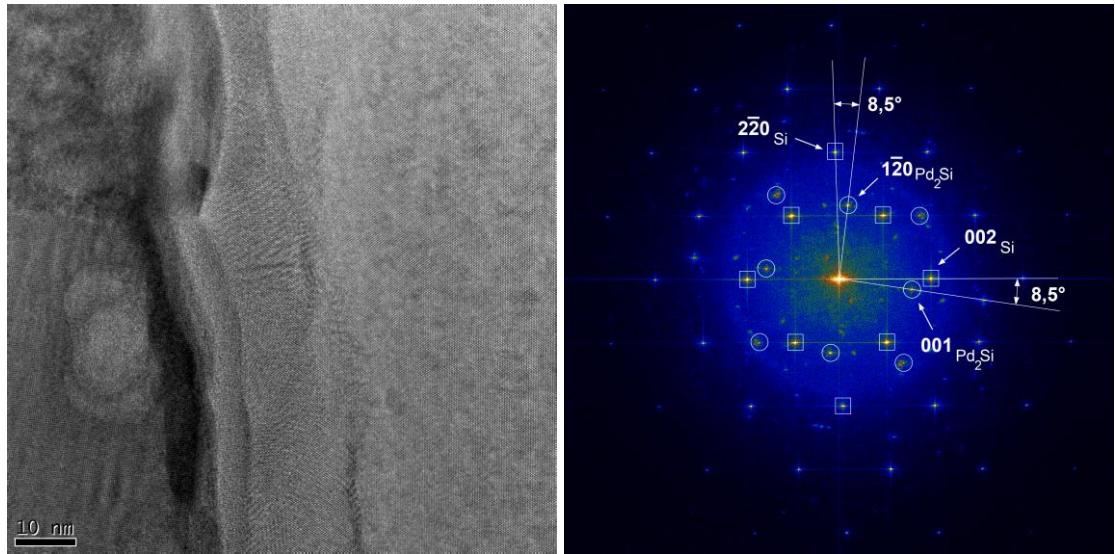


Figure 4.13. À gauche : micrographie MET-HR de l'échantillon de Pd(48 nm)/Si(001) recuit durant l'expérience couplée menée sur Diffabs (*cf. chapitre 4, section 2.a*) et observé en coupe transverse. À droite : transformée de Fourier de l'image de gauche.

b) Analyse de la texture

L'analyse des images MET indique l'existence d'une relation d'orientation entre le silicium Pd₂Si et le substrat de Si : (110)Si // (100)Pd₂Si. De plus, on observe une légère désorientation entre les plans (120)Pd₂Si et (110)Si et entre les plans (001)Pd₂Si et (001)Si, estimée à $\sim 8,5^\circ$. Cette valeur de désorientation correspond précisément à celle mesurée par DRX à l'aide de la figure de pôles réalisée pour le pic de Bragg 002Pd₂Si (*cf. Figure 4.14*).

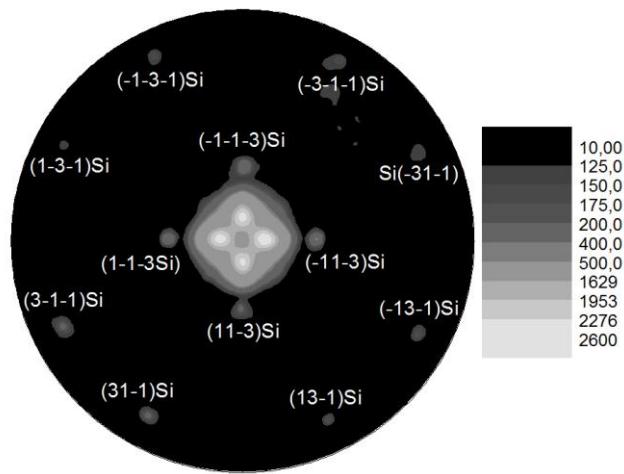


Figure 4.14. Figure de pôles pour le pic de Bragg 002Pd₂Si ($0 \leq \Psi \leq 90^\circ$ et $0 \leq \phi \leq 360^\circ$), obtenue au laboratoire avec l'échantillon Pd(48 nm)/Si(001) étudié durant l'expérience couplée menée sur DiffAbs. La figure de pôles a été réalisée dans un domaine en ϕ réduit, l'image présentée ici a donc été symétrisée. L'intensité (coups/s) est représentée en niveaux de gris.

En effet, cette figure de pôles est composée en son centre de quatre taches provenant du Pd_2Si et centrées à $\Psi=8,5^\circ$, ce qui signifie que les plans $(002)\text{Pd}_2\text{Si}$ sont désorientés par rapport à la normale à la surface de l'échantillon et donc par rapport aux plans $(001)\text{Si}$. De plus, la présence de quatre taches indique la présence de quatre variants d'orientation du Pd_2Si désorientés les uns par rapport aux autres de 90° , comme illustré dans la figure 4.15.

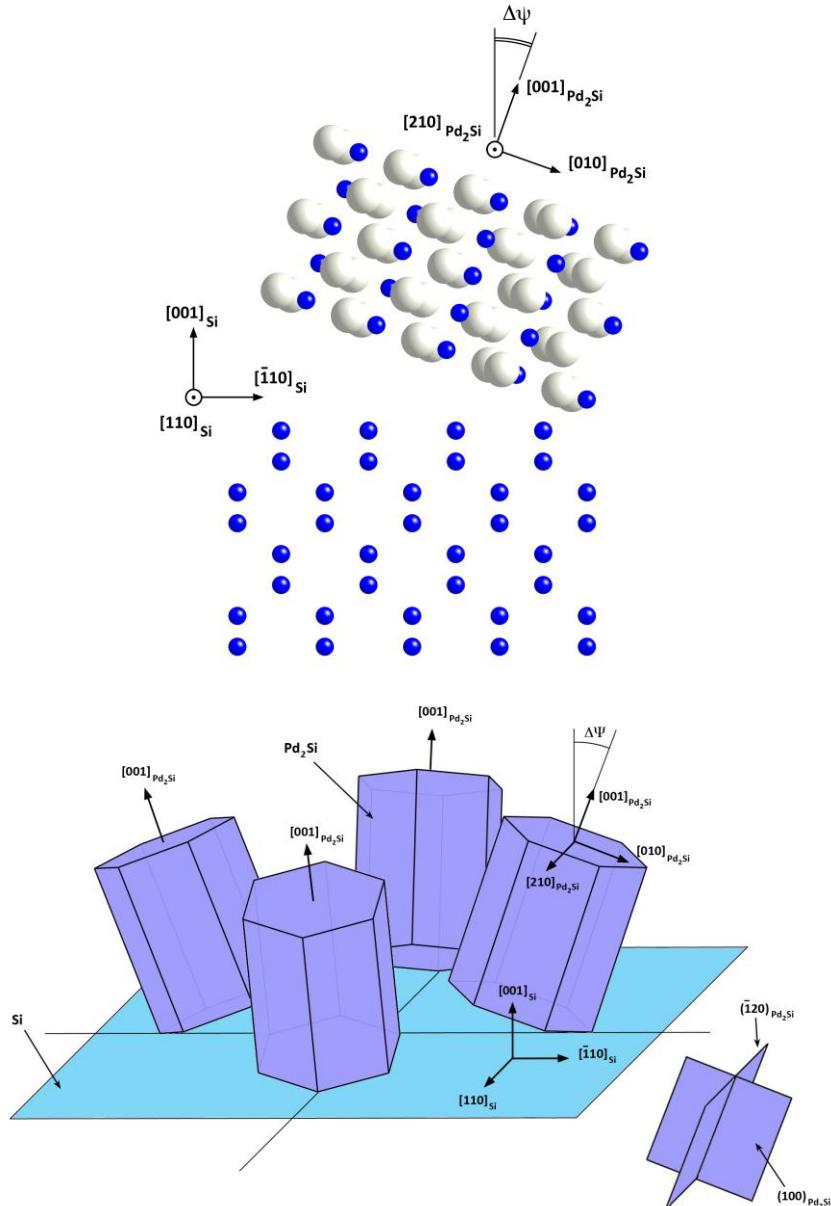


Figure 4.15. En haut: représentation schématique des structures de Pd_2Si et Si . En bas: schéma représentant les 4 variants de la maille de Pd_2Si désorientés les uns par rapport aux autres de 90° dans le plan du film. La désorientation entre les plans $(001)\text{Pd}_2\text{Si}$ et $(001)\text{Si}$ et entre les plans $(1\bar{2}0)\text{Pd}_2\text{Si}$ et $(1\bar{1}0)\text{Si}$ n'est représentée que pour l'un des quatre variants (celui de droite).

Les relations d'orientation obtenues ont permis de simuler les figures de pôles **111**, **321** et **212Pd₂Si** (*cf. Figure 4.16*). Les losanges noirs proviennent de la diffraction de plans du Si alors que les croix blanches proviennent de plans du siliciure. Les taches issues de la diffraction par l'un des quatre variants du Pd₂Si sont représentées par les croix encadrées.

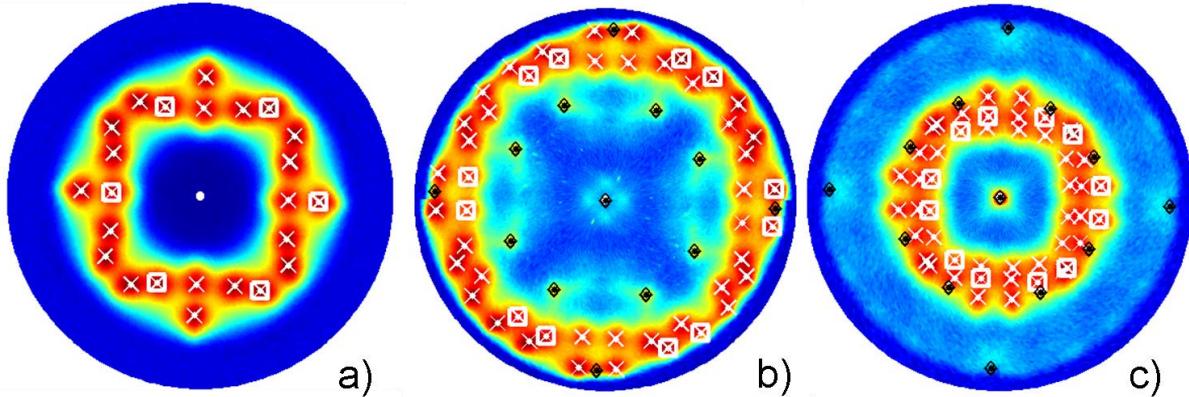


Figure 4.16. Figures de pôles pour les pics de Bragg (111) (a), (321) (b) et (212) (c) du Pd₂Si. Elles ont été obtenues avec l'échantillon Pd(48 nm)/Si(001) utilisé durant l'expérience couplée menée sur DiffAbs. Les figures de pôles ont été réalisées dans un domaine en φ réduit, les images présentes ici ont été symétrisées. Les losanges noirs correspondent à la diffraction par les plans du Si et les croix blanches proviennent de la contribution du siliciure Pd₂Si. Les croix encadrées correspondent à la diffraction par l'un des 4 variants de la maille de Pd₂Si. $0 \leq \Psi \leq 90^\circ$ et $0 \leq \varphi \leq 360^\circ$. Le rouge (bleu) indique des régions où le signal de diffraction est très (peu) intense.

c) Evolution des figures de pôles lors d'un traitement thermique

Des figures de pôles pour le pic de Bragg **111Pd₂Si** ont été enregistrées, sur la ligne DiffAbs, après dépôt du film de Pd puis lors du recuit d'un échantillon Pd(48 nm)/Si(001), à 150 °C et 300 °C (*cf. Figure 4.17*). Ces figures de pôles ont été obtenues avec des valeurs de Ψ variant de 0° à 90°. Les figures de pôles ont été réalisées dans un domaine en φ réduit, les images présentes ont été symétrisées. Elles mettent en évidence une évolution de la position de chaque tache de la figure de pôles en φ et Ψ lors du traitement thermique. Les croix encadrées représentent les réflexions obtenues pour un variant du Pd₂Si.

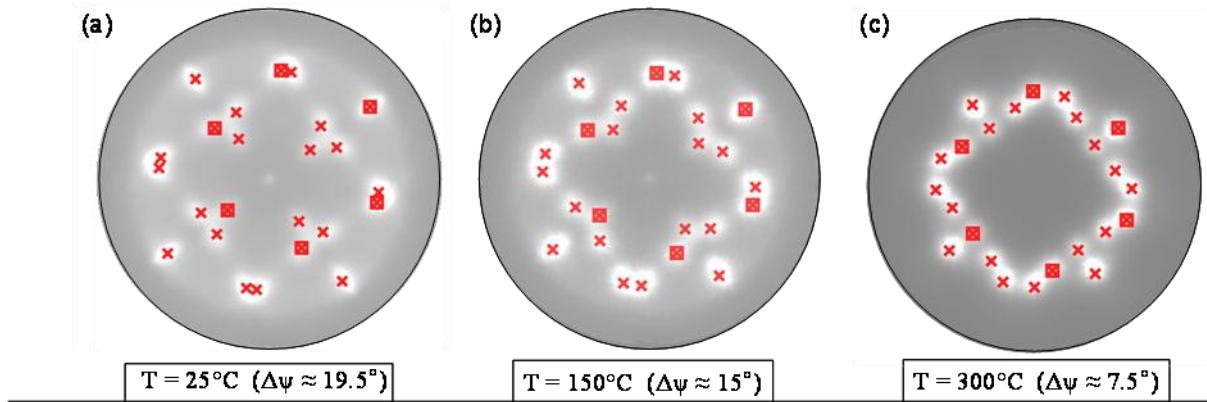


Figure 4.17. Figures de pôles pour le pic de Bragg 111Pd₂Si réalisées sur la ligne DiffAbs avec l'échantillon Pd(48 nm)/Si(001) à différentes températures : 30 °C (a), 150 °C (b), 300 °C (c).

De plus, un même échantillon Pd(48 nm)/Si(001) a subi un recuit isotherme à 120 °C, au cours duquel l'évolution d'un unique variant est suivie pour la réflexion 111Pd₂Si ($\Psi=26^\circ$ et $\varphi=30^\circ$ initialement). Au cours du recuit, le siliciure croît. On observe ainsi l'augmentation de l'intensité intégrée du pic de Bragg et la décroissance de la largeur à mi-hauteur (FWHM) selon Ψ (*cf.* Figure 4.18) et la décroissance de la largeur à mi-hauteur, ω_Ψ selon Ψ (*cf.* Figure 4.18c). Ce pic présente une importante largeur à mi-hauteur ω_Ψ selon Ψ . La rotation de la maille de Pd₂Si est un mécanisme continu dans le temps. La position en Ψ varie de 2,5° en 10 h. $\Delta\Psi$ correspond à la désorientation entre les plans (001)Pd₂Si et (001)Si (*cf.* Figure 4.18d).

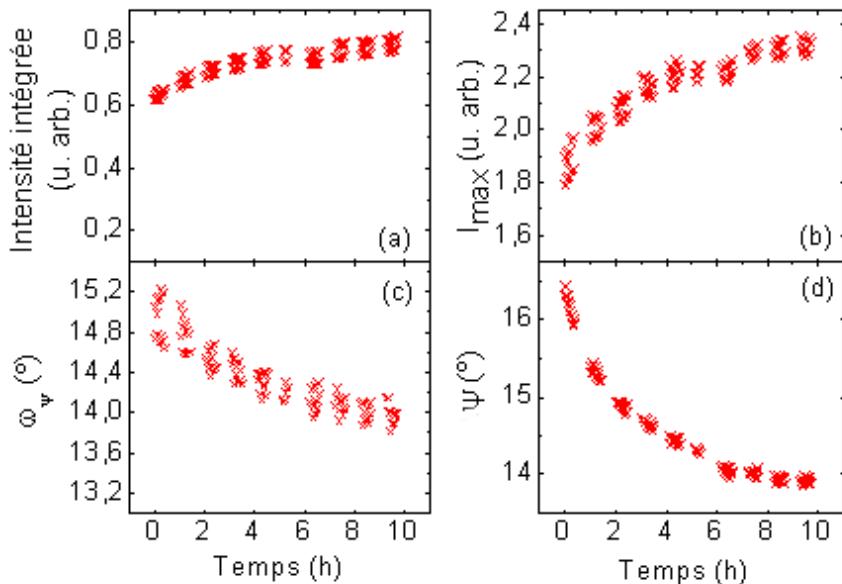


Figure 4.18. Variation de la largeur à mi-hauteur selon Ψ (FWHM), de l'intensité intégrée et de la position en Ψ d'un variant pour le pic de Bragg 111Pd₂Si, au cours d'un recuit isotherme à 120 °C.

Au laboratoire, des figures de pôles ont été réalisées pour le pic de Bragg **002Pd₂Si**, avec un échantillon Pd(48 nm)/Si(100) à température ambiante puis recuit à 200 °C. Elles ont été réalisées avec des valeurs de Ψ allant de 0° à 24°, et des valeurs de φ allant de 0° à 180° (cf. Figure 4.19). Pour un échantillon non recuit, la figure est composée de 4 pics : 2 taches très larges en φ et Ψ et centrées à $\Psi=19^\circ$ et 2 autres taches centrées à $\Psi=20^\circ$. La figure 4.19b a été réalisée après un recuit de 48 h à 200 °C avec des valeurs de Ψ allant de 0° à 21°. Les très larges taches sont désormais centrées à $\Psi=4,5^\circ$ alors que les petites taches centrées à $\Psi=20^\circ$ ont disparu. Ces dernières taches ne peuvent provenir du substrat, car elles disparaissent. Elles proviennent donc d'une autre phase. Aucune réflexion associée au Pd ne pouvant correspondre aux taches observées à ces positions sur la figure de pôles, on peut supposer que celles-ci proviennent du siliciure Pd₂Si avec une orientation différente de celle correspondant aux taches centrées initialement à $\Psi=19^\circ$.

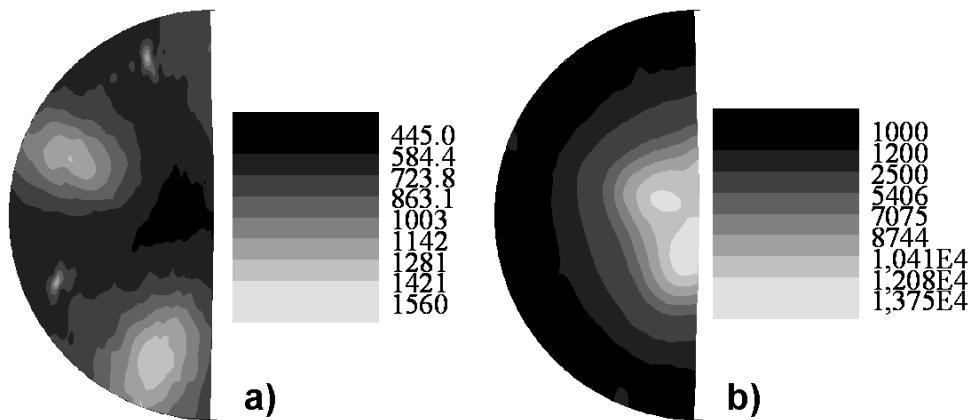


Figure 4.19. Figures de pôles réalisées pour le pic de Bragg 002Pd₂Si au laboratoire, avec l'échantillon Pd(48 nm)/Si(001) à différentes températures : 30 °C (a), 200 °C (b).

Pour ces dernières figures, l'angle Ψ définit l'angle de désorientation entre les plans (002)Pd₂Si et la normale à la surface de l'échantillon. Ces figures révèlent que l'amplitude de rotation de la maille est importante (amplitude de 16° en Ψ pour un recuit de 48 h).

d) Evolution de la rotation et de la déformation

Afin de comprendre le mécanisme et connaître les paramètres favorables à la rotation de la maille de Pd₂Si, une expérience est réalisée en laboratoire avec un échantillon

Pd(48 nm)/Si(001). Les variations en 2θ et Ψ d'une des 4 taches de la figure de pôles, pour le pic de Bragg **002**Pd₂Si sont suivies au cours d'un cycle de traitements thermiques.

L'échantillon subit plusieurs longs recuits isothermes. À chaque changement de température, la température est élevée rapidement, avec une rampe de 50 °C/min. L'échantillon subit un premier recuit isotherme à 80 °C pendant 21 heures et un deuxième à 120 °C pendant 32 heures. Lors de ces étapes du traitement thermique, le paramètre d_{002,Pd_2Si} croît (*cf.* Figure 4.20, étape 1). En augmentant la température jusqu'à 160 °C (étape 3), la valeur du paramètre d_{002,Pd_2Si} augmente fortement puis décroît rapidement. En comparant ces résultats avec ceux des expériences réalisées sur DiffAbs, on peut donc en conclure que durant les 3 premières étapes, la maille de Pd₂Si est en compression dans le plan en raison de la formation du siliciure. Une fois le Pd consommé, la maille relaxe durant les dernières étapes. À la fin du traitement thermique, la déformation ε_3 selon l'axe **c** est de 0,05 %.

$$\varepsilon_3 = \frac{d_{002}(T) - d_{002}^0(T)}{d_{002}^0(T)} \quad (\text{Équation 4. 2})$$

avec $d_{002}^0(T = 25^\circ\text{C}) = 1,7165 \text{ \AA}.$

La maille est donc pratiquement totalement relaxée.

Au début du recuit, l'angle Ψ vaut 21,6°. Lors de la première étape, sa valeur décroît puis tend vers 18,5°. En augmentant la température jusqu'à 120 °C, la valeur de l'angle varie brutalement de 4,5°, puis diminue très faiblement ($\Psi = 13^\circ$) malgré 32 h de recuit.

Lors de l'étape 3, la valeur de l'angle décroît fortement jusqu'à 5° alors que la mise en compression devient plus importante puis reste constante jusqu'à la fin du traitement thermique. Au cours de ces premiers recuits, la rotation des plans a lieu en début d'étape, c'est-à-dire lors de l'élévation de température de l'échantillon, puis la désorientation évolue très peu. On note que la rotation des grains n'évolue que très faiblement à partir de l'étape 4, l'essentiel de la rotation ayant eu lieu au cours des trois premières étapes.

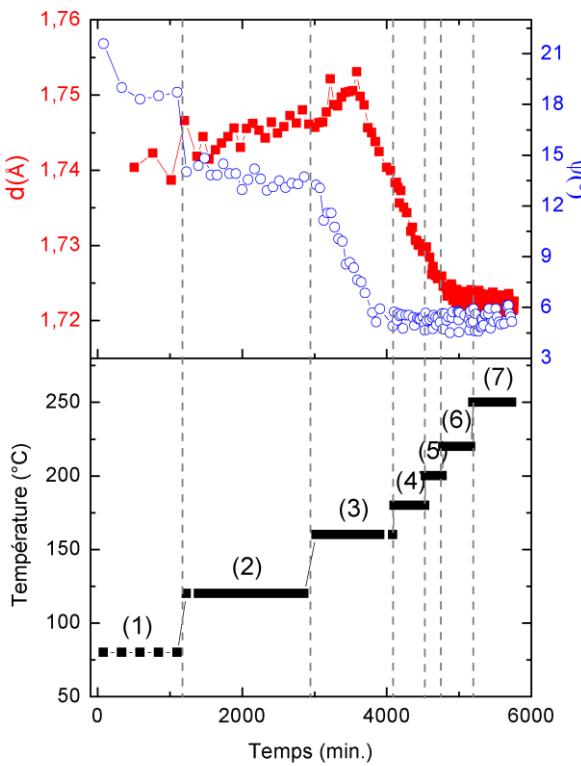


Figure 4.20. Evolution du paramètre $d_{002,\text{Pd}_2\text{Si}}$ (carrés rouges), de l'angle ψ (cercles bleus) du pic de Bragg $002\text{Pd}_2\text{Si}$ et de la température au cours du traitement thermique subi par l'échantillon $\text{Pd}(48 \text{ nm})/\text{Si}(001)$ au laboratoire. L'échantillon a été recuit à 80°C pendant 21h (étape 1), puis à 120°C pendant 32h (étape 2), à 160°C pendant 17h (étape 3), à 180°C pendant 7h (étape 4), à 200°C pendant 14h (étape 5), à 220°C pendant 6h (étape 6) et à 250°C pendant 4h (étape 7).

Un traitement thermique différent est appliqué à un second échantillon $\text{Pd}(48 \text{ nm})/\text{Si}(001)$. Il a été recuit à 120°C pendant 15h30, à 160°C pendant 6h et à 200°C pendant 2h30. Les évolutions du paramètre de maille $d_{002,\text{Pd}_2\text{Si}}$ ainsi que de l'angle Ψ (*cf. Figure 4.21*) sont identiques à la précédente expérience (*cf. Figure 4.20*). L'angle Ψ diminue faiblement lors du premier recuit isotherme, puis fortement lorsque la température de l'échantillon augmente (étape 2). Cette forte variation est observée alors que le paramètre $d_{002,\text{Pd}_2\text{Si}}$ diminue. Ainsi, la maille de Pd_2Si subit une déformation négative suivant l'axe c (*cf. Figure 4.21*).

La largeur à mi-hauteur du pic de Bragg suivant 2θ (*cf. Figure 4.22*) ne varie pas au cours de la première étape mais augmente fortement durant l'étape 2. Puis elle diminue fortement lors de l'étape 3. Cette croissance de la FWHM suivant 2θ peut s'expliquer par une répartition de déformation des grains dans le film de Pd_2Si qui s'homogénéiserait durant l'étape 3. La largeur à mi-hauteur du spectre suivant Ψ (*cf. Figure 4.22*) augmente fortement lors de l'étape 2 puis diminue lors de l'étape 3. Lors de l'étape 2, la forte croissance de FWHM suivant Ψ peut

s'expliquer par une dispersion d'orientations, l'ensemble des grains ne présentant pas alors la même relation d'orientation. La diminution durant l'étape 3 peut s'expliquer par une distribution de déformation.

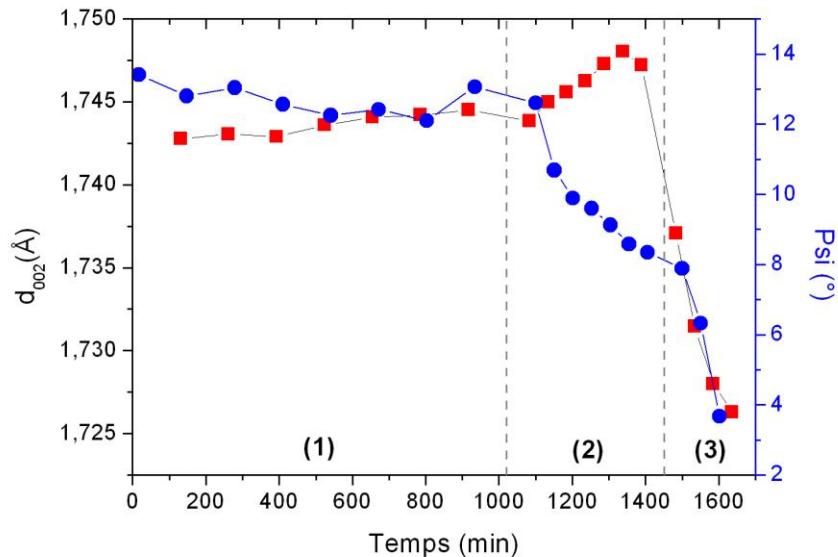


Figure 4.21. Evolution du paramètre $d_{002, \text{Pd}_2\text{Si}}$ (carrés rouges) et de l'angle Ψ (cercles bleus) du pic de Bragg 002Pd₂Si d'un échantillon Pd(48 nm)/Si(001) mesurés lors d'un recuit thermique réalisé au laboratoire. L'échantillon a été recuit à 120 °C (1) pendant 15h30, à 160 °C (2) pendant 6h et à 200 °C (3) pendant 2h30.

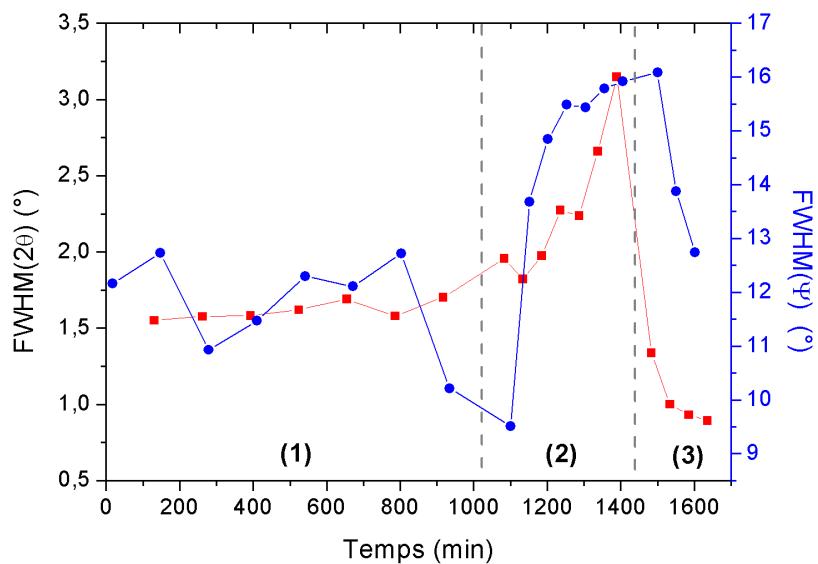


Figure 4.22. Evolution des largeurs à mi hauteur (FWHM) du pic de Bragg 002Pd₂Si suivant 2θ (carrés rouges) et suivant Ψ (cercles bleus) mesurées lors d'un recuit thermique réalisé au laboratoire d'un échantillon Pd(48 nm)/Si(001).

Des mesures de DRX ont permis de suivre l'évolution des distances interréticulaires $d_{210,\text{Pd}_2\text{Si}}$, $d_{110,\text{Pd}_2\text{Si}}$ et $d_{002,\text{Pd}_2\text{Si}}$ au cours de différents recuits isothermes successifs (cf. section 2c). Les déformations suivant les directions [110] et [540] (cf. Figure 4.23) sont définies à l'aide des équations suivantes:

$$\varepsilon_{[110],\text{Pd}_2\text{Si}} = \frac{d_{110,\text{Pd}_2\text{Si}} - d_{110}^{\text{ref}}}{d_{110}^{\text{ref}}} \quad (\text{Équation 4. 3})$$

$$\varepsilon_{[540],\text{Pd}_2\text{Si}} = \frac{d_{210,\text{Pd}_2\text{Si}} - d_{210}^{\text{ref}}}{d_{210}^{\text{ref}}} \quad (\text{Équation 4. 4})$$

$$d^{\text{ref}} = d_0(T_0)(1 + \alpha_{\parallel} \Delta T) \quad (\text{Équation 4. 5})$$

De plus, les variations des angles Ψ pour les pics de Bragg **110**Pd₂Si et **210**Pd₂Si ont été suivies simultanément (cf. Figure 4.24).

Au cours des deux premières étapes, aucune évolution des déformations $\varepsilon_{[540],\text{Pd}_2\text{Si}}$ et $\varepsilon_{[110],\text{Pd}_2\text{Si}}$ n'est observable. Néanmoins l'angle Ψ_{110} augmente au cours du temps. Au cours de l'étape 3, la température est élevée jusqu'à 160 °C, la déformation $\varepsilon_{[110]}$ augmente faiblement alors que l'angle Ψ_{110} augmente brusquement. La rotation de la maille de Pd₂Si est importante. Au cours de l'étape 4, les déformations $\varepsilon_{[540]}$ et $\varepsilon_{[110]}$ augmentent fortement et tendent vers 0 jusqu'à la fin du recuit alors que les angles Ψ_{110} et Ψ_{540} n'évoluent plus. La maille est totalement relaxée à la fin du traitement thermique.

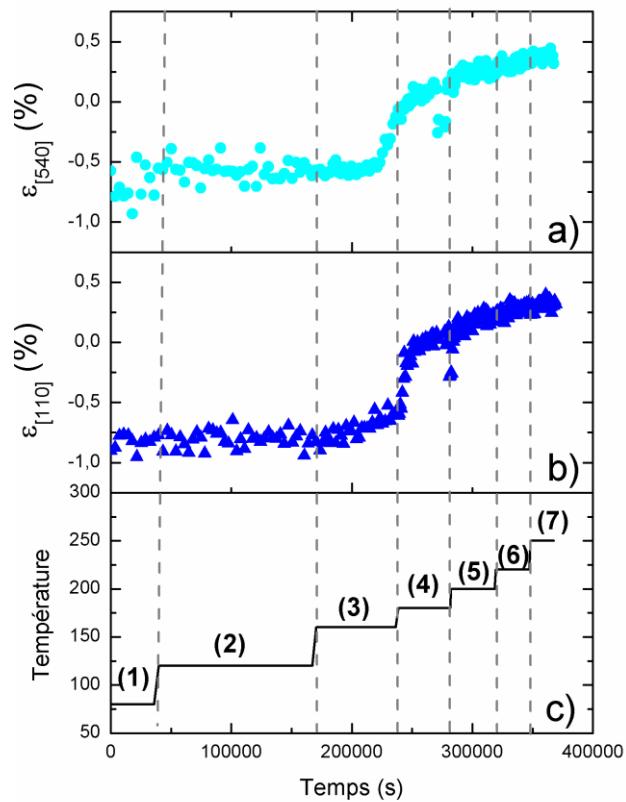


Figure 4.23. Variation des déformations suivant les directions [540] et [110] déduites des distances interréticulaires $d_{210,\text{Pd}_2\text{Si}}$ et $d_{110,\text{Pd}_2\text{Si}}$ mesurées au cours du traitement thermique de l'échantillon Pd(48 nm)/Si(001) défini dans la section 2c.

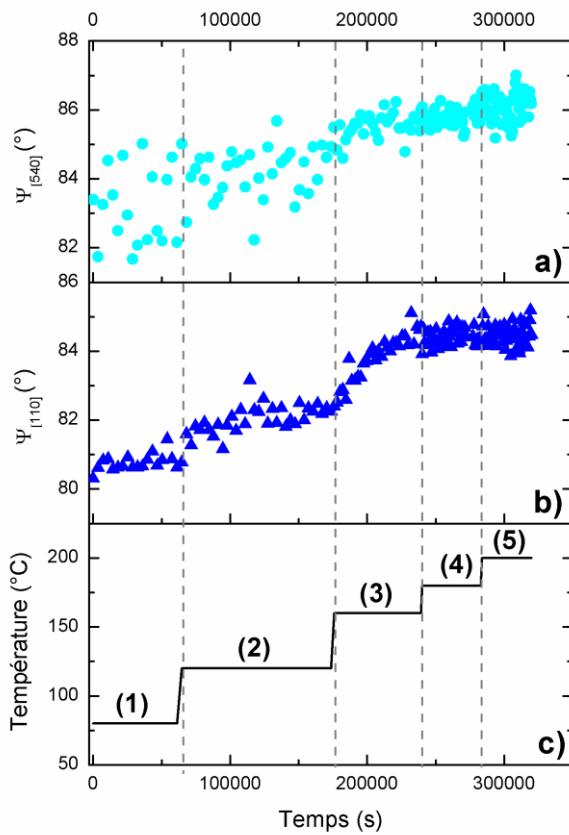


Figure 4.24. Variation des angles Ψ pour les pics de Bragg 110Pd₂Si et 210 Pd₂Si mesurés au cours des cinq premières étapes du traitement thermique de l'échantillon Pd(48 nm)/Si(001) défini dans la section 2c.

En résumé, les images MET *post mortem* de l'échantillon Pd(48 nm)/Si(001), après recuit lors de l'expérience couplée, présentent une surface et une interface entre le silicium et le substrat très rugueuses. De plus, l'analyse des images MET-HR met en évidence une relation entre les grains de Pd₂Si formés et le substrat : (110)Si // (100)Pd₂Si, mais aussi une désorientation entre les plans (1 $\bar{2}$ 0)Pd₂Si et (1 $\bar{1}$ 0)Si et entre les plans (001)Pd₂Si et (001)Si qui évolue au cours du traitement thermique. De plus, les mesures de DRX montrent que la déformation hors du plan (suivant l'axe c) et la rotation évoluent simultanément : on observe une importante diminution de l'angle Ψ alors que la maille du silicium subit une forte déformation en compression. Par ailleurs, on observe que la déformation dans le plan de la maille est en tension.

Les figures de pôles réalisées sur ce même échantillon prouvent que le Pd₂Si ne possède pas de texture de fibre, comme annoncé dans la littérature [Buckley_1972], mais présentent des taches localisées qui témoignent d'une relation d'épitaxie particulière. En tenant compte de ces relations d'orientation, les figures de pôles sont simulées, révélant la présence de quatre variants

d'orientation et une rotation continue des grains de Pd_2Si , qui n'a jamais été observée auparavant dans la littérature.

4. Discussion

a) Cinétique de réaction

Pour le système $\text{Pd}/\text{Si}(001)$, on observe une importante croissance de l'intensité intégrée du pic de Bragg **002** Pd_2Si (*cf.* Figure 4.3, étape IIb et Figure 4.5, étapes Ia et Ib) une fois le Pd entièrement consommé, ainsi qu'une forte décroissance de la largeur à mi-hauteur de ce pic (*cf.* Figure 4.4 et 4.6). La variation de l'intensité intégrée suivant 2θ peut être due à une évolution de l'orientation des grains de Pd_2Si à quantité de matière constante. Une telle évolution de texture ne peut être mise en évidence que par un balayage en ψ ou en ω , montré ultérieurement dans le chapitre (*cf.* section 4 d). La diminution de la FWHM du pic de Bragg **002** Pd_2Si peut quant à elle être attribuée à une homogénéisation de la déformation des grains formés dans l'épaisseur de la couche [Gergaud_2003] qui découlerait soit d'un mécanisme de relaxation élastique ou plastique, soit de variations locales de composition chimique.

L'évolution du carré de l'intensité intégrée I^2 du pic de Bragg **002** Pd_2Si est représentée en fonction du temps pour les échantillons $\text{Pd}(26 \text{ nm})/\text{Si}(001)$ (*cf.* Figure 4.25a) et $\text{Pd}(48 \text{ nm})/\text{Si}(001)$ (*cf.* Figure 4.25b) lors de la première étape (Ia) du traitement thermique subi lors des expériences couplées menées sur DiffAbs sur les figures 4.3. et 4.5. Pour chaque échantillon, I^2 varie linéairement avec le temps. Il a été précédemment montré que la désorientation évolue lorsque la maille de Pd_2Si subit une forte contrainte en compression. Or, pour l'échantillon $\text{Pd}(48 \text{ nm})/\text{Si}(001)$, le paramètre $d_{002,\text{Pd}_2\text{Si}}$ évolue très peu au cours du recuit isotherme à 125 °C. L'évolution de l'intensité intégrée n'est pas corrélée avec l'évolution de la texture lors de cette étape du recuit mais indique une croissance parabolique du siliciure et donc une réaction contrôlée par la diffusion [Buaud_1993].

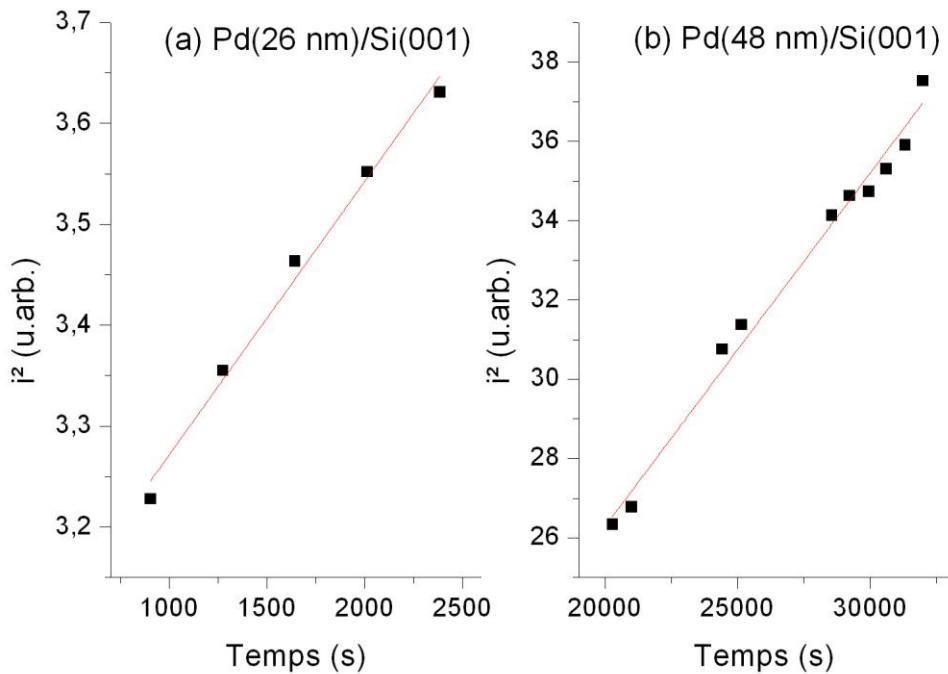


Figure 4.25. Evolution du carré de l'intensité intégrée (I^2) du pic de Bragg $002Pd_2Si$ obtenue durant les expériences couplées menées sur DiffAbs, avec les échantillons Pd(26 nm)/Si(001) durant l'isotherme à 150 °C(a) et Pd(48 nm)/Si(001) durant l'isotherme à 125 °C (b).

Comme précédemment décrit dans le chapitre 3 (*cf. section 3.4b*), le taux de croissance peut être déterminé à partir de l'intensité intégrée du pic de Bragg.

Pour l'échantillon Pd(48 nm)/Si(001) à 125 °C, la valeur obtenue du taux de croissance vaut $3,01 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ et est proche de celle calculée par Coulman et Chen [Coulman_1986] ($D=2,65 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$, pour un recuit à 125 °C).

Pour une plus faible épaisseur de Pd (Pd(26 nm)/Si(001)) à 150 °C, la valeur du taux de croissance obtenue vaut $7,31 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ et est supérieure à la valeur calculée par Coulman et Chen [Coulman_1986] ($D=1,643 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$, pour un recuit à 150 °C).

Afin de déterminer l'énergie d'activation E_a , le carré de l'intensité intégrée de l'échantillon Pd(48 nm)/Si(001) est tracé dans la figure 26.a lors des 3 premières étapes du traitement thermique réalisé au laboratoire et décrit dans le chapitre 4, section 2c. La vitesse de croissance est déterminée pour chaque température (*cf. Figure 4.25b*) : la croissance du siliciure est thermiquement activée avec une énergie d'activation E_a de 0,97 eV, valeur très éloignée de celles estimées ($E_a > 1,27 \text{ eV}$) dans certains travaux [Bower_1973, Gergaud_2003] mais proches de celle rapportée par Zingu *et al* ($E_a \sim 1 \text{ eV}$) [Zingu_1984].

La dispersion des valeurs obtenues dans la littérature peut s'expliquer par des conditions expérimentales différentes. La concentration d'impuretés injectées lors du dépôt du film métallique, ainsi que le dopage du substrat peuvent augmenter l'énergie d'activation [Cheung_1981, Wittmer_1983]. Par ailleurs il faut noter que l'importante évolution de la texture au cours de la réaction (*cf.* paragraphe suivant) rend l'utilisation de l'intensité intégrée en 20 relativement peu fiable pour caractériser le volume du siliciure formé.

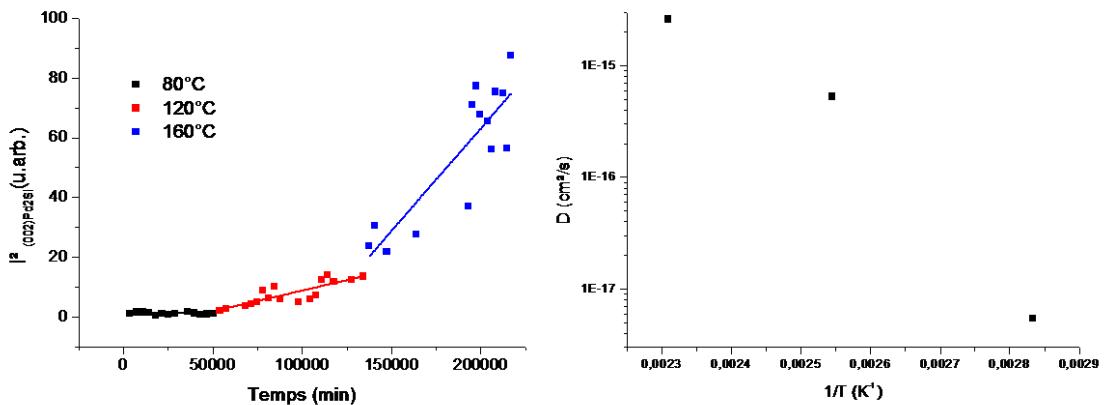


Figure 4.26. (a) Evolution du carré de l'intensité intégrée du pic de Bragg (002)Pd₂Si (a) lors des recuits isothermes (80 °C, 120 °C, 160 °C) de l'échantillon Pd(48 nm)/Si(001) réalisés au laboratoire et décrits dans le chapitre 4.2c et (b) variation du taux de croissance en fonction de 1/T.

b) Coefficients de dilatation thermique du Pd₂Si

Lors de l'expérience menée au laboratoire afin de mesurer les déformations dans le plan et hors du plan de la maille de Pd₂Si, l'échantillon Pd(48 nm)/Si(001) a subi un traitement thermique de plusieurs jours (*cf.* Figure 4.9). Lors des dernières étapes (étapes 5, 6 et 7) du recuit, le paramètre $d_{002,\text{Pd}_2\text{Si}}$ tend vers une valeur $d_{002,\text{Pd}_2\text{Si}}=1,718 \text{ \AA}$. En supposant la maille relaxée, on détermine le coefficient de dilatation thermique α_{\perp} selon l'axe c de la maille de Pd₂Si :

$$d_{002,\text{Pd}_2\text{Si}} = d_0(1 + \alpha_{\perp} \Delta T) \quad (\text{Équation 4. 6})$$

avec $d_0 = 1,7165 \text{ \AA}$.

Hors du plan, la valeur du coefficient obtenu vaut $\alpha_{\perp} = 13,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, valeur proche de celle obtenue par Gergaud *et al.* ($\alpha = 13,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [Gergaud_2003]) par des mesures similaires (diffraction des rayons X sur les plans (002)).

De plus, la même expérience (*cf. Figure 4.9*) permet d'obtenir les valeurs des paramètres $d_{110,\text{Pd}_2\text{Si}}$ et $d_{210,\text{Pd}_2\text{Si}}$. En gardant l'hypothèse que la maille soit relaxée, le coefficient de dilatation thermique peut être déterminé dans le plan (avec $d_{110}^0 = 3,248 \text{ \AA}$ et $d_{210}^0 = 2,126 \text{ \AA}$). Dans le plan, le coefficient de dilatation thermique est pratiquement isotrope et vaut : $\alpha_{\text{/[110]}} = 29,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ dans la direction [110] et $\alpha_{\text{/[540]}} = 27,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ dans la direction [540]. Ces valeurs sont proches de celle obtenue par H. Chen *et al.* ($\alpha = 23 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [Chen_1986]). Dans l'expérience de Chen un échantillon de Pd_2Si totalement formé sur $\text{Si}(111)$ subit un recuit au cours duquel la courbure du substrat est mesurée. En supposant un comportement thermoélastique du siliciure il obtient une expression reliant la courbure et les coefficients de dilatation thermique du siliciure et du substrat. Le module biaxial utilisé n'est pas précisé mais nous l'estimons à 165 GPa une valeur nettement plus importante que celle déterminée par P. Gergaud (2003) ou Angilello (1980, 125GPa). Par conséquent la valeur de dilatation donnée par Chen apparaît peu fiable.

Néanmoins, les valeurs de dilatation dans le plan que nous mesurons sont deux fois plus importantes que celle obtenue hors du plan. A priori l'anisotropie des coefficients de dilatation thermique dans une structure hexagonale comme celle de Pd_2Si n'est pas étonnante mais ces valeurs restent fortement conditionnées par la présence d'éventuelles déformations résiduelles. Par ailleurs l'utilisation de coefficients de dilatation anisotropes dans l'analyse élastique discutée dans la suite de ce chapitre conduit à des coefficients élastiques très différents de ceux rapportés dans la littérature (*cf. Annexe 3*). C'est pourquoi nous avons choisi de retenir dans la suite du manuscrit un coefficient de dilatation thermique isotrope dont la valeur est celle obtenue hors du plan et proche des différentes valeurs obtenues dans la littérature. L'anisotropie éventuelle de la dilatation de Pd_2Si reste donc à confirmer, idéalement en réalisant une expérience de diffraction de poudre sur un échantillon massif non contraint.

c) Détermination des constantes élastiques

Lors de l'expérience couplée menée sur DiffAbs, la force par unité de largeur (F) est obtenue à partir de la variation de courbure du substrat.

Durant l'étude de l'échantillon $\text{Pd}(26 \text{ nm})/\text{Si}(001)$, la réaction $\text{Pd}-\text{Si}$ a lieu durant l'étape Ia (*cf. Figure 4.5*). La force obtenue est la somme des forces appliquées par les films de Pd et de Pd_2Si sur le substrat. En supposant que les constantes élastiques varient peu dans cette gamme de

température, les coefficients de dilatation thermique du Si et du Pd étant différents, on observe une mise en compression lorsque la température de l'échantillon augmente (*cf. Figure 4.27*) :

$$\frac{\partial F}{\partial T} = M_{Pd} (\alpha_{Si} - \alpha_{Pd}) h < 0 \quad (\text{Équation 4. 7})$$

où h est l'épaisseur du film, $\alpha_{Si} = 2,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha_{Pd} = 11,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [Buaud_92] et M_{Pd} le module biaxial du film de Pd.

Compte tenu de la texture de fibre $<111>$, ce module vaut :

$$M_{Pd} = \frac{6C_{44}(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}} \quad (\text{Équation 4. 8})$$

Pour le Pd : $C_{11} = 227,1 \text{ GPa}$, $C_{12} = 176 \text{ GPa}$ et $C_{44} = 71,7 \text{ GPa}$ [Simmons_1971].

D'où : $M_{Pd} = 287,7 \text{ GPa}$

En augmentant la température de l'échantillon Pd(26 nm)/Si(001) de 120 °C, la force devrait donc décroître avec une amplitude de 8 N/m, ce qui est confirmé expérimentalement sur la figure 4.27.

Pour l'échantillon Pd(48 nm)/Si(001), on observe de même, la mise en compression dans le plan de la maille de Pd (*cf. Figure 4.7*, étapes Ia, Ib et IIa). Lors de l'étape Ia, la contrainte suit un comportement linéaire, *i.e.* purement thermoélastique. En effet, d'après la figure 4.13, la force varie de 10 N/m et d'après l'équation 3, lors de l'augmentation de la température de 100 K, la force devrait varier de 12 N/m en raison de la différence des coefficients de dilatation thermique du Si et du Pd.

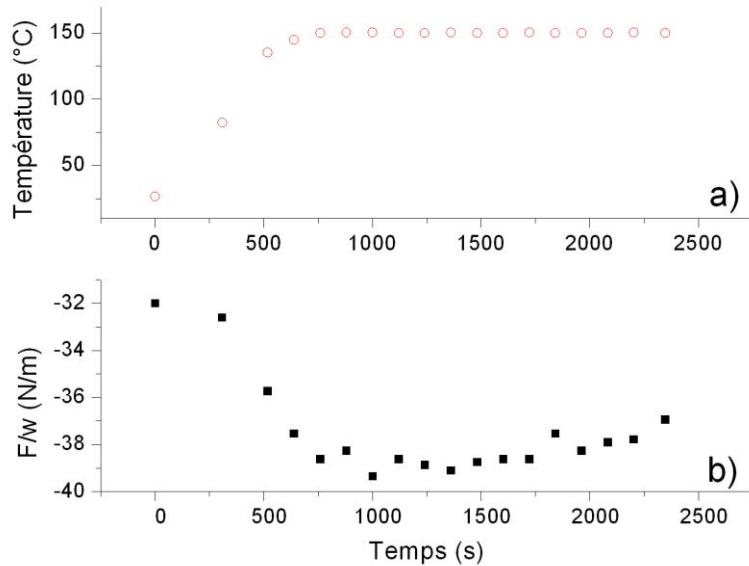


Figure 4.27. Evolution de la température (a) et de la force par unité de largeur (b) lors de l'étape Ia du recuit de l'échantillon Pd(26 nm)/Si(001) lors de l'expérience couplée menée sur DiffAbs.

Pour l'échantillon Pd(26 nm)/Si(001), à partir de l'étape Ib, le film de Pd est totalement consommé et l'épaisseur finale estimée de Pd_2Si est de 41,4 nm. Cette épaisseur est obtenue en tenant compte de l'épaisseur initiale de siliciure et du rapport théorique de 1,42 de l'épaisseur du Pd_2Si formé sur l'épaisseur initiale de Pd [Levy_1984]. La force obtenue est donc la force appliquée uniquement par le film de siliciure sur le substrat :

$$F = \sigma_{//,Pd_2Si} h_{Pd_2Si} \quad (\text{Équation 4. 9})$$

La contrainte moyenne dans le plan du film de Pd_2Si est représentée sur la figure 4.28 durant les étapes Ib, II et III, en fonction du temps. La contrainte est positive et croît durant l'étape Ib (isotherme à 150 °C). Durant l'isotherme à 200 °C (étape II), la valeur de la contrainte se stabilise à 300 MPa

La figure 4.29 montre l'évolution de la contrainte dans le plan en fonction de la température lors du refroidissement de l'échantillon (étape III). La contrainte diminue linéairement avec la température de l'échantillon, indiquant un comportement thermoélastique de la contrainte.

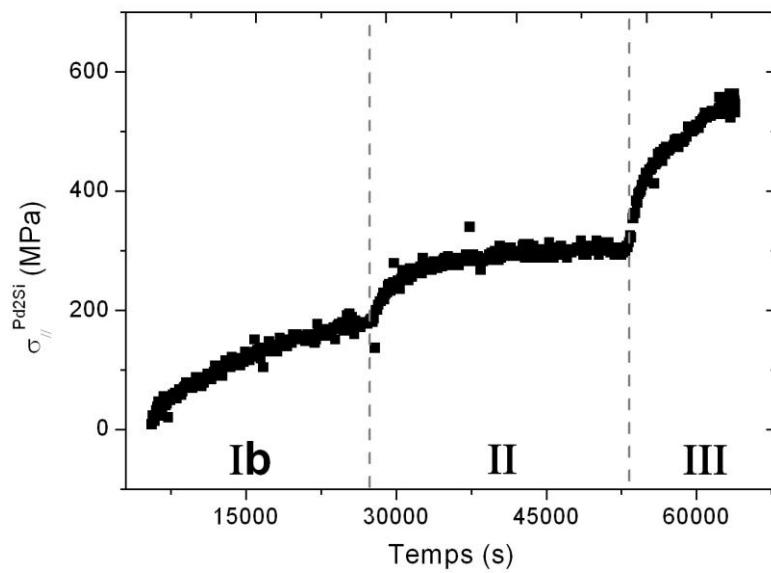


Figure 4.28. Evolution de la contrainte dans le plan, issue des mesures de courbure de l'échantillon Pd(26 nm)/Si(001), lors des étapes Ib (isotherme à 150 °C), II (isotherme à 200 °C) et III (refroidissement) de l'expérience couplée menée sur DiffAbs.

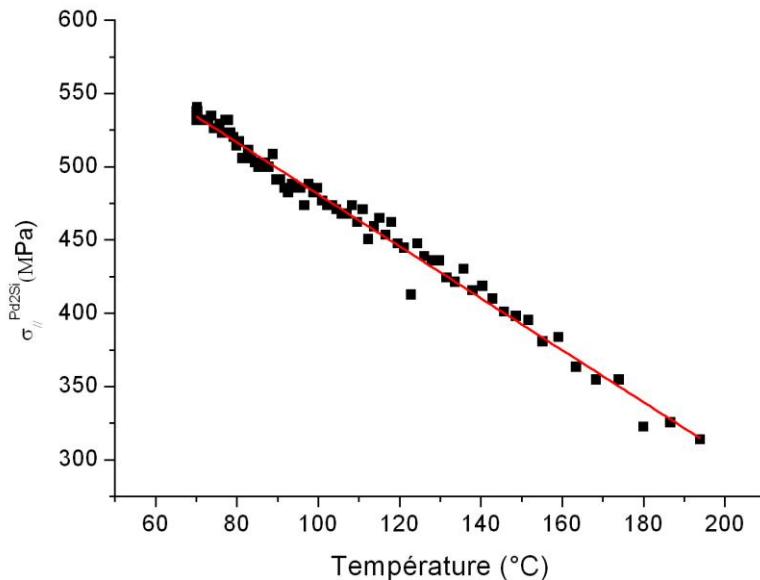


Figure 4.29. Evolution de la contrainte dans le plan en fonction de la température lors du refroidissement (étape III) de l'échantillon Pd(26 nm)/Si(001), au cours de l'expérience couplée menée sur DiffAbs.

La contrainte dans le plan est reliée à la déformation thermoélastique dans le plan par :

$$\sigma = \frac{1}{S_{11} + S_{12}} (\alpha_{si} - \alpha_{\perp})(T - T_0) \quad (\text{Équation 4. 10})$$

avec α_{\perp} obtenue dans la section 4b.

La pente de la figure 4.29 permet donc d'estimer la valeur du terme $(S_{11} + S_{12})$, la valeur obtenue vaut $6,26 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$. Cette valeur est proche de la valeur attendue ($6,35 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ avec $S_{11} = 8,99 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ et $S_{12} = -2,64 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$), déterminée à partir des coefficients élastiques calculés *via* la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) par D. Connétable.

Le paramètre $d_{002,\text{Pd}_2\text{Si}}$ évolue linéairement au cours du refroidissement de l'échantillon Pd(26 nm)/Si(001) (*cf.* Figure 4.30). Cette variation indique un comportement thermoélastique. À partir de la pente on peut estimer un autre coefficient élastique du Pd₂Si.

En effet, en supposant une contrainte biaxiale isotrope, on a :

$$\varepsilon_{\parallel} = \varepsilon_1 = \varepsilon_2 = (S_{11} + S_{12})\sigma \quad (\text{Équation 4. 11})$$

$$\varepsilon_3 = 2S_{13}\sigma = \varepsilon_{\perp} \quad (\text{Équation 4. 12})$$

La déformation hors du plan est définie telle que :

$$\varepsilon_{\perp}(T) = \frac{d_{002}(T) - d_{002}^0(T)}{d_{002}^0(T)} \quad (\text{Équation 4. 13})$$

avec :

$$d_{002}^0(T) = d_{002}^0(T_0)(1 + \alpha_{\perp}(T - T_0)) \quad (\text{Équation 4. 14})$$

et $d_{002}^0(T_0)$ est la valeur de la distance interréticulaire du plan (002)Pd₂Si pour un film sans contrainte et à température ambiante.

On obtient une expression du paramètre $d_{002,\text{Pd}_2\text{Si}}$:

$$d_{002}(T) \approx d_{002}^0(T_0)[1 + [\alpha_{\perp} + \frac{2S_{13}}{S_{11} + S_{12}}(\alpha_{si} - \alpha_{\perp})](T - T_0)] \quad (\text{Équation 4. 15})$$

La pente dans la figure 4.30 donne une valeur de $\frac{2S_{13}}{S_{11} + S_{12}} = -0,136$, très différente de la valeur attendue (-1.558, déterminée à partir des coefficients élastiques calculés en DFT par D.

Connétable). Le même calcul effectué en supposant un coefficient de dilatation anisotrope (*cf.* Annexe 3) donne lieu à un désaccord encore plus grand : 0,0068. Une autre explication serait que l'hypothèse d'une contrainte biaxiale ne soit pas vérifiée ici.

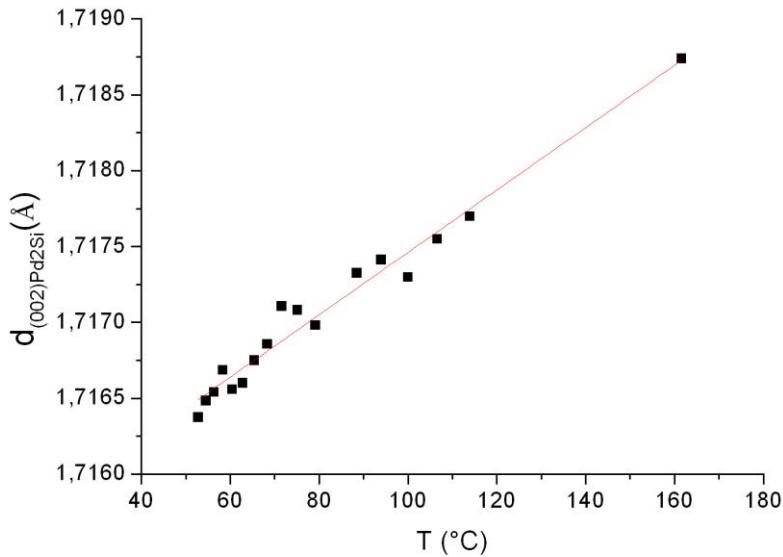


Figure 4.30. Evolution du paramètre $d_{002,\text{Pd}_2\text{Si}}$ (carrés noirs) lors du refroidissement de l'échantillon Pd(26 nm)/Si(001) lors de l'expérience menée sur DiffAbs.

En résumé, les mesures de DRX mettent en évidence la croissance de la phase Pd_2Si contrôlée par la diffusion en accord avec la littérature. Le coefficient de dilatation déterminé suivant l'axe c est proche des valeurs relevées dans la littérature ($\alpha_{\perp} = 13,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Lors de la réaction Pd-Si(001), le film de siliciure est mis en compression. On observe ensuite une mise en tension, une fois le film de Pd entièrement consommé. Durant le refroidissement, la contrainte diminue linéairement avec la température de l'échantillon, indiquant un comportement thermoélastique de la contrainte. L'évolution des déformations est en accord avec la littérature [Buaud_1993]. De plus, la valeur du coefficient élastique ($S_{11} + S_{12}$) est proche de la valeur déterminée à partir des constantes élastiques calculée en DFT par D. Connétable.

d) Mécanisme de rotation des grains

La désorientation initiale Ψ de plus de 20° entre la direction [001] du Pd_2Si et la normale à la surface du substrat Si(100) diminue pour atteindre une valeur minimale voisine de 4° après plusieurs heures de recuit. Cette évolution de Ψ est continue et irréversible; elle ne peut donc pas

être attribuée à une éventuelle transformation de phase au sein de la couche de siliciure où à l'interface avec le substrat.

En outre, la vitesse angulaire $\dot{\Psi}$ de rotation de l'axe c de la maille hexagonale de Pd_2Si évolue au cours des différentes étapes de recuit. Les variations de pente de la courbe $\Psi = f(t)$ visibles sur la figure 4.20 à chaque élévation de température (*i.e.* à chaque passage d'une étape de recuit à la suivante) indiquent clairement que $\dot{\Psi}$ dépend de la température. Par ailleurs, la diminution de $\dot{\Psi}$ au cours de l'étape 3 (recuit à 160 °C, *cf.* Figure 4.20) montre également une dépendance temporelle de la vitesse de rotation $\dot{\Psi}$.

La rotation d'un grain par rapport à un grain voisin peut notamment être décrite par différents mécanismes de montée et/ou glissement de dislocations qui modifient la structure du joint de grain séparant les deux grains voisins. Ce type de rotation induit par la nucléation/propagation de dislocations a déjà été identifié dans des bicristaux [Ohashi_2009, Field_2011] et conduit généralement à la transformation d'un joint faiblement cohérent en un joint plus cohérent en réduisant l'énergie libre du joint de grains [Harris_1998]. Néanmoins, cette description repose sur la formation et l'évolution d'une structure organisée de dislocations entre les deux solides rigides. Elle s'applique aisément dans le cas de deux grains voisins séparés par une interface plane, mais elle se prête plus difficilement au cas d'un grain séparé de ses voisins par des joints de grains complexes et elle requiert que la rotation s'effectue dans un domaine de températures et de contraintes pour lesquelles les dislocations sont mobiles.

Dans le cas le plus général, la rotation individuelle de grains de formes quelconques au sein d'une couche polycristalline ne peut s'effectuer de façon rigide sans chevauchement des différents grains ou création d'interstices entre eux [Moldovan_2001].

Ainsi, toute rotation des grains impose, soit de former des sous-joints par glissement (et) montée de dislocations permettant de conserver une cohésion de l'ensemble de la couche, soit d'associer à la rotation individuelle des grains un transport de matière par diffusion. La diffusion permet également au grain de se déformer plastiquement et ainsi de relaxer localement les contraintes de croissance. La diffusion peut avoir lieu de façon intragranulaire par fluage Herring-Nabarro [Herring_1950] ou aux joints de grains par fluage Coble [Coble_1963], et s'effectuer conjointement à la formation de sous-joints ou à la nucléation/propagation de dislocations. La diffusion intragranulaire peut également contribuer à la mobilité des dislocations en établissant un flux de diffusion favorable à la montée des dislocations.

Les mesures de rotation des grains effectuées ne permettent pas de trancher sur le mécanisme microscopique mis en jeu au cours de la rotation des grains observée lors des différents recuits.

Une étude de l'évolution de l'état de déformation des grains au cours de la rotation peut en revanche apporter des informations précieuses sur le mécanisme mis en jeu.

e) Evolution des contraintes dans le plan

Les analyses DRX ont permis de suivre *in situ* les variations des distances interréticulaires des familles (110)Pd₂Si, (210)Pd₂Si et (002)Pd₂Si au cours des différentes isothermes. À partir du coefficient de dilatation thermique α_{\perp} déterminé expérimentalement suivant la direction [001] (*cf.* section 4b), il est possible d'en extraire les déformations élastiques $\varepsilon_{[110]}, \varepsilon_{[540]}, \varepsilon_{[001]}$ induites par les contraintes internes au film (*cf.* Figure 4.23).

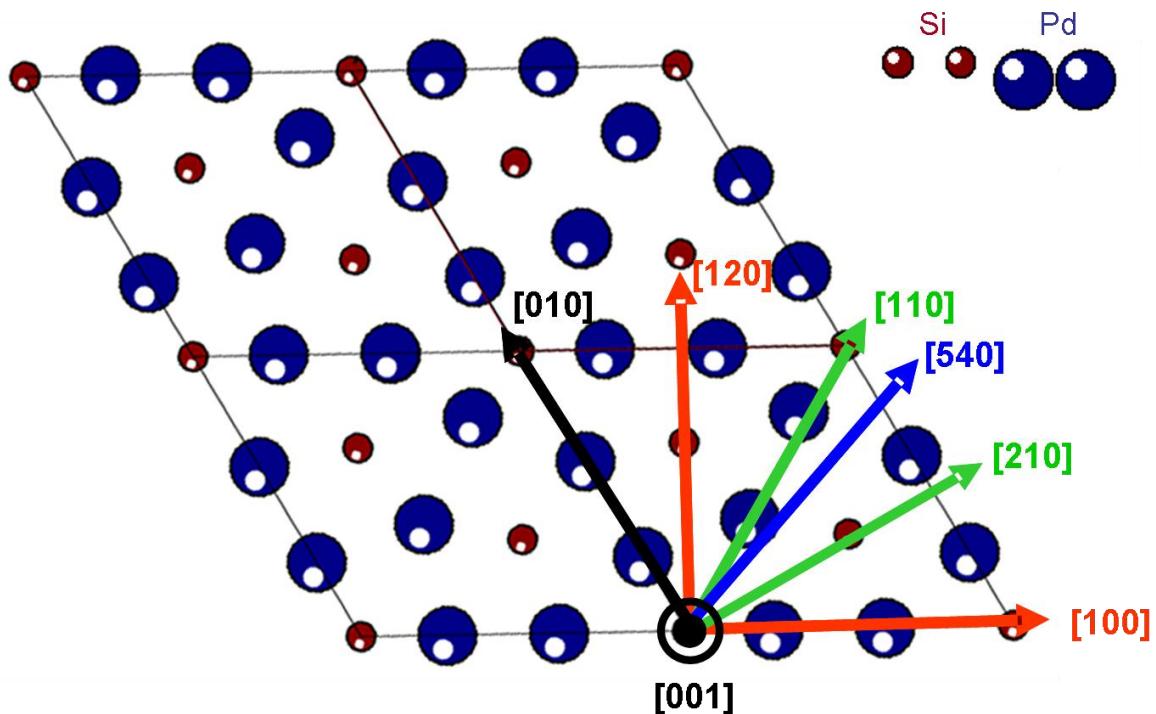


Figure 4.31. Schéma de la maille du Pd₂Si et les directions des repères utilisées pour déterminer les déformations.

Les contraintes s'exerçant sur les grains de Pd₂Si peuvent être déduites de ces déformations à l'aide du tenseur des constantes élastiques (en GPa) calculé en DFT par Damien Connétable au CIRIMAT :

$$\begin{array}{|c|c|} \hline \sigma_1 & 237 & 151 & 148 & 0 & 0 & 0 \\ \hline \sigma_2 & 151 & 237 & 148 & 0 & 0 & 0 \\ \hline \sigma_3 & 148 & 148 & 190 & 0 & 0 & 0 \\ \hline \sigma_4 & 0 & 0 & 0 & 96 & 0 & 0 \\ \hline \sigma_5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 96 & 0 \\ \hline \sigma_6 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 43 \\ \hline \end{array} \left. \begin{array}{l} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{array} \right\} \text{(Équation 4. 16)}$$

Ce tenseur est exprimé dans la base orthogonale formée par les directions [100], [120] et [001] du Pd₂Si. Afin de calculer les contraintes, il faut au préalable exprimer dans cette base les déformations selon ces directions, notées respectivement ε_1 , ε_2 et ε_3 . On utilise pour cela la matrice de rotation R_φ :

$$R_\varphi = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{(Équation 4. 17)}$$

Les éléments ε'_{ij} du tenseur des déformations après rotation s'expriment en fonction des éléments ε_{kl} avant rotation à l'aide de l'expression :

$$\varepsilon'_{ij} = a_{ik} a_{jl} \varepsilon_{kl} \text{ (Équation 4. 18)}$$

où a_{nm} est l'élément de n^{ième} ligne et m^{ième} colonne de la matrice de rotation R_φ .

On obtient :

$$\varepsilon'_{11} = \cos^2 \varphi \varepsilon_1 + \sin^2 \varphi \varepsilon_2 + \frac{1}{2} \cos \varphi \sin \varphi \varepsilon_6 \text{ (Équation 4. 19)}$$

où φ est l'angle de rotation, $\varepsilon_1 = \varepsilon_{11}$, $\varepsilon_2 = \varepsilon_{22}$ et $\varepsilon_6 = \frac{1}{2} \varepsilon_{12}$.

Les déformations suivant les directions [540] et [110] s'expriment ainsi :

$$\varepsilon'_{[110]} = \cos^2 \varphi_1 \varepsilon_1 + \sin^2 \varphi_1 \varepsilon_2 + \frac{1}{2} \cos \varphi_1 \sin \varphi_1 \varepsilon_6 \text{ (Équation 4. 20)}$$

$$\varepsilon'_{[540]} = \cos^2 \varphi_2 \varepsilon_1 + \sin^2 \varphi_2 \varepsilon_2 + \frac{1}{2} \cos \varphi_2 \sin \varphi_2 \varepsilon_6 \text{ (Équation 4. 21)}$$

Ici l'angle $\varphi_1=60^\circ$ correspond à l'angle entre [100] et [110] et l'angle $\varphi_2=49,1^\circ$ correspond à l'angle entre les directions [100] et [540]. On note que $\cos(\varphi_2)=\sqrt{3}/\sqrt{21}$ et $\sin(\varphi_2)=\sqrt{2}/\sqrt{7}$.

On obtient finalement :

$$\varepsilon_2 = \frac{24\varepsilon'_{[110]} - 14\varepsilon'_{[540]} - \sqrt{3}\varepsilon_6}{10} \quad (\text{Équation 4. 22})$$

$$\varepsilon_1 = \frac{-16\varepsilon'_{[110]} + 21\varepsilon'_{[540]} - \sqrt{3}\varepsilon_6}{5} \quad (\text{Équation 4. 23})$$

Dans le cas de films minces, la surface est supposée libre de contrainte. En imposant $\sigma_3=0$, on obtient alors :

$$\varepsilon_6 = \frac{2}{3\sqrt{3}}(-4\varepsilon'_{[110]} + 14\varepsilon'_{[540]} + 5\frac{C_{33}}{C_{13}}\varepsilon_3) \quad (\text{Équation 4. 24})$$

$$\varepsilon_1 = -\frac{8}{3}\varepsilon'_{[110]} + \frac{7}{3}\varepsilon'_{[540]} - \frac{2}{3}\frac{C_{33}}{C_{13}}\varepsilon_3 \quad (\text{Équation 4. 25})$$

$$\varepsilon_2 = \frac{8}{3}\varepsilon'_{[110]} - \frac{7}{3}\varepsilon'_{[540]} - \frac{1}{3}\frac{C_{33}}{C_{13}}\varepsilon_3 \quad (\text{Équation 4. 26})$$

La figure 4.32 montre l'évolution des déformations ε_1 , ε_2 , ε_3 et du cisaillement ε_6 lors des recuits isothermes successifs. Les déformations ε_1 et ε_6 évoluent faiblement au cours des recuits.

Au début du traitement thermique, la déformation dans le plan est anisotrope : la valeur de ε_2 en valeur absolue est plus importante que ε_1 . La maille est en compression dans le plan. Durant les étapes 1 et 2 (recuit à 80 et 120 °C), les déformations varient peu.

On observe une évolution des déformations ε_2 et ε_3 au cours des étapes 3 et 4 (recuit à 160 et 180 °C) : leurs pentes varient à chaque changement de température et deviennent plus importantes.

A la fin du traitement thermique, si l'on considère une maille relaxée aux temps longs, le cisaillement résiduel pourrait correspondre à un changement de phase du Pd₂Si avec abaissement de la symétrie.

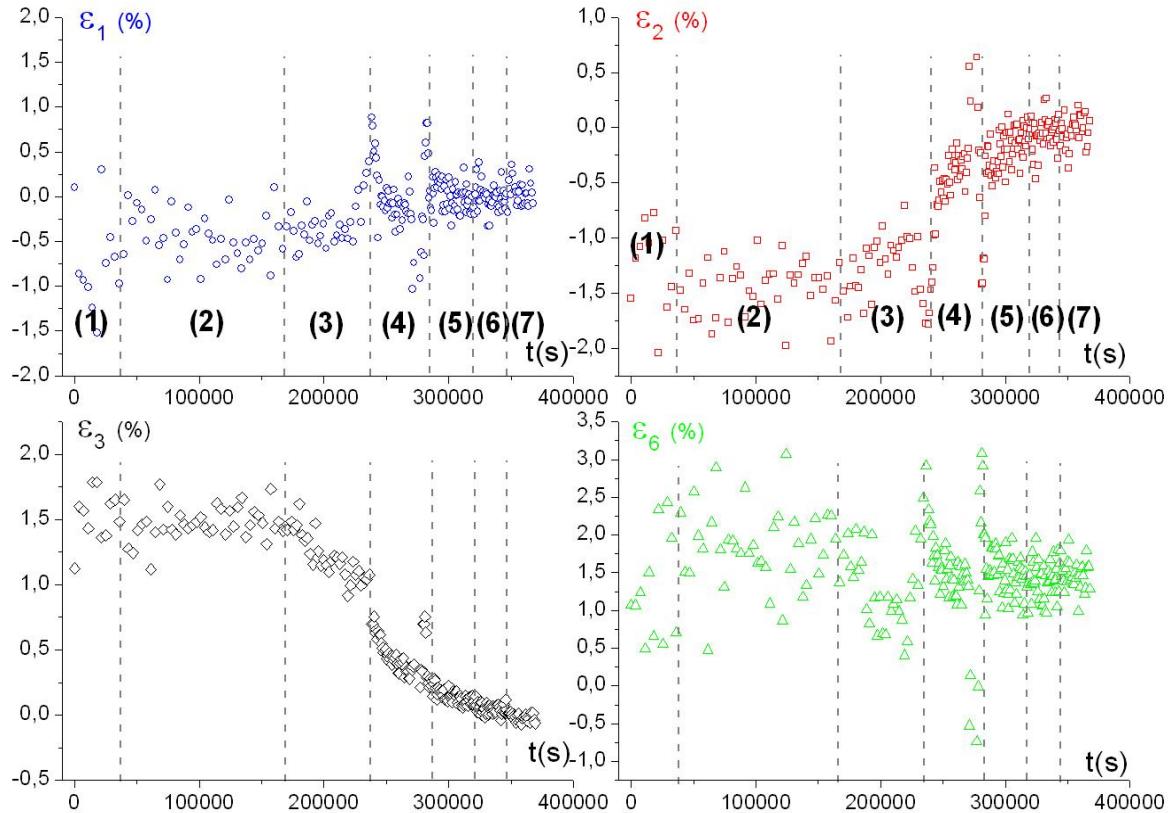


Figure 4.32. Evolution des déformations ε_1 , ε_2 , et ε_3 et du cisaillement ε_6 en fonction du temps lors des recuits isothermes à 80 °C (1), 120 °C (2), 160 °C (3), 180 °C (4), 200 °C (5), 220 °C (6) et 250 °C (7) subis par l'échantillon Pd(48 nm)/Si(001) au laboratoire lors de l'expérience décrite en section 4.2c.

Les contraintes σ peuvent être déterminées à partir des déformations ε_1 , ε_2 et ε_3 et des coefficients élastiques C_{ij} (*cf.* équation 4.14):

$$\sigma_1 = C_{11}\varepsilon_1 + C_{12}\varepsilon_2 + C_{13}\varepsilon_3 \quad (\text{Équation 4. 27})$$

$$\sigma_2 = C_{12}\varepsilon_1 + C_{11}\varepsilon_2 + C_{13}\varepsilon_3 \quad (\text{Équation 4. 28})$$

$$\sigma_6 = C_{66}\varepsilon_6 \quad (\text{Équation 4. 29})$$

Les contraintes σ_1 et σ_2 sont pratiquement constantes durant les étapes 1 et 2 (*cf.* Figure 4.33) et évoluent faiblement au cours de l'étape 3. Durant le recuit à 180 °C (étape 4), on observe une variation plus rapide des contraintes qui tendent progressivement vers 0 GPa au cours des étapes suivantes.

L'étude de la texture par MET et DRX (figures de pôles) a révélé que la rotation des grains de Pd₂Si s'effectue autour de l'axe [210]Pd₂Si. On souhaite donc déterminer les déformations et les contraintes dans un repère orthogonal dont l'un des axes est parallèle à [210]Pd₂Si et un second

est parallèle à la direction de croissance [001]Pd₂Si. On choisit donc d'exprimer les déformations et les contraintes dans le repère ($\vec{e}_1', \vec{e}_2', \vec{e}_3'$) avec $\vec{e}_1'=[210]$, $\vec{e}_2'=[010]$ et $\vec{e}_3'=[001]$.

Pour cela, on applique à nouveau la matrice de rotation avec $\varphi=30^\circ$.

$$\dot{\varepsilon}_1 = \frac{3}{4}\varepsilon_1 + \frac{1}{4}\varepsilon_2 + \frac{\sqrt{3}}{8}\varepsilon_6 \quad (\text{Équation 4. 30})$$

$$\dot{\varepsilon}_2 = \frac{1}{4}\varepsilon_1 + \frac{3}{4}\varepsilon_2 - \frac{\sqrt{3}}{8}\varepsilon_6 \quad (\text{Équation 4. 31})$$

Les contraintes sont définies telles que :

$$\dot{\sigma}_1 = \frac{3}{4}\sigma_1 + \frac{1}{4}\sigma_2 + \frac{\sqrt{3}}{8}\sigma_6 \quad (\text{Équation 4. 32})$$

$$\dot{\sigma}_2 = \frac{1}{4}\sigma_1 + \frac{3}{4}\sigma_2 - \frac{\sqrt{3}}{8}\sigma_6 \quad (\text{Équation 4. 33})$$

La déformation calculée selon la direction [010]Pd₂Si diminue fortement en valeur absolue au cours de l'étape 3 (recuit à 160 °C) tandis que la déformation suivant [210]Pd₂Si évolue faiblement au cours des différents recuits et est caractérisée par une discontinuité à la fin de l'étape 3 (*cf. Figure 4.34*). Ce saut coïncide avec la consommation totale du film de Pd.

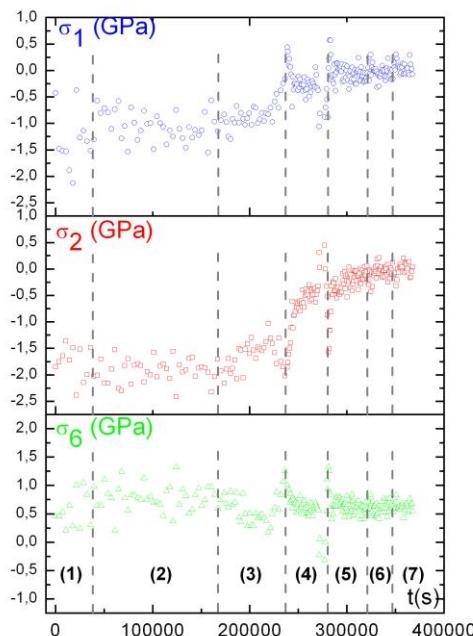


Figure 4.33. Evolution des contraintes σ_1 , σ_2 , σ_6 déterminées à partir des données de la figure 4.32.

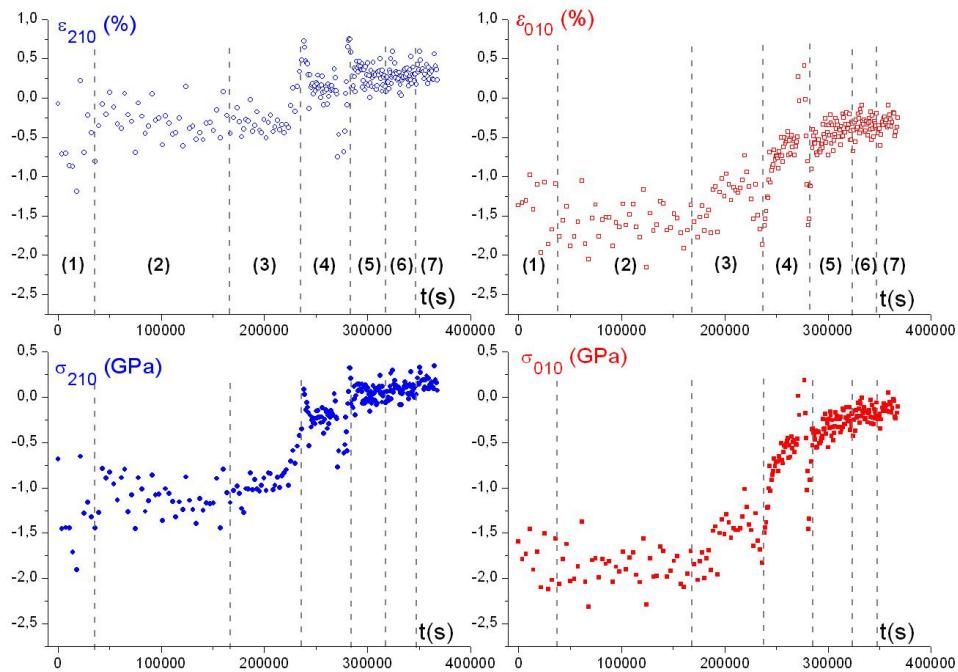


Figure 4.34. Evolution des déformations $\epsilon_{[210]}$ et $\epsilon_{[010]}$ et des contrainte $\sigma_{[210]}$ et $\sigma_{[010]}$ en fonction du temps, déterminées à partir des relations 4. 36-4. 39.

f) Evolution de la déformation et de la rotation

Il convient de noter une corrélation des événements de rotation et de relaxation plastique des grains suivant les directions [210] et [010], mise en évidence au cours des expériences de DRX. En effet, les courbes présentées sur les figures 4.24, 4.34 et 4.35 montrent clairement une diminution progressive des contraintes σ_{210} et σ_{010} simultanément à la rotation des grains. Ceci suggère que la rotation des grains soit pour partie au moins activée par la contrainte et contribue (faiblement) à la relaxer.

Dès lors, la rotation des grains doit s'exprimer comme une fonction de la température et du temps, mais aussi de la contrainte interne au film. Cette dernière dépendance exclue la possibilité d'extraire une valeur d'énergie d'activation des mesures de rotation de grains effectuées, chaque recuit isotherme s'accompagnant d'une relaxation plus ou moins prononcée de la contrainte interne comme en témoignent les mesures DRX.

Il convient toutefois de noter que l'essentiel de la relaxation plastique observée a lieu après l'étape 3 ($T \geq 180^\circ\text{C}$) alors que la rotation des grains devient très faible.

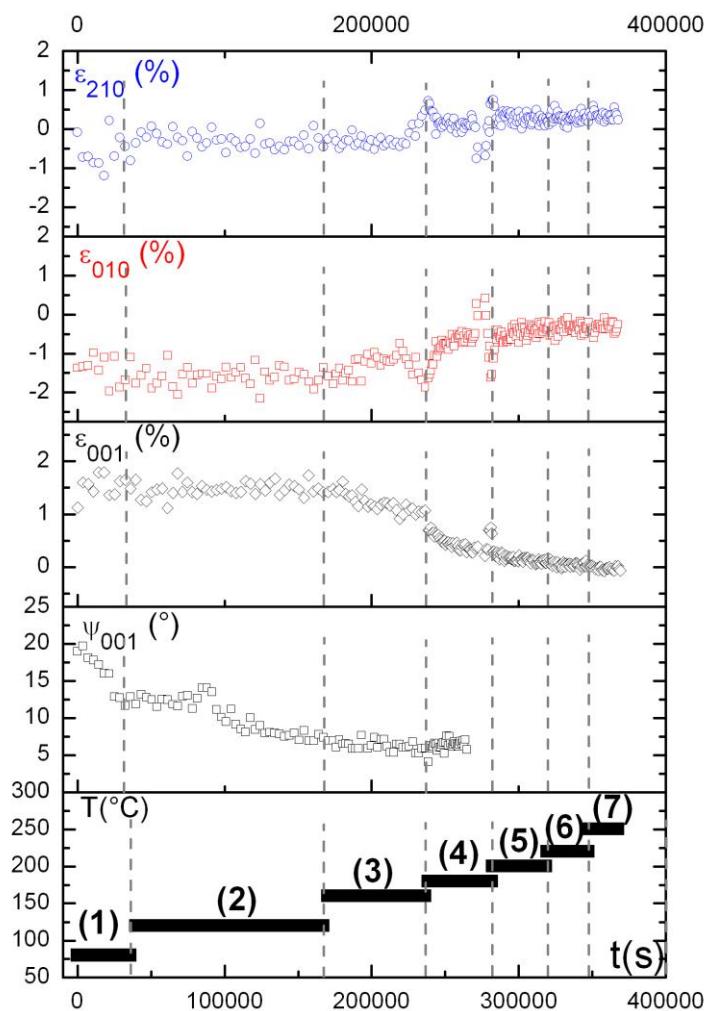


Figure 4.35. Evolution des déformations $\varepsilon_{[210]}$, $\varepsilon_{[010]}$ et $\varepsilon_{[001]}$, de la désorientation ψ des plans (001)_{Pd₂Si} par rapport à la surface de l'échantillon et de la température de l'échantillon Pd(48 nm)/Si(001) au cours du traitement thermique défini dans la section 2c. Les déformations $\varepsilon_{[210]}$ et $\varepsilon_{[010]}$ sont calculées à l'aide des relations 4. 36 et 4. 37, à partir des mesures de $\varepsilon_{[540]}$, $\varepsilon_{[110]}$ et $\varepsilon_{[001]}$.

g) Relaxation des contraintes

La déformation élastique $\varepsilon_{[010]}$ exprimée suivant la direction [010] visible sur la figure 4.35 présente une variation brutale lors de l'élévation de la température de 160 °C à 180 °C. Or, la consommation du Pd est complète au cours de l'isotherme à 160 °C (*cf. section 2c*). Les variations de contrainte interne accompagnant la formation de la phase Pd₂Si ne contribuent donc pas à la relaxation de contrainte accompagnant la variation de déformation élastique observée au cours

des isothermes à 180 °C, 200 °C et 220 °C. Cette évolution de $\varepsilon_{[010]}$ témoigne du fluage du film de siliciure au cours duquel les grains de Pd₂Si se déforment plastiquement.

Au cours d'un fluage, la vitesse de déformation plastique $\dot{\varepsilon}_{pl}$ peut s'écrire :

$$\dot{\varepsilon}_{pl} = \dot{\varepsilon}_0 \sigma^n \exp(-\frac{Q}{RT})$$

où $\dot{\varepsilon}_0$ est une constante, σ est la contrainte, Q est l'énergie d'activation apparente et T la température.

La nature du mécanisme dépend de la valeur prise par l'exposant de contrainte n [Tamura_2003, Blum_2009]. Si $n=1$, le fluage est purement diffusionnel, si $n=2$, la déformation plastique s'effectue par glissement aux joints de grains, tandis que les valeurs comprises entre 3 et 10 caractérisent un fluage dislocationnel (les valeurs comprises entre 3 et 5 étant généralement associées à la montée des dislocations).

La relation entre $\dot{\varepsilon}_{pl}$ et σ peut également s'écrire sous la forme de l'équation phénoménologique de Weertman [Weertman_1957] :

$$\dot{\varepsilon}_{pl} = \varepsilon_{pl,0} \left(\frac{\sigma}{\mu}\right)^m \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

avec m compris dans ce cas entre 3 et 5 pour un mécanisme dislocationnel, μ est le module de cisaillement et E_a désigne l'énergie d'activation de propagation des défauts.

- Si le fluage s'accompagne d'un transport de matière par diffusion de défauts ponctuels (sans mouvement de dislocations), deux situations peuvent être envisagées selon que la diffusion s'effectue de façon intragranulaire (fluage Herring-Nabarro) ou par les joints de grains (fluage Coble). Dans le premier cas, $\dot{\varepsilon}_{pl}$ s'écrit :

$$\dot{\varepsilon}_{pl} = A \frac{\sigma}{d^2} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

où A est une constante, d désigne le diamètre moyen des grains et E_a est l'énergie d'activation pour la diffusion aux joints de grains.

Pour le fluage *via* les joints de grains, intervenant généralement aux basses températures, l'expression de $\dot{\varepsilon}_{pl}$ devient :

$$\dot{\varepsilon}_{pl} = A \frac{\sigma}{d^3} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

où E_a est maintenant l'énergie d'activation pour la diffusion dans le volume.

On note que ces deux expressions sont très proches, la dépendance de $\dot{\varepsilon}_{pl}$ à σ étant linéaire (expressions identiques mais dépendance en $1/d^2$ pour le fluage Herring-Nabarro).

L'étude de l'évolution des vitesses de déformation en fonction de la contrainte au cours des isothermes effectuées à 180 °C et 200 °C a été effectuée suivant les directions [010] et [110] (vecteurs de translation du réseau hexagonal dans le plan de base) afin de confronter les mesures aux modèles phénoménologiques précédents. En supposant constante la déformation totale ε_t imposée par le substrat au film, la variation de déformation élastique mesurée $\Delta\varepsilon_{el} = \varepsilon_{el} - \varepsilon_{el}^0$ (ε_{el}^0 est la déformation élastique initiale au début de l'étape de fluage) correspond au signe près à la déformation plastique $\Delta\varepsilon_{pl}$ produite au cours du fluage :

$$\varepsilon_t = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{pl} \Rightarrow \Delta\varepsilon_{el} = -\Delta\varepsilon_{pl}$$

La décroissance $\Delta\sigma$ des contraintes σ_{010} et σ_{110} observées durant les isothermes à 180 °C et 200°C (cf. Figure 4.36 et 4.37) suit une évolution logarithmique. Ces courbes expérimentales $\Delta\sigma = f(t)$ sont parfaitement reproduites avec une loi de relaxation plastique par mouvement de dislocations du type :

$$\Delta\sigma = C \ln\left(1 + \frac{t}{\tau}\right)$$

où τ est une constante de temps et C une constante proportionnelle au volume d'activation apparent V_a [Späthig_1993] :

$$C = -\frac{kT}{V_a}$$

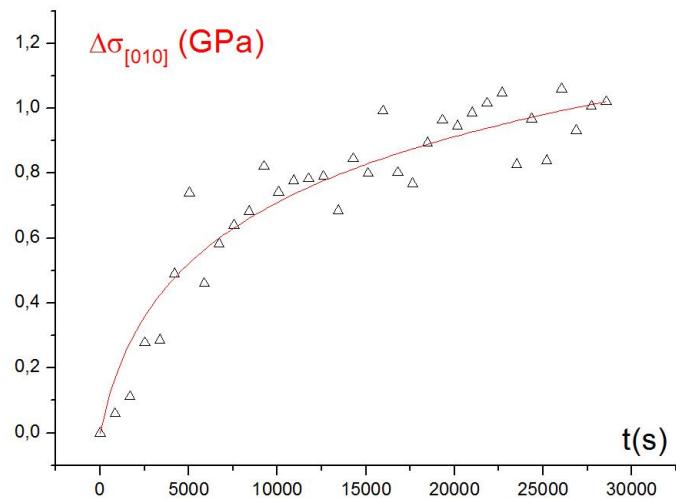


Figure 4.36. Variation de la contrainte en fonction du temps selon la direction [010] durant le recuit isotherme à 180 °C.

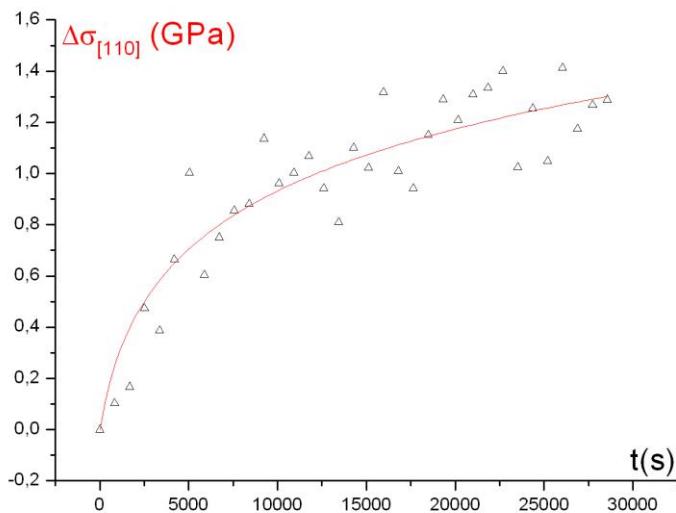


Figure 4.37 Variation de la contrainte en fonction du temps selon la direction [110] durant le recuit isotherme à 180 °C.

Les mesures effectuées à 180 °C suivant les directions [010] et [110] donnent respectivement $\tau = 1200$ mn et $V_a = 18,00 \text{ \AA}^3$, et $\tau = 881$ mn et $V_a = 17,00 \text{ \AA}^3$. De façon similaire, l'analyse des courbes $\sigma=f(t)$ à 200 °C suivant les directions [010] et [110] donnent respectivement $\tau = 112$ mn et $V_a = 57,00 \text{ \AA}^3$ et $\tau = 114$ mn et $V_a = 45,00 \text{ \AA}^3$.

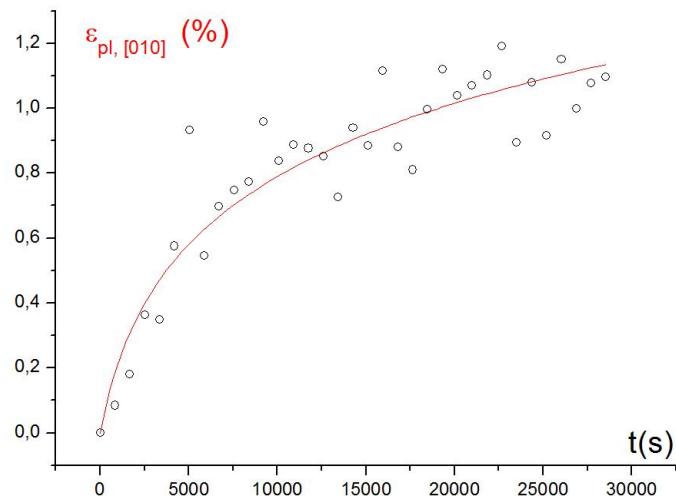


Figure 4.38. Variation de la déformation plastique en fonction du temps (T=180 °C, direction [010]).

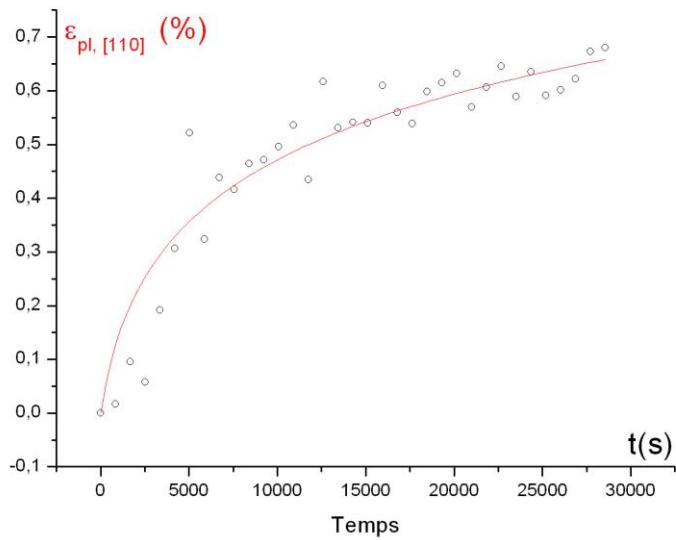


Figure 4.39 Variation de la déformation plastique en fonction du temps (T=180 °C, direction [110]).

Les courbes de $\varepsilon_{pl} = f(t)$ suivant les directions [010] et [110] à 180 °C et 200 °C sont elles-aussi reproduites par une loi du même type (cf. Figure 4.38 et 4.39). Par dérivation des expressions analytiques obtenues, il est possible de tracer $\dot{\varepsilon}_{pl} = f(\sigma)$ pour ces deux températures (cf. **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et 4.41).

Ces courbes mettent en évidence la dépendance en puissance de la vitesse de déformation plastique à la contrainte. L'exposant de contrainte déduit de ces courbes est compris entre 3,5 et 8,6 suivant la direction considérée et la température de recuit.

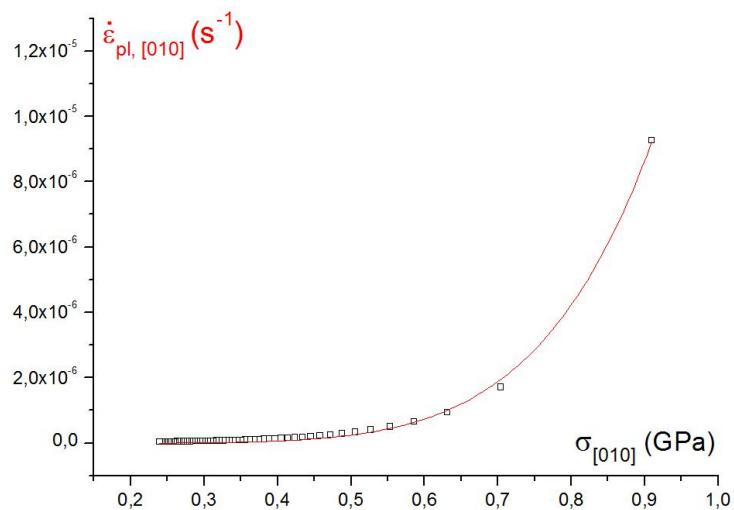
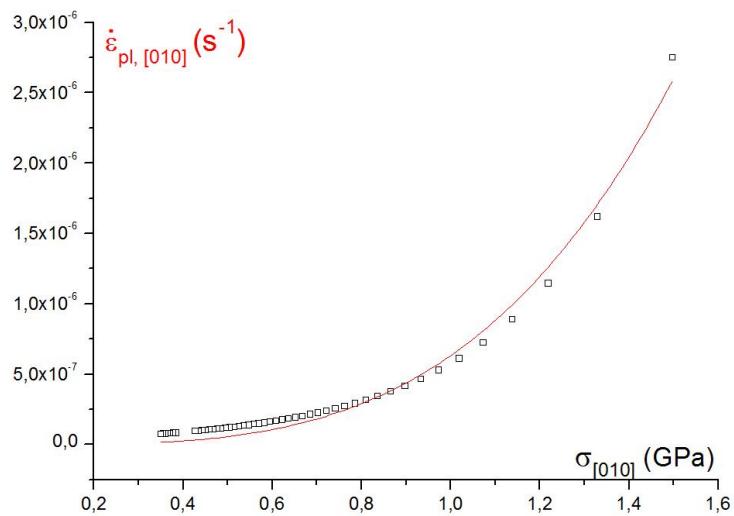


Figure 4.40. Variation de la dérivée temporelle de la déformation suivant la direction [010] en fonction de la contrainte, durant les recuits à 180 °C (en haut) et 200 °C (en bas). Cette variation peut être reproduite par une loi puissance (courbe continue) de type $d\varepsilon/dt = A\sigma^n$ avec $n=3,5$ (180 °C) et $n=6,1$ (200 °C).

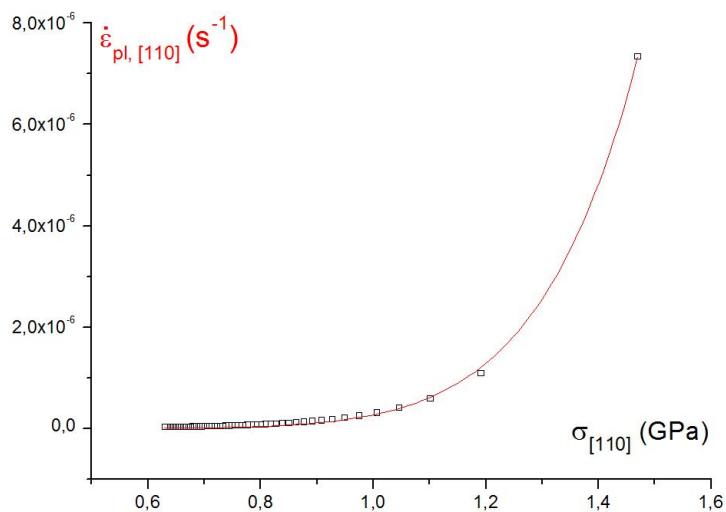
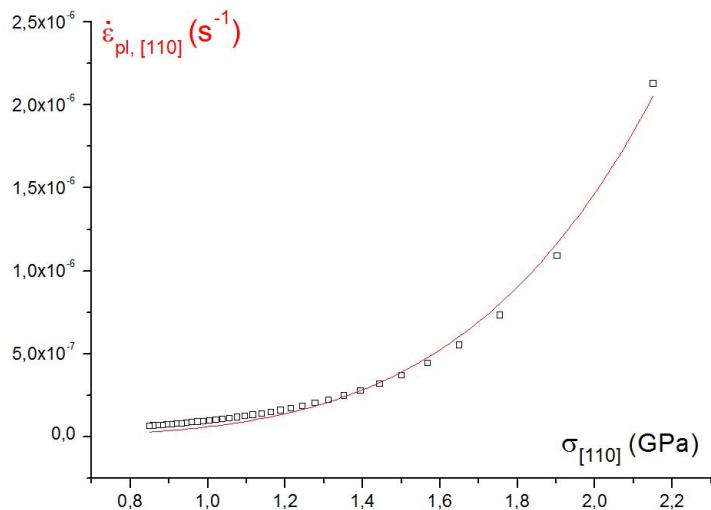


Figure 4.41. Variation de la dérivée temporelle de la déformation suivant la direction [110] en fonction de la contrainte, durant le recuit à 180 °C (en haut) et 200 °C (en bas). Cette variation peut être reproduite par une loi puissance (courbe continue) de type $d\varepsilon/dt = A\sigma^n$ avec $n=4,6$ (180 °C) et $n=8,6$ (200 °C).

Compte-tenu de la dispersion des mesures de déformation, des hypothèses nécessaires pour le dépouillement ($\sigma_{33} = 0, \varepsilon_t = cte$) et du protocole peu adapté à la réalisation d'essais de relaxation de contrainte parfaitement contrôlés (pas de mesure directe de $\dot{\varepsilon}_{pl}$ et $\Delta\sigma$, plusieurs isothermes successives sur un même échantillon, *etc...*), les résultats précédents doivent être considérés avec une marge d'incertitude importante.

Néanmoins, ils semblent indiquer que la relaxation plastique observée lors des isothermes "hautes températures" ne peut avoir lieu par un mécanisme de diffusion pure. Les exposants de

contrainte estimés sont parfaitement compatibles avec un mécanisme de relaxation plastique thermiquement activé faisant intervenir des dislocations. Les recuits effectués à des températures supérieures à 180 °C permettraient d'activer des dislocations, peu ou pas mobiles à plus basse température.

L'étude de l'évolution des déformations et des contraintes au cours de l'isotherme effectuée à 160 °C a également révélé plusieurs éléments remarquables. L'évolution des déformations et contraintes mesurées est très différente de celle observée pour les isothermes à plus haute température: (i) la déformation $\varepsilon_{[001]}$ décroît continuellement jusqu'à la fin du recuit, (ii) la déformation $\varepsilon_{[210]}$ et la contrainte $\sigma_{[210]}$ restent quant-à-elles sensiblement constantes, (iii) la déformation $\varepsilon_{[010]}$ et la contrainte $\sigma_{[010]}$ croissent légèrement puis décroissent brutalement au cours du recuit (*cf. Figure 4.35*). En fin de recuit, les variations de la contrainte et de la vitesse de déformation semblent obéir à une loi linéaire (donc $\dot{\varepsilon}_{pl} = k\sigma$).

Par ailleurs, le changement de régime observé (t voisin de 220000 s) s'accompagne d'une accélération de la vitesse de déformation des plans (010)Pd₂Si et intervient de façon simultanée à la consommation complète du Pd déposé (*cf. section 2c*).

Le comportement observé permet de formuler plusieurs remarques:

- la relaxation plastique est compatible avec un mécanisme de diffusion pure et ne semble pas faire intervenir un mécanisme à base de dislocations (exposant de contrainte $n=1$),
- la relaxation observée semble corrélée à la rotation des grains,
- l'accélération de la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}_{010}$ semble être associée à la consommation complète du film de Pd déposé.

h) Cristallographie de la phase Fe₂P et relations d'orientation avec Si(100)

La structure C22 de la phase Pd₂Si, commune aux alliages Fe₂P, Ni₂P et Mn₂P, se présente sous la forme hexagonale (groupe P-62m) dans laquelle les deux types d'atomes Pd et Si occupent des sites situés aux cotes $z=0$ et $z=1/2$ et forment des motifs bidimensionnels présentant une symétrie de rotation d'ordre 6 selon la direction [001]Pd₂Si. La croissance d'une telle structure en feuillets s'effectue donc *a priori* préférentiellement suivant l'axe c , en accord avec les observations de Hutchins et Shepela [Hutchins_1973] et Cheung *et al.* [Cheung_1981], faisant état de la formation de films de Pd₂Si sur substrats de silicium amorphe présentant une texture de fibres orientées suivant la direction [001]Pd₂Si, normale à la surface.

En conséquence, quel que soit le type de substrat et abstraction faite des contraintes dans le plan de l'interface siliciure/substrat, la croissance d'une couche texturée de Pd_2Si dont les grains présentent un axe c incliné par rapport à la normale à la surface (*cf.* $\text{Pd}_2\text{Si}/\text{Si}(100)$) donne nécessairement naissance à une contrainte interne résultant de la compétition entre grains adjacents, séparés par des joints de grains incohérents. La diminution de l'inclinaison de l'axe c , qui au mieux est nulle, peut donc permettre de relaxer cette contrainte interne en augmentant pour chaque grain la surface libre dans la direction de croissance.

Les études menées sur des films épais de Pd_2Si sur substrats $(110)\text{Si}$ et $(100)\text{Si}$ révèlent que le siliciure adopte systématiquement une texture de fibre pour laquelle les grains présentent l'axe c perpendiculaire à la surface [Hutchins_1973, Cheung_1981, Chen_1982]. Ces observations renforcent l'hypothèse que l'inclinaison de l'axe c tend naturellement à se réduire à mesure que le film croît, les contraintes de croissance s'opposant à une éventuelle inclinaison initiale des grains due à l'influence du substrat cristallin.

Néanmoins, les analyses effectuées par DRX et MET sur les échantillons $\text{Pd}(26\text{ nm})/\text{Si}(001)$ et $\text{Pd}(50\text{ nm})/\text{Si}(100)$ montrent que l'axe c des grains formés à l'interface présente initialement une forte désorientation ($\sim 19,5^\circ$) par rapport à la normale à la surface, *i.e.* la direction $[001]\text{Si}$.

Ainsi qu'il a été mentionné dans la section 3, les plans $(300)\text{Pd}_2\text{Si}$ ($d=1,87\text{ \AA}$) présentent un bon accord avec les plans $(220)\text{Si}$ ($d=1,92\text{ \AA}$). La croissance de grains de Pd_2Si inclinés suivant un axe parallèle à la direction $[210]\text{Pd}_2\text{Si}$ permet de conserver le bénéfice de ce bon accord entre les deux familles de plans $(300)\text{Pd}_2\text{Si}$ et $(220)\text{Si}$.

En revanche, l'examen cristallographique de la structure du Pd_2Si montre que l'angle initial de désorientation de $19,5^\circ$ ne conduit pas à une relation d'accolement particulièrement favorable du Pd_2Si sur une surface $\text{Si}(001)$ selon la direction $[1\bar{1}0]\text{Si}$ (perpendiculaire à la direction précédente $[110]\text{Si}$) si l'on tient compte seulement des symétries de translation des deux structures.

Néanmoins, on observe que les plans du Si inclinés de $19,47^\circ$ par rapport à la surface $(001)\text{Si}$ (axe de rotation $[110]$) sont des plans de type $\{114\}$ (*cf.* figure 4.42). On note que ces plans exhibent une symétrie de rotation voisine de la symétrie 6 des plans de base de la structure hexagonale du Pd_2Si . Ainsi, pour de faibles tailles de grains, la présence d'une telle symétrie des plans $\{114\}$ du silicium, compatible avec celle de la phase Pd_2Si , pourrait être favorable à une première étape de croissance sur cette famille de plans et expliquer la désorientation d'une vingtaine de degrés observée pour les grains de Pd_2Si au cours des premiers stades de croissance.

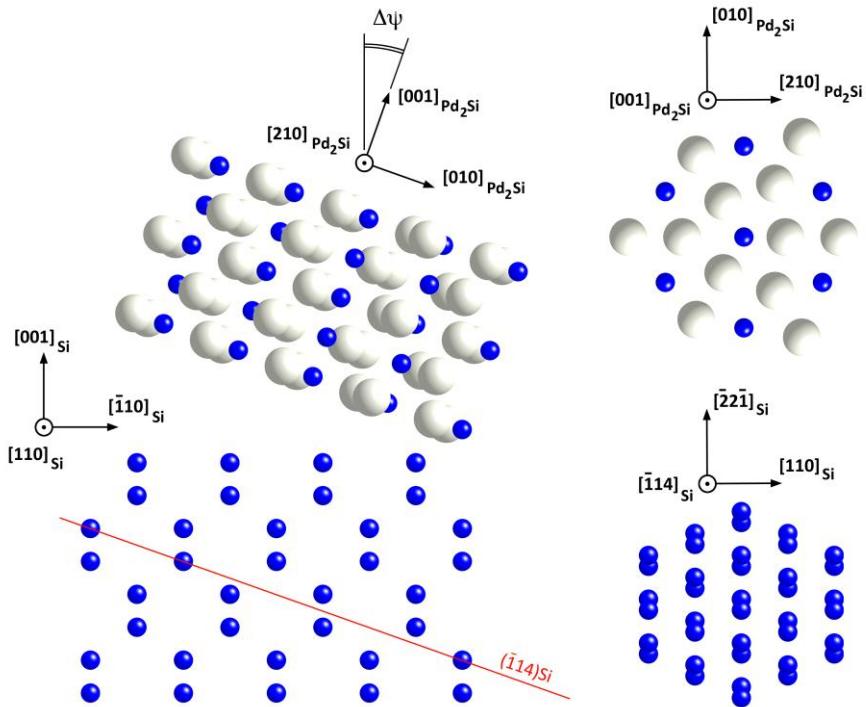


Figure 4.42. À gauche : représentation schématique des structures de Pd_2Si et Si désorientées respectivement de $19,5^\circ$ autour de l'axe $[210]\text{Pd}_2\text{Si}$, parallèle à l'axe $[100]\text{Si}$ (angle de désorientation mesuré au cours des premiers stades de croissance). On note que le plan de base de la structure du Pd_2Si est ici pratiquement parallèle aux plans $(\bar{1}14)\text{Si}$. À droite : structures du Pd_2Si et du Si observées respectivement suivant les directions $[001]\text{Pd}_2\text{Si}$ et $[\bar{1}14]\text{Si}$. Selon cette orientation, le Si présente une symétrie de rotation proche de la symétrie 6 du Pd_2Si .

i) Plasticité de la structure Fe_2P

L'évolution de la texture et la rotation collective des grains dans un film polycristallin sont dans de nombreux cas reliées à la plus ou moins forte anisotropie plastique du film. En effet, l'activation préférentielle de certains systèmes de glissement s'accompagne à la fois d'une relaxation anisotrope des contraintes et de la formation de structures de dislocations qui produisent à leur tour une rotation des grains dans certaines directions privilégiées. Ainsi, l'étude par diffraction X en 3 dimensions de la rotation des grains et des structures de dislocations formées au cours de tests de déformation en traction a permis d'extraire les systèmes de glissement actifs dans l'aluminium [Winther_2008].

Les résultats obtenus sur le système $\text{Pd}_2\text{Si}/\text{Si}(100)$ étudié ici sont plus complexes. Certains éléments suggèrent que la rotation des grains observée à basse température ($T < 180^\circ\text{C}$) n'implique pas un mécanisme de multiplication-propagation de dislocations mais un mécanisme

purement diffusionnel, probablement de type fluage Coble. Cette rotation s'accompagne d'une très faible relaxation plastique.

En revanche, la relaxation plastique dans les directions [010] et [110], observée à plus haute température (à partir de 180 °C) semble compatible avec un mécanisme dislocationnel comme en témoigne l'exposant de contrainte n compris entre 3,5 et 8,6 déterminé à partir des mesures de déformation expérimentales à 180 °C et 200 °C. Les volumes d'activation apparents estimés entre 17 et 57 Å³ sont eux aussi compatibles avec un mécanisme de fluage par montée de dislocations.

Les exposants de contraintes étant différents dans les directions [010] et [110], ces résultats suggèrent une anisotropie de déformation plastique produite par les systèmes de glissement actifs à ces températures. Cette hypothèse peut être justifiée par la complexité de la structure du Pd₂Si et des nombreuses dissociations possibles des dislocations parfaites (*cf.* Figure 4.43) telles que celles suggérées ci-dessous :

$$\vec{b}_1 = [11\bar{2}0] = \frac{1}{6} [24\bar{6}3]_{(\bar{3}30\bar{2})} + \frac{1}{6} [42\bar{6}\bar{3}]_{(\bar{3}30\bar{2})}$$

$$\vec{b}_2 = [01\bar{1}0] = \frac{1}{6} [24\bar{6}3]_{(\bar{3}032)} + \frac{1}{6} [\bar{2}20\bar{3}]_{(\bar{3}032)}$$

$$\vec{b}_3 = [10\bar{1}0] = \frac{1}{6} [2\bar{2}03]_{(0\bar{3}32)} + \frac{1}{6} [42\bar{6}\bar{3}]_{(0\bar{3}32)}$$

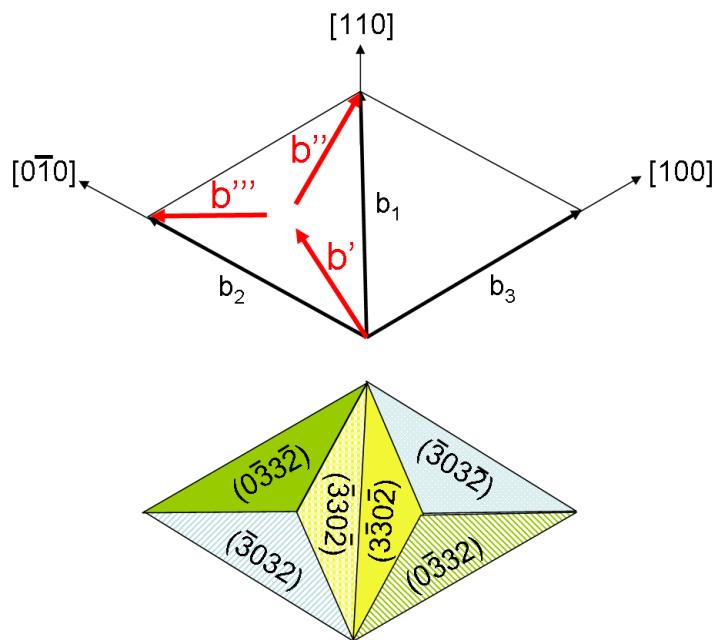


Figure 4.43. Maille primitive du siliciure Pd₂Si et représentation des vecteurs de Burgers.

Résumé du chapitre :

La croissance du siliciure Pd_2Si est plus complexe sur un substrat Si(001) que sur un substrat Si(111), comme le montre en particulier l'évolution de sa texture.

Afin de comparer des échantillons avec des épaisseurs identiques initialement, les dépôts de Pd ont été réalisés simultanément sur les substrats Si(001) et Si(111). Quelle que soit l'épaisseur de Pd déposé et l'orientation du substrat, l'ensemble des échantillons présente une épaisseur initiale de siliciure de 5 nm, formée lors du dépôt. Les mesures de DRX révèlent que la formation du siliciure est 2,2 fois plus rapide sur Si(001) que sur Si(111), pour une épaisseur initiale de Pd de 26 nm, lors d'un recuit isotherme à 150 °C. P. Gergaud [Gergaud_2003] avait déterminé une vitesse de formation 1,4 fois plus rapide sur Si(001) que sur Si(111), pour une épaisseur initiale de Pd de 50 nm et un recuit à 190 °C.

L'évolution des déformations et de la force par unité de largeur appliquée par le film de siliciure sur les substrats Si(001) et Si(111) sont en accord qualitatif avec la littérature [Buaud_1993, Gergaud_2003] et le modèle défini par Zhang et d'Heurle [Zhang_1992]. La contrainte évolue en compression lors de la réaction Pd-Si, suivie d'une relaxation pour des recuits suffisamment longs. Durant le refroidissement, la contrainte diminue linéairement avec la température de l'échantillon, indiquant un comportement thermoélastique de la contrainte. P. Gergaud *et al.* [Gergaud_2003] avait rapporté une relaxation beaucoup plus lente sur Si(111) que sur Si(001). Sur Si(001), les mesures de DRX montrent que la relaxation est observable au bout de plusieurs recuits isothermes (jusqu'à 250 °C) de plusieurs jours, pour une épaisseur initiale de 50 nm de Pd. Pour ce qui concerne l'orientation cristallographique du siliciure, la phase Pd_2Si est en épitaxie sur Si(111), avec une relation d'orientation identique à celle observée dans la littérature, et une surface et une interface relativement planes. Dans le cas $Pd_2Si/Si(001)$ l'analyse de la texture par MET et DRX révèlent une évolution de la texture du siliciure au cours des différents traitements thermiques. Pd_2Si présente une relation d'orientation avec le substrat Si(001) : (110)Si// (100) Pd_2Si , mais aussi une désorientation qui varie de 20° (état initial) à 4° en fin de traitement thermique entre les plans ($\bar{1}20$) Pd_2Si et ($\bar{1}10$)Si et entre les plans (001) Pd_2Si et (001)Si.

Afin de comprendre les mécanismes responsables de cette rotation des grains, des mesures de DRX dans le plan et hors du plan ont été réalisées et révèlent que la rotation des grains est continue et thermiquement activée. Au cours du traitement thermique, durant le recuit à 160 °C, une importante rotation des plans est observée ainsi qu'une faible diminution des contraintes. La rotation serait activée par un mécanisme de fluage diffusionnel et contribuerait à la relaxation.

Au cours du recuit à 180 °C, on observe une plus forte relaxation caractérisée par une dépendance de la vitesse de déformation à la contrainte obéissant à une loi puissance, ce qui

témoignerait du fluage du film de siliciure au cours duquel les grains de Pd_2Si se déforment plastiquement par un mécanisme dislocationnel.

Bibliographie

- [Angilello_1980] J. Angilello, J. Baglin, F. d'Heurle, S. Petersson, A. Segmüller, "Stresses in silicides formed by the interaction of metal films with silicon substrates", *Thin films interfaces and interactions* édité par J. E. Baglin and J. Poate (The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1980).
- [Blum_2009] W. Blum, P. Eisenlohr, "Dislocation mechanics of creep", *Materials Science and Engineering A*, **510-511** (2009), p7.
- [Buaud_1993] P.P. Buaud, F.M. d'Heurle, S. Chevacharoenkul, E. Irene, " In situ strain measurements during the formation of palladium silicide films" *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **11** (1993), p2.
- [Bower_1973] R.W. Bower, D. Sigurd, R.E. Scott, "Formation kinetics and structure of Pd₂Si films on Si", *Solid-State Electronics*, **16** (1973), p1461.
- [Buckey_1972] W.D. Buckley, S.C. Moss, "Structure and electrical characteristics of epitaxial palladium silicide contacts on single crystal silicon and diffused P-N diodes", *Solid State Electronics*, **15** (1972) p1331.
- [Chen_1982] H. Chen, G.E. White, S.R. Stock, "An X-ray study of domain structure and stress in Pd₂Si films at Pd-Si interfaces", *Thin Solid Films*, **93** (1982), p161.
- [Chen_1986] H. Chen, G.E. White, S.R. Stock, "Measurement of thermal stress in Pd₂Si on Si(111) by absorption edge contour mapping", *Materials Letters*, **4**(1986), p61.
- [Cheung_1981] N.W. Cheung, M.A. Nicolet, M. Wittmer, C.A. Evan Jr, T.T. Sheng, "Growth kinetics of Pd₂Si from evaporated and sputter-deposited films", *Thin Solid Films*, **79** (1981), p51.

- [Coble_1963] R.L. Coble , "A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials", *Journal of Applied Physics* **34**(1963), p1679.
- [Coulman_1986] B. Coulman, H. Chen, "Kinetics of Pd₂Si layer growth measured by an x-ray diffraction technique", *Journal of Applied Physics*, **59** (1986), p3467.
- [Field_2011] D. Field, A. Alankar, "Observation of Deformation and Lattice Rotation in a Cu Bicrystal", *Metallurgical & Materials Transactions*, **42** (2011), p676.
- [Gergaud_2003] P. Gergaud, M. Megdiche, O. Thomas, and B. Chenevier, "Stresses arising from a solid state reaction between palladium films and Si.001 investigated by in situ combined x-ray diffraction and curvature measurements", *Applied Physics Letters* **83**(2003), p1334.
- [Harris_1998] K.E. Harris, V.V. Singh, A.H. King, "Grain rotation in thin films of gold", *Acta Materialia* **46**(1998), p2623.
- [Herring_1950] C. Herring, "Diffusional viscosity of a polycrystalline solid", *Journal of Applied Physics* **21**(1950), p437.
- [Hutchins_1973] G.A. Hutchins, S. Shepela, "The growth and transformation of Pd₂Si on (111), (110) and (100) Si", *Thin Solid Films*, **18** (1973), p343.
- [JCPDS_Pd2Si] fiche 01-089-2558
- [Levy_1984] D.Levy, A.Grob, J.J. Grob, J.P. Ponpon, "Formation of Palladium Silicide by rapid thermal annealing", *Applied Physics* **35**(1984), p141.
- [Little_1988] T.W. Little, H. Chen, "In situ xray measurement of Pd₂Si transformation kinetics using a linear position sensitive detector", *Journal of Applied Physics*, **63**(1988), p1182.
- [Moldovan_2001] D. Moldovan, D. Wolf, S.R. Phillpot, "Theory of-diffusion-accomodated grain rotation in columnar polycrystalline microstructures", *Acta Materialia*, **49** (2001), p3521.

- [Ohashi_2009] T. Ohashi, R.I. Barabash, J.W.L. Pang, G.E. Ice, O.M. Barabash, "X-ray microdiffraction and strain gradient crystal plasticity studies of geometrically necessary dislocations near a Ni bicrystal grain boundary", *International Journal of Plasticity*, **25** (2009), p920.
- [Quere_1997] Y. Quere, "Physique des matériaux", ed. Ellipses, coll. Ecole polytechnique (1997).
- [Simmons_1971] G. Simmons, H. Wang, "Single crystal elastic constants and calculated aggregate properties: A handbook" second edition, the MIT Press, Cambridge, M.A., 1971.
- [Spätiq_1993] P. Spätiq, J. Bonneville, J.-L. Martin, "A new method for activation volume measurements: application to Ni₃(Al,Hf)", *Materials sciences & Engineering A* **167**(1993), p73.
- [Tamura_2003] M. Tamura, H. Esaka, K. Shinozuka, "Applicability of an exponential law in creep of metals", *Materials transactions*, **44** (2003), p118.
- [Weertman_1957] J. Weertman, "Steady-State creep of crystals", *Journals of Applied Physics*, **28** (1957) p1185.
- [White_1990] G.E. White, H. Chen, "An in situ observation of the growth kinetics and stress relaxation Pd₂Si thin films on Si(111)", *Journals of Applied Physics*, **67**(1990), p3689.
- [Winther_2008] G. Winther, "Slip systems extracted from lattice rotations and dislocation structures", *Acta Materialia* **56**(2008), p1919.
- [Wittmer_83] M. Wittmer, K. N. Tu. "Growth kinetics and diffusion mechanism in Pd₂Si" *Physical Review B*, **27**(1983), p1173.
- [Zingu_1984] E.C. Zingu, J.W. Mayer, C. Comrie, R. Pretorius, "Mobility of Pd and Si in Pd₂Si", *Physical Review B*, **30** (1984), p5916.

Chapitre 5 : Ni/Si(001), siliciuration de films ultra-minces

Alors que la réaction Ni-Si en film mince est maintenant bien connue (*cf. chapitre 1*), la séquence de siliciuration pour des films ultra-minces de Ni reste l'objet d'une recherche active. De récents travaux font état de l'existence d'une épaisseur critique de Ni en dessous de laquelle la séquence de formation des phases Ni_xSi_y est modifiée [Zhang_2010, De Keyser_2010]. Les observations MET *post mortem* mettent en évidence la croissance en épitaxie de la phase formée. Les mesures de résistivité et de diffusion de lumière indiquent que cette couche épitaxiée demeure morphologiquement stable jusqu'à 800 °C pour des épaisseurs de Ni inférieures à 4 nm ou 6 nm selon les auteurs. Néanmoins, les différents auteurs divergent concernant l'identification de la phase formée, la majorité présentant une phase cubique [Tung_1983, Luo_2010, Zhang_2010] alors que de Keyser *et al.* [Keyser_2010] identifie une structure hexagonale de la phase formée.

Afin de caractériser l'influence de l'épaisseur du film métallique sur la séquence de phase du système Ni-Si dans le cas de films ultra-minces, des dépôts de 3 nm et 6 nm de Ni ont été réalisés sur un substrat de Si(100) au CEA LETI dans le cadre de l'ANR TAPAS. Une couche superficielle de 10 nm de TiN a ensuite été déposée à 100 °C sur le film métallique afin d'éviter l'oxydation du métal. Des mesures de DRX *in situ* ont été réalisées au synchrotron ESRF, sur la ligne D2AM et la microstructure des films a été étudiée par MET avant recuit et à différents stades de siliciuration. Ce chapitre présente les mesures de DRX *in situ* et les observations par MET réalisées sur ces deux échantillons afin d'identifier les phases formées.

1. Influence de l'épaisseur de Ni

Les échantillons Ni(3 nm)/Si(001) et Ni(6 nm)/Si(001) ont subi le même traitement thermique afin de comparer la séquence de phases de ces deux échantillons en fonction de la

température. Le recuit a été réalisé sous un vide primaire. La température a été progressivement élevée jusqu'à 500 °C avec une rampe de 2 °C/min.

Les mesures en DRX *in situ* ont été réalisées à intervalles réguliers à raison d'une acquisition par minute à l'aide d'une caméra 2D distante de 30 cm de l'échantillon, sur la ligne de lumière BM02-D2AM, au synchrotron ESRF, avec une énergie de 9,37 keV.

De plus la position du détecteur, et par conséquent la gamme de distances interréticulaires d accessibles, a été choisie de manière à pouvoir observer les pics de Bragg les plus intenses des différentes phases susceptibles d'être présentes : **111**Ni ($d=2,034$ Å), **115**Ni₃₁Si₁₂ ($d=1,978$ Å), **301**Ni₂Si ($d=1,992$ Å), **242**Ni₃Si₂ ($d=2,011$ Å), **211**NiSi ($d=1,923$ Å) et **220**NiSi₂ ($d=1,911$ Å).

a) Réaction entre un film de 6 nm de Ni et un substrat Si(001)

L'évolution de l'intensité diffractée (niveaux de couleurs) est présentée dans la Figure 5.1 en fonction de la distance interréticulaire d et de la température de l'échantillon Ni(6 nm)/Si(001) lors d'une rampe en température de 2 °C/min.

La séquence de phases obtenue est identique à celle observée dans la littérature pour des épaisseurs plus importantes de Ni [Guinhart_2009], [Rivero_2005], [Nemouchi_2006]. La cartographie d'intensité diffractée montre clairement que la séquence de formation des différentes phases est séquentielle [Tinani_2001], [Detavernier_2003].

A faible température, un unique pic de Bragg provenant du Ni déposé est observé. L'intensité du pic **111**Ni ($d=1,996$ Å) décroît, indiquant que le film de Ni est consommé afin de former la phase Ni₂Si, ce qui est confirmé par l'apparition de deux pics de Bragg du siliciure : **301**Ni₂Si ($d=1,980$ Å) et **002**Ni₂Si ($d=1,897$ Å) à partir de 170 °C. À 260 °C, l'apparition du pic de Bragg **110** θ -Ni₂Si témoigne de la formation transitoire de la phase θ -Ni₂Si, précédent la formation de la phase NiSi, révélée par l'apparition des pics de Bragg **112**NiSi ($d=1,980$ Å) et **211**NiSi ($d=1,941$ Å).

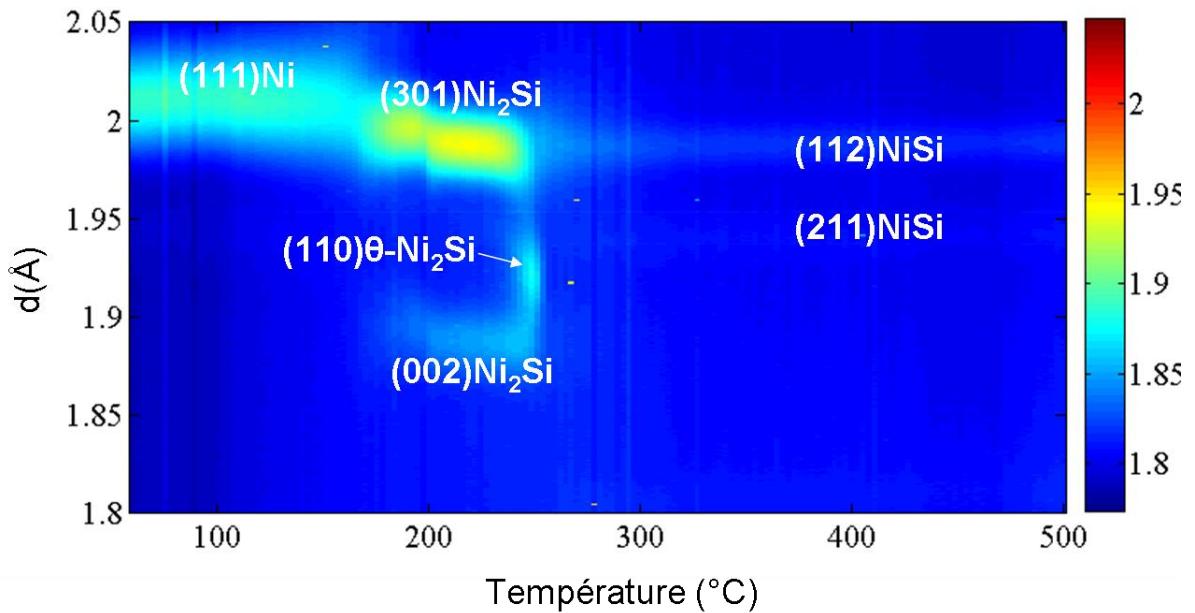


Figure 5.1. Evolution de l'intensité diffractée en fonction du paramètre interréticulaire d et de la température lors d'une montée en température de 2 °C/min de l'échantillon Ni(6 nm)/Si(001).

b) Réaction entre un film de 3 nm de Ni et un substrat Si(001)

Pour l'échantillon Ni(3 nm)/Si(001), aucun pic de Bragg n'est observé dans la gamme de distance interréticulaire d de l'expérience au début de l'expérience, (*cf.* Figure 5.2). L'épaisseur du film de Ni étant très faible (3 nm) et le dépôt de TiN ayant été réalisé à 100 °C, une couche de mélange a pu se former. De même, une précédente étude [Zhang_2010] n'a détecté aucun pic de Bragg provenant d'un siliciure dans la même gamme de distances interréticulaires pour une épaisseur de 4 nm de Ni. Lavoie *et al.* [Lavoie_2003] et Ehouarne *et al.* [Ehouarne_2006] ont montré qu'une phase amorphe se formait au début du traitement thermique pour des films de Ni d'épaisseurs supérieures à 40 nm. Néanmoins, à partir de 250 °C, deux pics de Bragg apparaissent à $d=1,987$ Å et $d=1,943$ Å. Ces valeurs de distances interréticulaires sont proches des valeurs théoriques pour les plans (112)NiSi ($d=1,986$ Å) et (211)NiSi ($d=1,923$ Å).

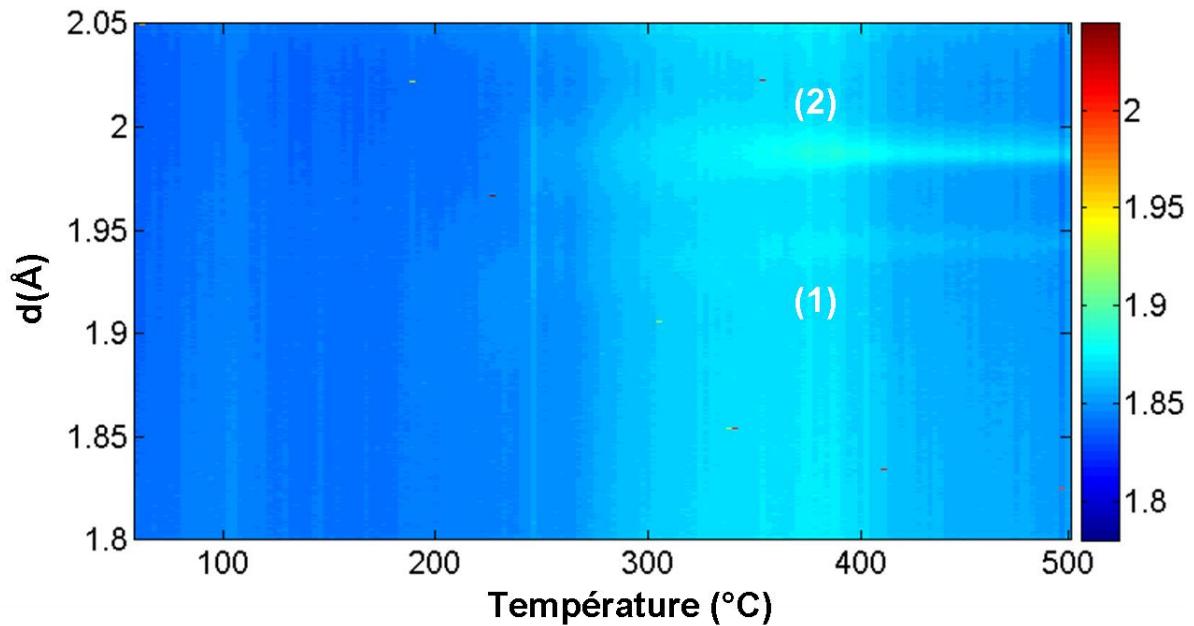


Figure 5.2. Evolution de l'intensité diffractée en fonction du paramètre interréticulaire d et de la température lors d'une montée en température de 2 °C/min de l'échantillon Ni(3 nm)/Si(001).

La figure 5.3 présente l'évolution de l'intensité intégrée des pics 1 et 2 présents dans la figure 5.2. Aucun pic de Bragg n'a été détecté jusqu'à 175 °C. On observe une croissance de l'intensité intégrée du pic 1 (cercle rouge) jusqu'à 225 °C suivi d'une forte décroissance et une stabilisation de l'intensité intégrée jusqu'à la fin du recuit.

Pour le pic 2, l'intensité intégrée croît fortement jusqu'à 260 °C puis décroît légèrement et enfin croît jusqu'à la fin du traitement thermique.

On observe donc la consommation de la phase identifiée par le pic de Bragg 1 en faveur de la phase identifiée par le pic 2.

La valeur des distances interréticulaires associées aux pics de Bragg 1 et 2 (respectivement 1,92 Å et 1,97 Å) ne permettent pas d'identifier la ou les phases présentes à ce stade. En effet, ces valeurs peuvent provenir de la diffraction des plans des siliciures (102)0-Ni₂Si ($d=1,963$ Å), (110)0-Ni₂Si ($d=1,903$ Å), (112)NiSi ($d=1,978$ Å), (211)NiSi ($d=1,919$ Å) ou (220)NiSi₂ ($d=1,911$ Å).

Les figures 5.4a et 5.4b présentent des images acquises par la caméra CCD et représentent l'intensité diffractée en fonction des angles Ψ et 2θ , respectivement à 300 °C et 500 °C. La tache à l'extrême gauche de l'image est intense, et pourrait provenir du substrat de silicium. On observe des anneaux et des taches de diffraction à $2\theta=38,9^\circ$ (correspondant au pic 2) et $2\theta=40,2^\circ$ (correspondant au pic 1). Pour $2\theta=40,2^\circ$, on observe à 300 °C, la présence de deux taches allongées suivant $\Psi=86^\circ$ et $\Psi=94^\circ$, de largeur à mi-hauteur de 0,11°. En augmentant la

température, ces deux taches s'affinent avec une largeur à mi-hauteur de $0,012^\circ$, et deviennent plus intenses. Pour $2\theta=38,9^\circ$, à 300°C , l'intensité diffractée forme un anneau de faible intensité intégrée, de largeur à mi-hauteur de $0,06^\circ$, ainsi que des taches allongées suivant la direction 2θ à $\Psi=88^\circ$ et $\Psi=92^\circ$, d'intensité plus importante. A 500°C , l'intensité de l'anneau est désormais homogène et on observe désormais des taches localisées sur l'anneau, à $\Psi=88^\circ$ et $\Psi=92^\circ$. Les évolutions observées suggèrent une évolution des déformations de la maille, mais aussi de la texture.

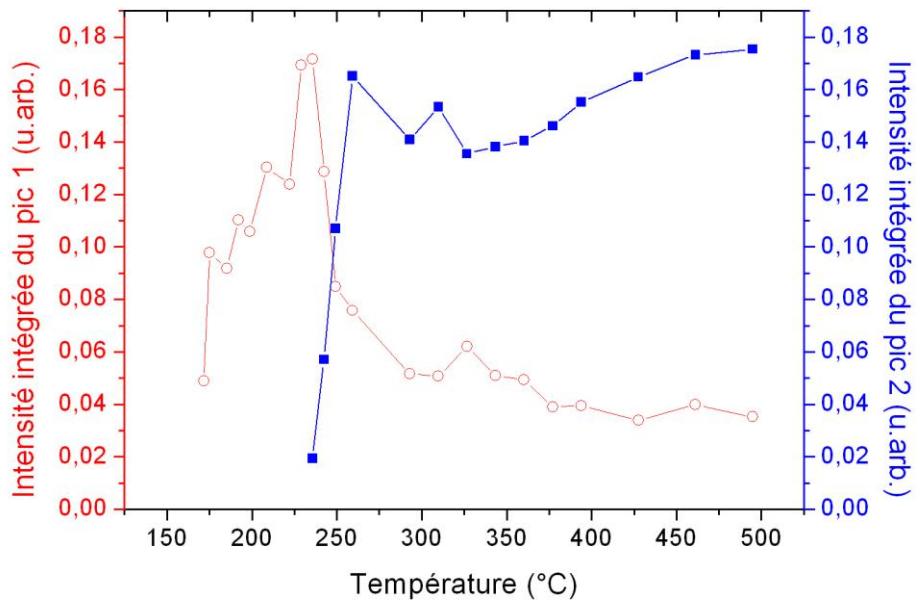


Figure 5.3. Evolution de l'intensité intégrée des pics de Bragg présents dans la figure 5.2.

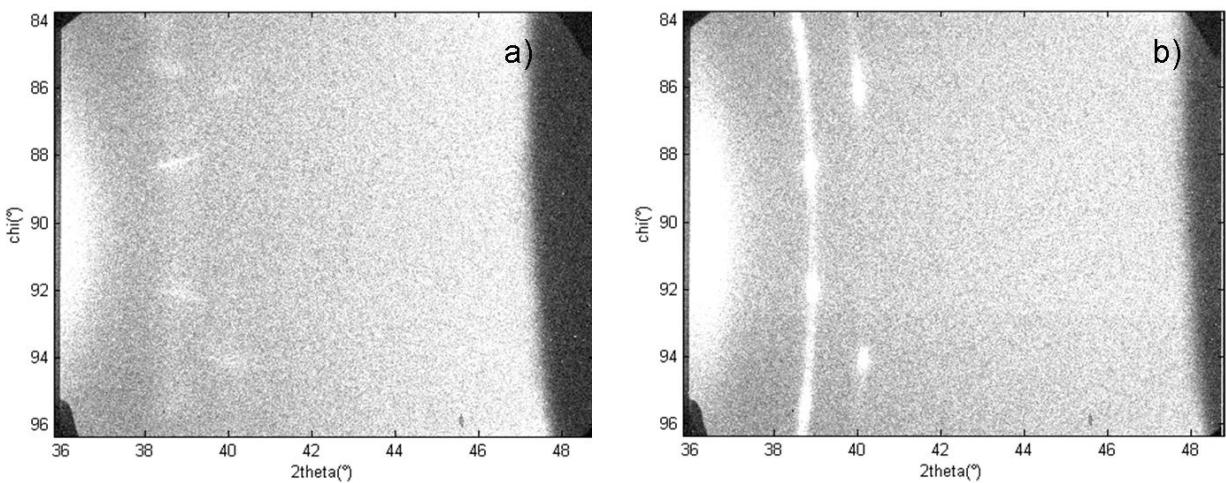


Figure 5.4. Images acquises par la caméra CCD lors du recuit de l'échantillon Ni(3 nm)/Si(001), (a) à 300°C , et (b) à 500°C .

Ainsi, en variant l'épaisseur initiale de Ni, la séquence de phases pour des films ultra-minces de Ni est donc très différente. Pour un film de 6 nm, la séquence de phases est en accord avec les résultats de la littérature avec des épaisseurs de films plus importantes (>10 nm). En revanche pour un film de 3 nm, le comportement est très différent; en particulier aucun pic de Bragg n'est détectable jusqu'à 300 °C.

Afin de déterminer la présence d'une phase jusqu'à cette température et d'identifier la ou les phases présentes à une température supérieure, des études complémentaires (MET et étude de la texture) seront réalisées sur des échantillons trempés à des températures clefs.

2. Etude de l'échantillon Ni(3 nm)/Si(001) par sonde atomique tomographique

Afin d'identifier la phase formée, un échantillon Ni(3nm)/Si(001) a été recuit à 200 °C pendant 1 heure. La sonde atomique tomographique est une technique d'analyse à l'échelle atomique, en 3 dimensions des matériaux et repose sur l'évaporation par effet de champ des atomes à la surface d'un échantillon. Elle permet notamment de déterminer la composition chimique des phases présentes dans l'échantillon. Pour l'analyse, une pointe est formée par sonde ionique focalisée (FIB) dans la zone à étudier. La figure 5.5 présente la reconstruction 3D de la pointe évaporée. Elle met en évidence la présence de trois phases différentes : la couche de TiN (couche supérieure), le siliciure formé (couche intermédiaire) et le substrat (couche inférieure). L'interface entre la couche de TiN et la phase formée est lisse alors que l'interface entre la phase formée et le substrat semble révéler une diffusion d'atomes de nickel dans le substrat. Néanmoins, ce phénomène est un artefact de l'expérience. En effet, la présence de la couche de TiN influence l'évaporation des atomes de la couche inférieure et modifie l'interface lors de la simulation de la pointe analysée.

L'analyse de la pointe (*cf.* Figure 5.6) confirme que la couche noire est la couche de TiN et la couche grise montre le substrat de Si. De plus, elle montre que la couche verte a une épaisseur de 6,5 nm et est constitué à 50% de Ni et à 50% de Si, ce qui prouverait que la phase formée lors d'un recuit à 200 °C est la phase NiSi.

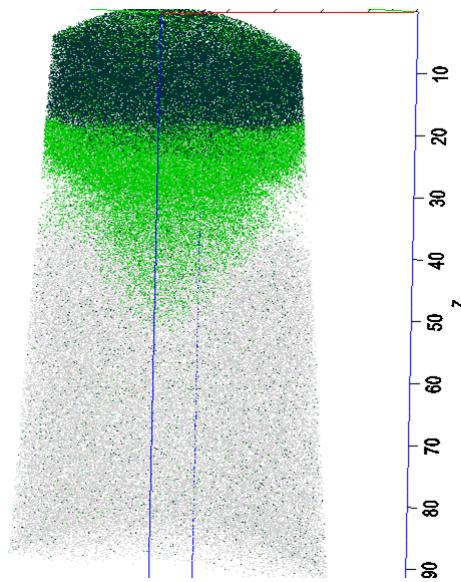


Figure 5.5. Reconstruction 3D de la pointe évaporée pour l'analyse de l'échantillon Ni(3 nm)/Si(001) par sonde atomique tomographique.

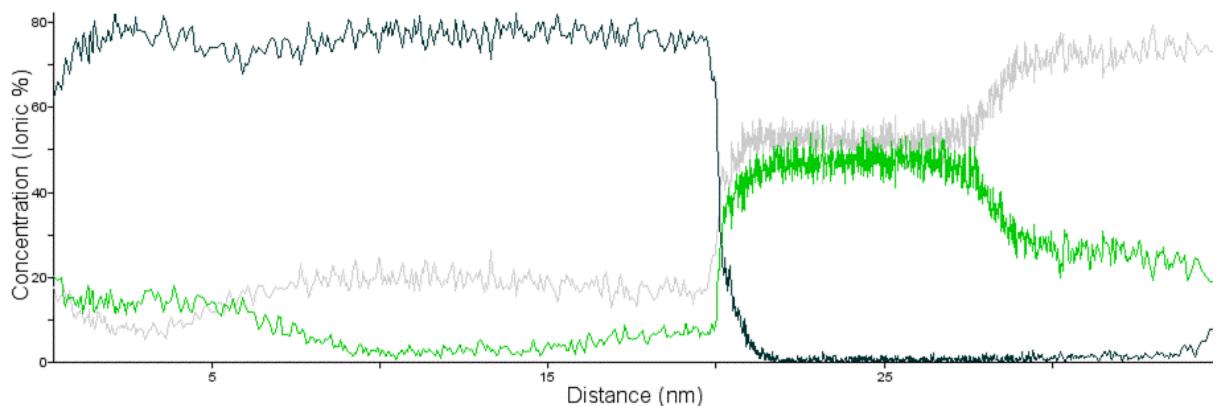


Figure 5.6. Profils de concentration des différentes espèces analysées dans la pointe évaporée de l'échantillon Ni(3 nm)/Si(001) recuit à 200 °C par sonde atomique tomographique. Les courbes noire, verte et grise représentent respectivement les concentrations des atomes de Ti, Ni et Si.

3. Etude de l'échantillon Ni(3 nm)/Si(001) par microscopie

Afin de déterminer la ou les phases présentes dans l'échantillon Ni(3 nm)/Si(001) au cours du traitement thermique, une étude *post mortem* par MET a été réalisée. Les échantillons ont subi une rampe de 2 °C/min, identique à l'expérience précédente (*v. chap.4, 1*) jusqu'à 200 °C, 400 °C et 500 °C puis ont été rapidement refroidis en coupant la puissance du four.

a) Echantillon recuit à 200 °C

La figure 5.7 est une image MET-HR en vue transverse d'un échantillon Ni(3 nm)/Si(001) recuit jusqu'à 200 °C. La microstructure observée est composée d'un substrat de Si(001) sur lequel on distingue une couche ordonnée monocristalline. Il n'est pas possible à partir de cette seule observation de savoir si la couche est formée de grains dont la taille excède le champ d'observation accessible par cette technique (quelques dizaines de nanomètres à ce grossissement) ou bien s'il s'agit d'un film épitaxié. La couche, dont l'épaisseur est de (57 ± 2) Å, est uniforme et présente une surface plane et une interface avec le substrat plane et régulière. Les plans atomiques de la couche visibles sur cette image sont perpendiculaires à l'interface (*i.e.* parallèles aux plans (110) du Si). La majorité des images réalisées sur cet échantillon permettent d'ailleurs d'observer ces plans. On peut également distinguer la couche protectrice de TiN à la surface, formée de grains de quelques nanomètres de diamètre.

Un échantillon non recuit a également été observé par MET. L'échantillon étudié présentait les mêmes caractéristiques, les analyses effectuées révélant la présence d'une couche de silicium similaire avec les mêmes plans cristallins perpendiculaires à l'interface. Il n'y a donc pas ou peu d'évolution microstructurale de la couche entre l'état après dépôt et après recuit à 200 °C. Par ailleurs, il apparaît donc que la couche initiale est cristallisée au moins dès le dépôt de la couche de TiN (à 100 °C).

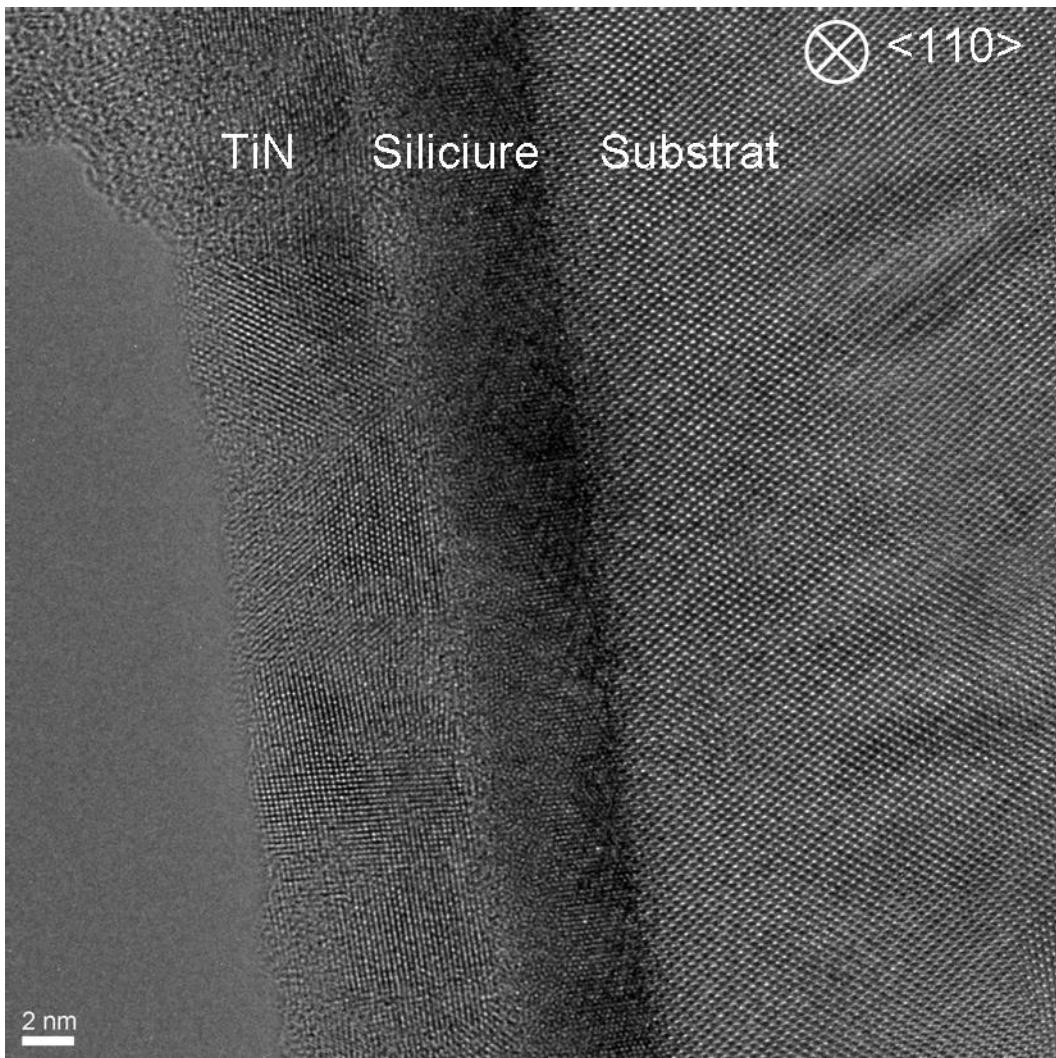


Figure 5.7. Micrographie MET haute résolution d'un échantillon Ni(3nm)/Si(001) recuit à 200 °C. Le substrat de silicium est visible à droite de l'image. La couche de siliciure formé présente un contraste plus sombre. La couche polycristalline de TiN est également visible à gauche de l'image. L'interface entre le siliciure et le substrat de Si est très régulière et une relation d'orientation cristalline entre la phase formée et le silicium est clairement mise en évidence.

La figure 5.8 est une FFT calculée pour une zone de la figure 5.7 contenant la couche de siliciure ainsi que le substrat. Les croix blanches correspondent aux réflexions du substrat, alors que les cercles verts proviennent de la couche de siliciure. Les taches notées 1, 2 et 3 proviennent respectivement de plans de paramètre $d=(1,92\pm0,01)$ Å, $d=(1,18\pm0,01)$ Å et $d=(1,65\pm0,01)$ Å. Ces mesures suggèrent que la phase formée soit la phase NiSi. En effet, les distances interréticulaires mesurées coïncident respectivement avec celles des plans (211)NiSi ($d=1,923$ Å), (411)NiSi ($d=1,180$ Å) et (301)NiSi ($d=1,651$ Å) [JCPDS_NiSi] tandis que les angles entre spots mesurés sont en parfait accord avec les angles entre ces différentes familles de plans.

La relation d'épitaxie entre le NiSi et le substrat Si(001) observée dans cette zone de l'échantillon serait donc :



On note que cette relation d'orientation entre la couche formée et le substrat de Si est proche de celle rapportée par Detavernier *et al.* [Detavernier_2003] pour des films de NiSi plus épais (de 16 nm à 200 nm). En effet, ces auteurs ont identifié une relation d'axiotaxie des grains de NiSi avec le substrat de Si, les plans (211)NiSi et (202)NiSi étant parallèles aux plans (110)Si.

Les FFT calculées sur plusieurs zones de la couche de siliciure présentent toutes le même motif rectangulaire visible sur la figure 5.8. L'orientation du motif diffère néanmoins selon la zone d'observation dans la couche siliciée et correspond à deux orientations différentes de la maille du NiSi. L'examen attentif de la FFT présentée en figure 5.8 permet de mettre en évidence la présence de deux variants du NiSi.

Sur la figure 5.9, les deux spectres d'intensité produits par les deux variants forment deux motifs identiques tournés de 72° l'un par rapport à l'autre suivant l'axe $<102>NiSi$ parallèle au faisceau d'électrons. Les cercles verts correspondent au premier variant du siliciure, clairement mis en évidence sur l'image MET-HR. Le second variant, minoritaire sur cette image, correspond aux spots d'intensité plus faible (cercles rouges) qui forment le même motif.

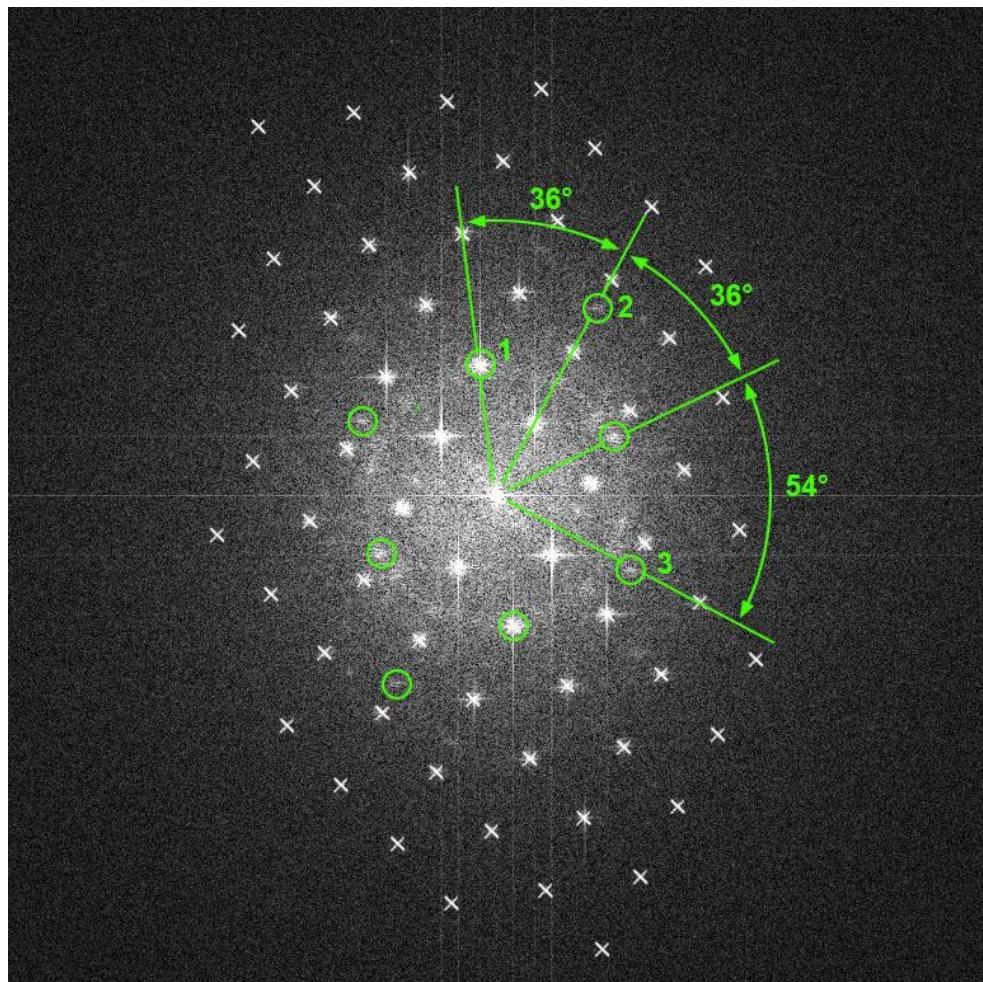


Figure 5.8. Transformée de Fourier de l'image HR présente dans la figure 5.6. Les croix blanches représentent les réflexions provenant du substrat. Les taches encerclées proviennent de la couche étudiée.

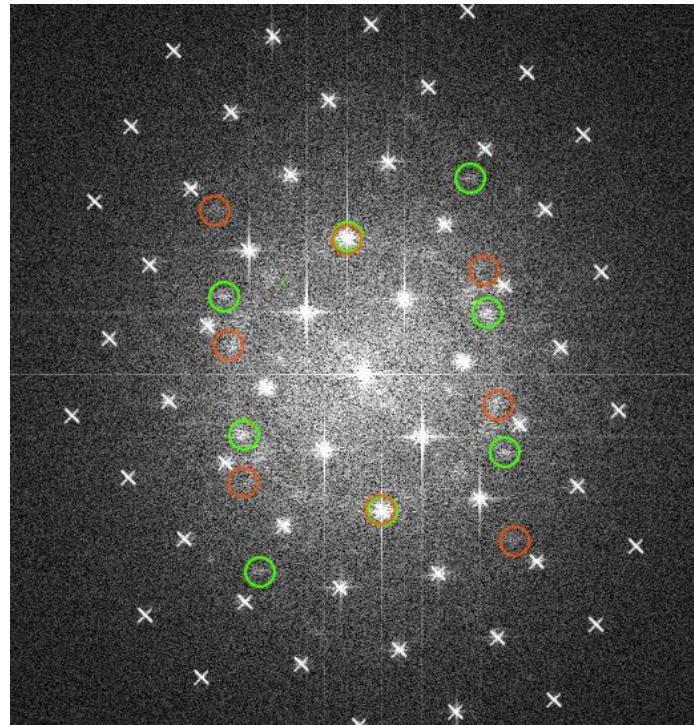


Figure 5.9. Transformée de Fourier de l'image HR présente dans la Figure 5.7, identique à la figure 5.8.
Les taches encerclées en vert et en rouge représentent les 2 variétés du siliciure.

b) Echantillon recuit à 400 °C

L'imagerie MET en deux ondes de l'échantillon Ni(3 nm)/Si(001) recuit jusqu'à 400 °C a mis en évidence la présence à la surface de l'échantillon d'îlots et de bâtonnets isolés les uns des autres. La figure 5.10 présente une micrographie en champ sombre de l'échantillon observé en vue plane (amincissement par la face arrière). Sur cette image apparaissent de nombreux bâtonnets de quelques dizaines de nanomètres de longueur (entre 10 nm et 90 nm), allongés suivant deux directions de type $<110>$ du substrat de silicium, perpendiculaires entre elles. La présence des îlots et des bâtonnets est en accord avec de précédentes observations ayant mis en évidence la formation d'îlots et de bâtonnets de NiSi et NiSi₂ facettés $<111>$ ou $<110>$ [Gregoratti_1998] selon l'orientation du substrat [Gibson_1988, Dolbak_1991, Yoshimura_1995].

La figure 5.11 est un cliché de diffraction en aire sélectionnée (SAED) réalisé sur l'échantillon présenté sur la figure 5.10. La zone diffractante est ici de $0,94 \mu\text{m}^2$. Ce cliché fait apparaître la superposition de deux motifs : le premier motif, formé par les taches de diffraction les plus intenses, provient du substrat Si(001) (croix blanches); le deuxième motif (carrés jaunes) provient du siliciure NiSi₂ cubique [Chang_1983]. On note également la présence de 4 taches peu intenses

et proches du centre du cliché, à mi-distance des spots **220** du silicium. Ces taches correspondent aux réflexions **111** de la première zone de Holtz de la phase NiSi_2 qui normalement n'apparaissent pas sur un cliché SAED en axe de zone $<100>$. Néanmoins, les îlots étant peu épais dans la direction du faisceau électronique, les nœuds du réseau réciproque sont étirés dans la direction d'observation et l'intersection de ces tiges de troncature par la sphère d'Ewald donne lieu à l'apparition des spots peu intenses observés sur le cliché.

Ce cliché permet d'obtenir la relation suivante, en accord avec la littérature:

$$(100)\text{NiSi}_2 // (100)\text{Si}$$
$$[111]\text{NiSi}_2 // [111]\text{Si}$$

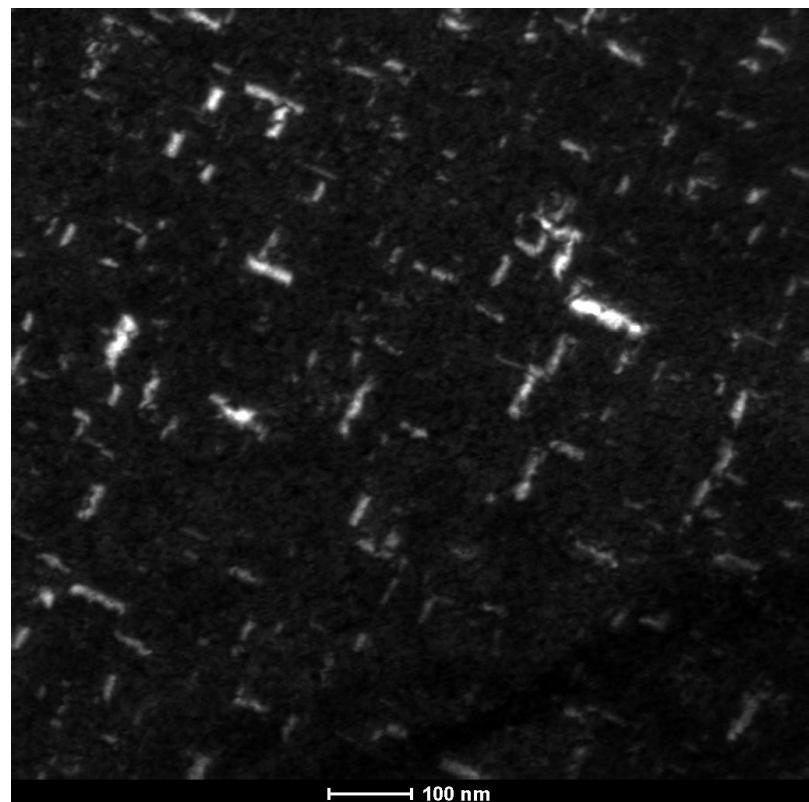


Figure 5.10. Micrographie MET en champ sombre et en vue plane d'un échantillon $\text{Ni}(3\text{nm})/\text{Si}(001)$ recuit à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. L'échantillon présente des couches cristallines formant des îlots, ainsi que de grandes surfaces dépourvues de ces îlots.

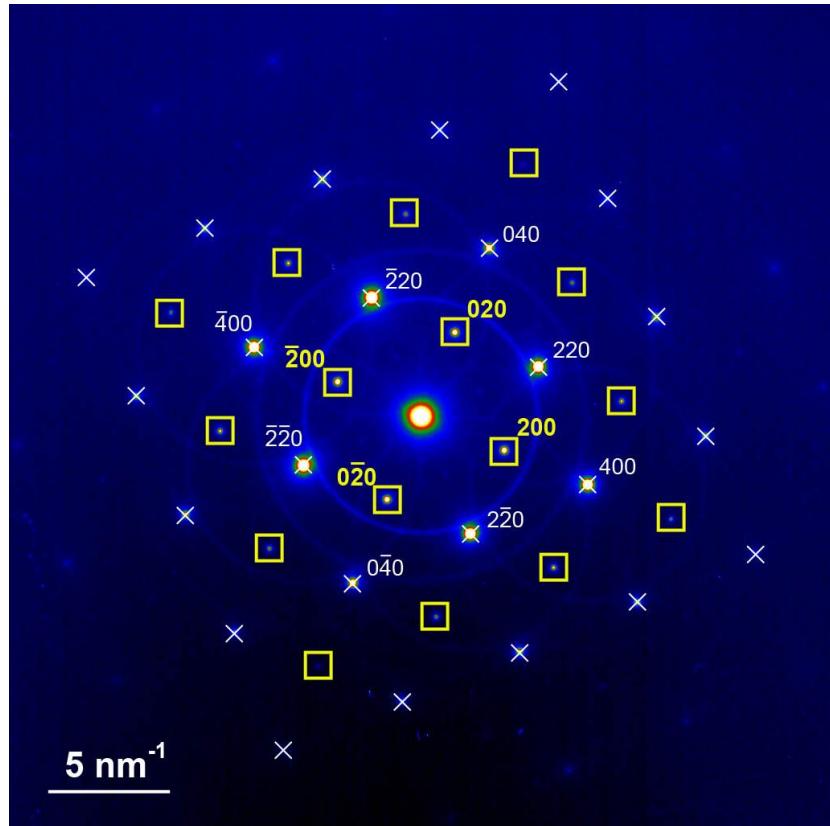


Figure 5.11. Cliché de diffraction SAED issu de l'échantillon Ni(3nm)/Si(001) recuit à 400 °C. Les taches indexées par des croix blanches proviennent de la diffraction du substrat. Les taches encadrées proviennent de la phase formée.

c) Echantillon recuit à 500 °C

L'échantillon Ni(3 nm)/Si(001) recuit à 500 °C est formé d'îlots éloignés les uns des autres qui pénètrent dans le substrat de Si comme en témoignent les observations par MET réalisées en vue transverse (*cf. Figure 5.12*). Ces îlots ont des tailles et des formes variées, leurs épaisseurs variant de quelques dizaines de nanomètres à une centaine de nanomètres. Deux populations peuvent être distinguées parmi ces îlots : certains sont facettés tandis que d'autres, au contraire, exhibent une forme hémisphérique. Le dépôt de TiN forme une couche homogène et d'épaisseur constante à la surface de l'échantillon.

La figure 5.13 donne quelques exemples de morphologies d'îlots présents dans l'échantillon Ni(3 nm)/Si(001) recuit à 500 °C. L'ensemble de ces îlots ont pénétré dans le substrat de silicium. L'îlot de la figure 5.13.a a une épaisseur de 27 nm et une largeur à la surface du substrat de 86 nm. Les îlots des figures 5.13.a et 5.13.c présentent des facettes <111>. Cette morphologie a déjà été rapportée dans la littérature [Wakayama_1997] lors de la formation de la phase NiSi₂. Le siliciure

de la figure 5.13.b n'a pas entièrement pénétré dans le substrat alors que l'îlot de la figure 5.13.c a totalement pénétré le substrat (épaisseur de 120 nm et largeur de 105 nm). De plus, de part et d'autre de l'îlot, le contraste et la morphologie observés suggèrent la présence d'une phase différente de NiSi_2 , qui pourrait être la phase NiSi , observée à 200 °C.

Les variations de volume induites par la formation des phases NiSi et NiSi_2 sont respectivement de 50 % et de 66%. En estimant la surface des bâtonnets à partir de la figure 5.10 et une épaisseur moyenne de 75 nm, le changement de volume, provoqué par la siliciuration d'un film de Ni de 3 nm, est estimé à plus de 52%. La figure 5.10 montre que la surface est composée de bâtonnets allongés suivant deux directions mais aussi de petits îlots. Le changement de volume a été déterminé en considérant uniquement les bâtonnets allongés. Si on prend donc en compte le volume des îlots, la variation de volume est alors plus importante.

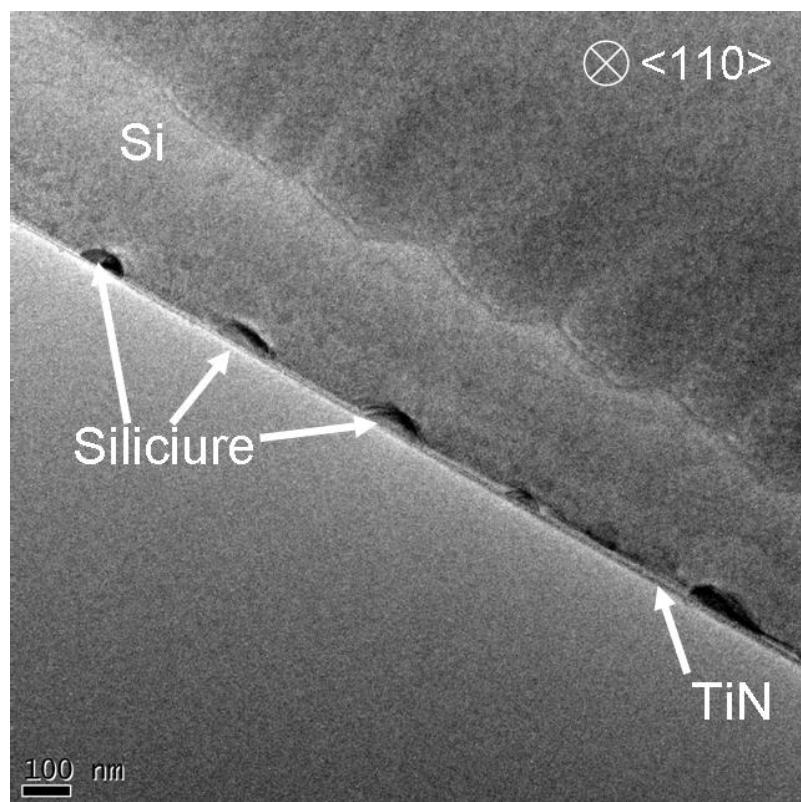


Figure 5.12. Micrographie MET en vue transverse d'un échantillon Ni(3 nm)/Si(001) recuit à 500 °C.
L'échantillon contient de nombreux îlots séparés les uns des autres par plusieurs centaines de nanomètres.

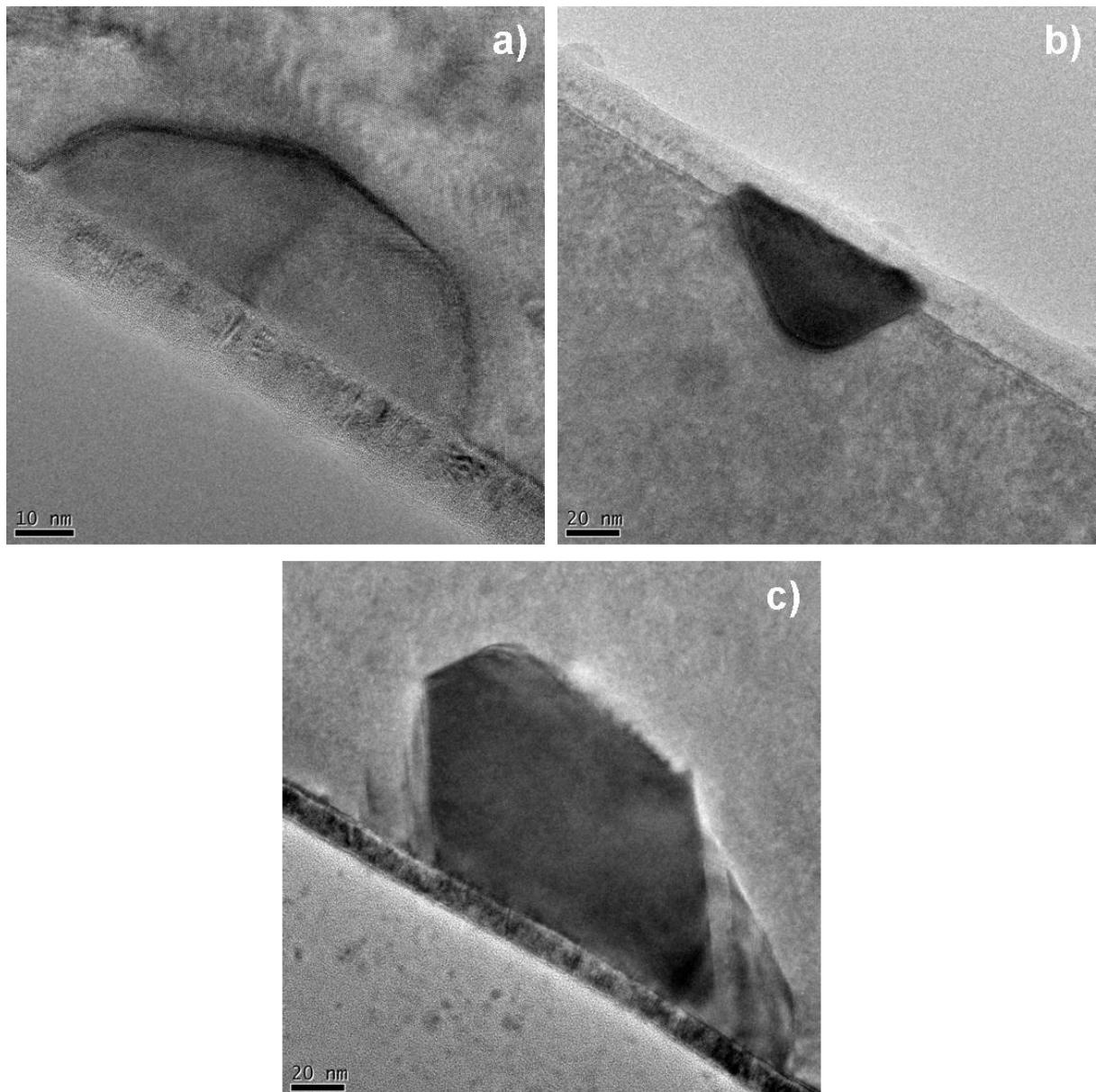


Figure 5.13. Micrographie MET de l'échantillon Ni(3nm)/Si(001) recuit à 500 °C. Les trois images dévoilent les différentes morphologies présentes dans l'échantillon.

4. Etude de la texture de l'échantillon Ni(3 nm)/Si(001)

Les études de l'échantillon Ni(3nm)/Si(001) par MET ont montré la formation des phases épitaxiées NiSi et NiSi₂. De précédents articles [de Keyser_2010, Luo_2010] ont fait état d'une phase épitaxiée, identifiée comme étant NiSi₂ [Tung_1983] ou une phase cubique de composition différente de celle de NiSi₂ [Zhang_2010], voire une nouvelle phase non présente dans le diagramme de phase [de Keyser_2010].

Des figures de pôles ont été réalisées sur la ligne DiffAbs, au synchrotron SOLEIL, avec les échantillons Ni(3nm)/Si(001) étudiés par MET, recuit à 200 °C, 300 °C et 400 °C et pour les pics de Bragg les plus intenses des phases θ -Ni₂Si, NiSi et NiSi₂.

La figure 5.14 présente les figures de pôles réalisées pour les pics de Bragg **220**NiSi₂ ($d=1,911$ Å) (Figure 5.14, a, e et i), **211**NiSi ($d=1,923$ Å) (Figure 5.14, b, f et j), **1020**-Ni₂Si ($d=1,963$ Å) (Figure 5.14, c, g et k) et **112**NiSi ($d=1,985$ Å) (Figure 5.14, d, h et l) avec les échantillons Ni(3 nm)/Si(001) recuit à 200, 300 et 400 °C.

Les motifs observés dans les figures de pôles pour les différents pics de Bragg changent avec la température ce qui indique une évolution de la nature et/ou de la texture des phases présentes au cours du recuit thermique.

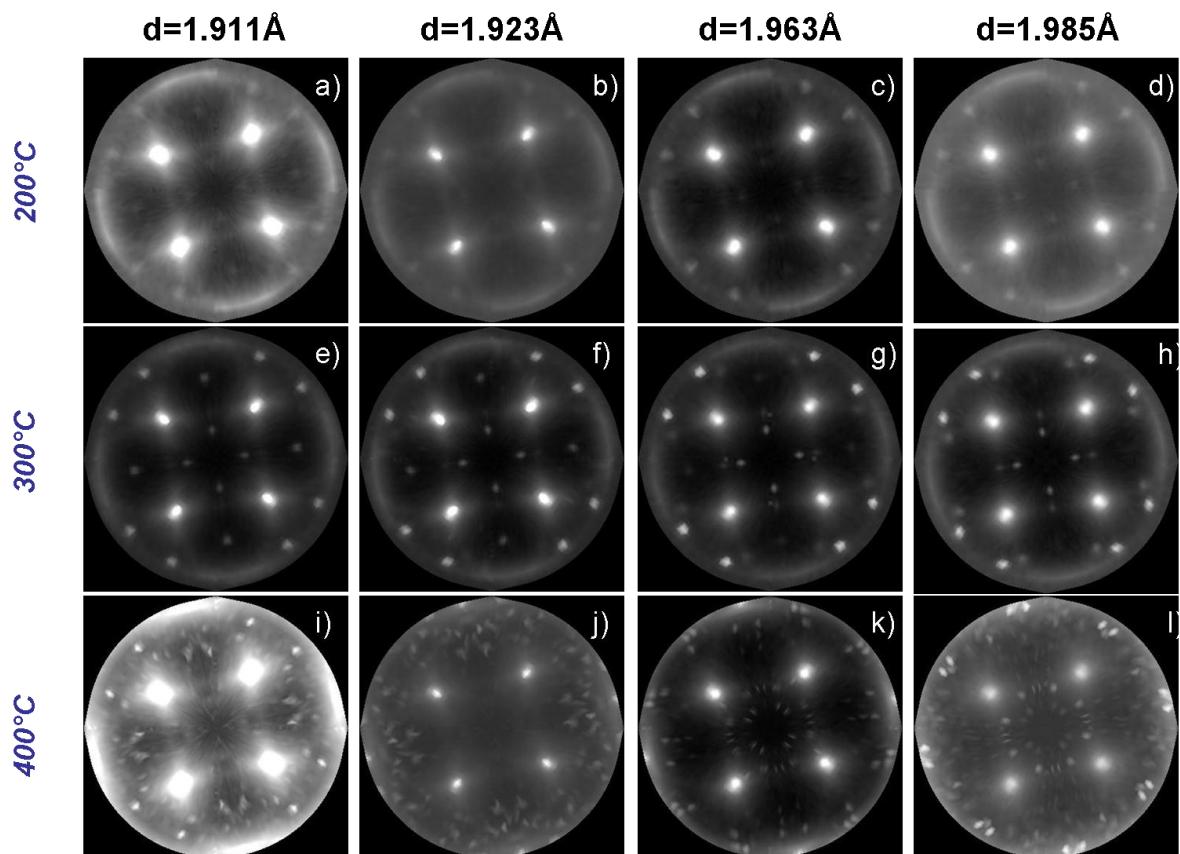


Figure 5.14. Figures de pôles réalisées sur l'échantillon Ni(3 nm)/Si(001) recuit à 200 °C, 300 °C et 400 °C pour a) e) i) la réflexion 220NiSi₂, b) f) j) la réflexion 211NiSi , c) g) k) la réflexion 1020-Ni₂Si et d) h) j) 112NiSi.

À 200 °C, les figures de pôles pour les quatre pics de Bragg précédemment cités (*cf.* Figure 5.14a-d) présentent le même motif. Les quatre taches les plus intenses proviennent de la diffraction des plans {110}Si ($d=1,92$ Å). De plus, d'autres taches apparaissent sur ces figures de pôles, et

proviennent de la phase formée. La présence de taches localisées à des positions précises indique la présence d'une phase en épitaxie avec le substrat.

À 300 °C, des taches supplémentaires sont apparues pour les figures de pôles pour $d=1.963 \text{ \AA}$ et $d=1.985 \text{ \AA}$ (*cf. Figure 5.14, g et h*).

À 400 °C, la texture a évolué, l'ensemble des figures de pôles présentent une multitude de taches supplémentaires.

5. Discussion

a) Analyse des figures de pôles

Les figures présentées dans la figure 14 mettent en évidence l'évolution de la texture en fonction de la température et présentent quatre taches intenses provenant du substrat et d'autres taches provenant de la (ou des) phase(s) formée(s).

À 300 °C, la figure de pôles pour $d=1.985 \text{ \AA}$ présente des pics additionnels. Cette figure de pôles est identique aux figures de pôles obtenues par S. Gaudet *et al.* [Gaudet_2010] pour le même paramètre de maille, à l'exception de l'absence des anneaux provenant du Ni et de la phase Ni₂Si. Ces taches additionnelles sont visibles sur les figures de S. Gaudet mais sont en partie dissimulées par l'anneau provenant de la phase Ni₂Si. La position de ces taches pourrait coïncider avec l'intersection des arcs de diffraction provenant de l'axiotaxie de la phase NiSi mais aussi avec les taches intenses provenant de la figure de pôle de la phase NiSi en axiotaxie présentée par Detavernier *et al.* [Detavernier_2003]. L'intensité des rayons X diffractés durant l'expérience était très faible. En supposant la présence de la phase NiSi en axiotaxie, il est possible que le signal diffusé provenant des arcs de cercles caractéristiques de cette texture ait une intensité trop faible pour être observable.

À 400 °C, les figures de pôles obtenues présentent une multitude de taches qui peuvent s'apparenter aux prémisses des arcs de cercles caractéristiques de la phase NiSi en axiotaxie.

La phase NiSi₂ possède une structure cubique et les taches de diffraction provenant de cette phase se superposent aux taches provenant du substrat de silicium.

b) Séquence de phases

Afin d'identifier les phases présentes au cours du recuit, plusieurs études ont mis en évidence la présence de la phase NiSi à 200 °C. À cette température, le siliciure forme une couche

continue et uniforme. L'analyse de cette couche par sonde atomique tomographique montre que la phase présente une composition proche de NiSi. De plus, la simulation des clichés SAED met en évidence la phase NiSi mais aussi la présence de deux variants d'orientation en épitaxie : $(211)NiSi // (110)Si$ et $[10\bar{2}]NiSi // [110]Si$. Cette relation est compatible avec celle définie par C. Detavernier *et al.* [Detavernier_2003] qui présente la texture en axiotaxie de la phase NiSi. Ainsi, les pics de Bragg observés pourraient donc provenir des plans (211) et (112) de la phase NiSi. Les plans $(2\bar{1}1)NiSi$ et $(001)Si$ forment un angle de 18° et sont donc observables en configuration $\theta-2\theta$. La variation de l'intensité intégrée des deux pics de Bragg (cf. Figure 5.3) peut s'expliquer par une évolution de la cristallinité d'une partie de la phase NiSi.

A $400\text{ }^\circ\text{C}$, l'observation de l'échantillon par MET indiquerait la coexistence des phases NiSi et NiSi_2 sous forme d'îlots et de bâtonnets fortement facettés pénétrant dans le substrat de silicium. L'absence de pic de Bragg du siliciure NiSi_2 s'explique par l'orientation des grains. En effet, cette phase cubique est en épitaxie avec le substrat et présente donc la même orientation. Les plans diffractants sont les plans $(004)\text{NiSi}_2$ de paramètre interréticulaire ($d=1,35\text{ \AA}$) qui sont en dehors de la gamme étudiée lors de l'expérience de DRX.

L'importante pénétration du siliciure NiSi dans le substrat suggère une importante réorganisation de la matière, confirmée par la présence des deux pics de Bragg de la phase. En effet, le pic de Bragg $1\bar{1}2\text{NiSi}$ croît à partir de $250\text{ }^\circ\text{C}$ aux dépens du pic $2\bar{1}1\text{NiSi}$. De plus, on observe une évolution de la texture en fonction de la température de recuit. Les figures de pôles présentent un motif similaire aux figures de pôles pour la phase NiSi en axiotaxie [Gaudet_2010]. La plus forte intensité des taches sur les figures de pôles pour l'échantillon recuit à $400\text{ }^\circ\text{C}$ montre une maille de NiSi davantage ordonnée qu'à $200\text{ }^\circ\text{C}$.

6. Conclusion

Pour des films ultra-minces de nickel, la séquence de phase est influencée par l'épaisseur de nickel déposée. En effet, lors du recuit de l'échantillon Ni(6nm)/Si(001), la séquence de phase est similaire avec ce qui est observée dans la littérature pour des films plus épais ($>10\text{ nm}$) : tandis que le Ni déposé est progressivement consommé, on observe la formation séquentielle des phases $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$, $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$, NiSi et NiSi_2 .

Pour une épaisseur deux fois plus faible de Ni (Ni(3 nm)/Si(001)), la séquence de phases est totalement différente. Au début du recuit, aucun pic de Bragg n'est détecté, jusqu'à l'apparition de deux pics de Bragg à $200\text{ }^\circ\text{C}$. Ce résultat semble donc confirmer l'existence d'une épaisseur

critique en dessous de laquelle la séquence de phase est modifiée, tel qu'évoqué par Zhang *et al.* [Zhang_2010]. L'absence de pic de Bragg au début du recuit peut s'expliquer par la présence d'une couche amorphe [Lavoie_2003].

Ainsi, l'analyse d'un film ultra-mince (3 nm) de Ni par différentes techniques telles que DRX, MET et sonde atomique tomographique prouve la formation de la phase NiSi (<300 °C) qui présente une texture proche de la texture en axiotaxie de la phase NiSi et la coexistence des phases NiSi et NiSi₂ à haute température (>400 °C). La phase NiSi₂ possède une texture d'épitaxie dont la relation obtenue est en accord avec celle observée dans la littérature et la phase NiSi subit une modification morphologique mais aussi une modification de son orientation.

Bibliographie

- [De Keyser_2010] K. De Keyser, C. Van Bockstaedel, R.L. Van Meirhaeghe, C. Detavernier, E. Verleysen, H. Bender, W. Vandervorst, J. Jordan-Sweet, and C. Lavoie, "Phase formation and thermal stability of ultrathin nickel-silicides on Si(100)", *Applied Physics Letters* **96** (2010), p173503.
- [Detavernier_2003] C. Detavernier, A. S. Özcan, J. Jordan-Sweet, E. A. Stach, J. Tersoff, F. M. Ross and C. Lavoie, "An off-normal fibre-like texture in thin films on single-crystal substrates", *Nature* **426** (2003), p641.
- [Ehouarne_2006] L.Ehouarne, M.Putero, D. MAngelinck, F. Nemouchi, T. Bigault, E. Ziegler, R.Coppard, "In situ study of the growth kinetics and interfacial roughness during the first stages of nickel-silicide formation, *Microelectronic Engineering*, **83** (2006), p2253.
- [Gaudet_2010] S.Gaudet, C. Coia, P. Desjardins, C. Lavoie, "Metastable phase formation during the reaction of Ni films on Si(001): The role of texture inheritance", *Journal of applied physics*, **107**(2010), p093515.
- [Gibson_1988] J.M. Gibson, J.L. Batstone, R.T. Tung and F.C. Unterwald, "Origin of A- or B-type NiSi₂ determined by in situ transmission electron microscopy and diffraction during growth", *Physical Review Letters* **60**(1988), p1158.
- [Guihad_09] M.Guihard, P.Turcotte-Tremblay, S. GAudet, C.Coia, S. Roorda, P. Desjardins, C. Lavoie, F. Schietekatte, "Controlling nickel silicide phase formation by Si implantation damage", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **267** (2009), p1285.
- [JCPDS_Ni2Si] fiche 00-048-1339
- [JCPDS_0Ni2Si] fiche 1-073-2093
- [JCPDS_NI3SI2] fiche 03-065-1428

- [JCPDS_NiSi] fiche 03-065-1475
- [JCPDS_NiSi2] fiche 03-065-2974
- [Lavoie_2003] C.Lavoie, F.M. d'Heurle, C. Detavernier, C. Cabral. Jr, "Towards implementation of a nickel silicide process for CMOS technologies", *Microelectronic Engineering*, **70** (2003), p144.
- [Luo_2010] J. Luo, Z. Qiu, C. Zha, Z. Zhang, D. Wu, J. Lu, J. Åkerman, M. Östling, L. Hultman and S.-L. Zhang, "Surface-energy triggered phase formation and epitaxy in nanometer-thick Ni_{1-x}Pt_x silicide films", *Applied Physics Letters* **96**(2010), p031911.
- [Nemouchi_06] F. Nemouchi, D. Mangelinck, J.L.Labar, M.Putero, C. Bergman, P. Gas, "A comparative study of nickel silicides and nickel germanides: Phase formation and kinetics", *Microelectronic Engineering* **83** (2006) p2101.
- [Rivero_2005] C. Rivero, P. Gergaud; M. Gailhanou, O. Thomas, B. Froment, H. Jaouen; V. Carron, "Combined synchrotron X-ray diffraction and wafer curvature measurements during Ni-Si reactive film formation", *Applied physics letters*, **87** (2005), 41904.
- [Tinani_01] M. Tinani, A. Mueller, Y. Gao, E.A.Irene, Y.Z. H, S.P. Tay, "In situ real-time studies of nickel silicide phase formation", *Journal of vacuum science and technology B*, **19** (2001), p376.
- [Tung_1983] R.T. Tung, J.M. Gibson, and J.M. Poate, "Formation of ultrathin single-crystal silicide films on Si: surface and interfacial stabilization of Si-NiSi₂ epitaxial structures", *Physical Review Letters* **50**(1983), p429.

- [Wakayama_97] Y. Wakayama, S.I. Tanaka, “Strain distribution around a NiSi₂/Si interface measured by convergent beam electron diffraction”, *Applied Surface Science*, **117/118** (1997) p285.
- [Zhang_2010] Z. Zhang, S-L. Zhang, B.Yang, S.M. Rossnagel, S.Gaudet, A.J.Kellock, J.Jordan-Sweet, C.Lavoie, “Morphological stability and specific resistivity of sub-10 nm silicide film of Ni_{1-x}Pt_x on Si substrate”, *Applied Physics Letters* **96** (2010), p031911.

Conclusion

Conclusion générale

L'étude de la siliciuration lors de la réaction de films ultra-minces de Pd et de Ni avec un substrat de silicium a mis en évidence l'influence de l'orientation du substrat et de l'épaisseur du film métallique déposé sur les cinétiques de croissance, l'évolution de la contrainte mais aussi la texture des siliciures formés à l'aide de différentes techniques expérimentales.

Ce manuscrit de thèse met en avant la complémentarité de la diffraction de rayons X, de la mesure de courbure et de la microscopie électronique en transmission. Le couplage des deux premières techniques permet de déterminer les cinétiques de croissance des siliciures et de mesurer simultanément les déformations hors du plan et les contraintes dans le plan de la maille du siliciure. L'étude de la texture au moyen de la MET et par la réalisation de figures de pôles a permis de déterminer une relation d'orientation entre les siliciures et le substrat de silicium.

Le couplage de la mesure de courbure et la diffraction de rayons X révèle l'évolution de la contrainte en compression lors de la réaction Pd-Si, résultant de la formation du siliciure et de la variation de volume, en accord avec la littérature. Lorsque le film métallique est totalement consommé, la relaxation des contraintes est observée. Ces résultats sont en accord avec le modèle de Zhang et d'Heurle, où l'évolution de la contrainte est issue de la compétition entre deux mécanismes : le développement de contraintes dues à la formation d'une nouvelle phase et la relaxation des contraintes des couches de siliciures déjà formées.

L'étude de la siliciuration de la phase Pd_2Si révèle que la cinétique de croissance et la relaxation des contraintes diffèrent suivant l'orientation du substrat de silicium. La croissance de la phase est beaucoup plus rapide sur Si(001) (avec une énergie d'activation de 0,97 eV et un préfacteur de 0,68 cm^2/s) que sur Si(111) (avec une énergie d'activation de 1,6 eV et un préfacteur de 0,08 cm^2/s). Par ailleurs, la relaxation du film formé est beaucoup plus lente sur Si(111). En effet, à la fin du recuit des échantillons Pd(26 nm)/Si(001) et Pd(26 nm)/Si(111), les déformations hors du plan de la maille valent respectivement 0,08% et 0,8%. Ces différences proviennent de la texture et de la microstructure de la phase : sur Si(111) la phase Pd_2Si est en épitaxie et présente une surface et une interface relativement lisse. Sur Si(001), il avait été reporté dans la littérature que Pd_2Si présentait une texture de fibre. Or, après analyse de la texture de la maille du siliciure, il s'avère que la phase Pd_2Si présente quatre variants d'orientation dont l'orientation évolue au cours du traitement thermique. La surface et l'interface sont très rugueuses, les plans (110) du

Pd_2Si s'alignent avec les plans (114) du Si. L'évolution de la déformation autour de l'axe de rotation [110] de la maille de Pd_2Si suggère que les premiers stades de relaxation soient activés à faible température par un mécanisme de fluage diffusionnel, responsable de la rotation des grains observée simultanément.

Ce phénomène de rotation progressive des grains associé à un mécanisme purement diffusionnel n'a, à notre connaissance, jamais été observé auparavant bien qu'il ait été décrit par des simulations. L'évolution des contraintes lors de la relaxation des films à plus hautes températures semble quant-à-elle compatible avec un mécanisme classique de relaxation plastique par propagation de dislocations.

L'épaisseur initiale de métal déposé influence la séquence de phases pour des films ultra-minces de Ni. Ainsi, il apparaît une épaisseur critique de Ni en dessous de laquelle la séquence de phase est modifiée ainsi que la texture des siliciures formés. Les films minces de Ni épais de 6 nm présentent une séquence de phases analogue à celle observée dans la littérature lors du recuit : la formation séquentielle des phases Ni_2Si , $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ et NiSi .

Dans la littérature, aucun pic de Bragg n'avait pu être observé lors de l'étude de films inférieurs à 4 nm de Ni. Néanmoins, il avait été montré qu'il existait une phase inconnue Ni_xSi_y , en épitaxie et de structure cubique ou hexagonale. L'étude d'un film mince de 3 nm de Ni à l'aide de différentes techniques expérimentales (DRX par mesures en $\theta\text{-}2\theta$ et figures de pôles, MET et sonde atomique tomographique) semble indiquer la formation des phases NiSi orthorhombique et NiSi_2 cubique. A faible température, la phase NiSi forme une couche continue et homogène. Une relation d'orientation a été établie avec deux variants d'orientation et les plans (211) NiSi parallèles aux plans (110)Si. En outre, on note au cours du recuit, une évolution de l'organisation de la maille de NiSi . En effet, on observe une décroissance d'intensité du pic de Bragg **211NiSi** au profit du pic **112NiSi**. De plus, la texture semble évoluer vers une texture d'axiotaxie. A hautes température, on observe une possible coexistence des phases NiSi et NiSi_2 . En effet, les pics de Bragg du NiSi sont à nouveau détectés. La phase NiSi_2 est majoritaire et forme des bâtonnets en épitaxie pénétrant dans le substrat.

Au cours de ce travail nous nous sommes heurtés à la grande difficulté de l'analyse de la cristallographie de phases très minces et désordonnées. Ainsi de nombreuses questions restent encore ouvertes. On peut citer en particulier :

- La dilatation de Pd_2Si :

La mesure des paramètres de maille de Pd_2Si dans des conditions qui semblent être libres de contraintes a mis en évidence une anisotropie assez forte : le coefficient de dilatation thermique le long de l'axe 6 est deux fois plus faible que celui dans le plan de base. Ce résultat serait néanmoins à confirmer sur des poudres d'échantillons massifs. En revanche, l'utilisation de ces coefficients de dilatation avec nos mesures de paramètres en température donne lieu à des états de déformation qui apparaissent incompatibles avec les modules élastiques.

- L'identification des phases présentes dans les échantillons de $\text{Ni}(3 \text{ nm})/\text{Si}(001)$ reste encore incomplète : les figures de pôle présentent des taches non caractéristiques de l'axiotaxie de la phase NiSi et ne peuvent provenir de la diffraction de plans de la phase épitaxiée NiSi_2 . Des expériences additionnelles de sonde atomique tomographique et de DRX sont encore nécessaires.

L'analyse de la texture du siliciure de palladium au cours de sa croissance s'est révélée riche de surprises et il serait certainement très intéressant de poursuivre ces études *in situ* sur d'autres systèmes (Ni par exemple).

Annexe

Annexe 1 Un peu de cristallographie en hexagonal

1. Définition du réseau hexagonal

La phase Pd_2Si a une structure cristalline hexagonale, de type Fe_2P , du groupe d'espace $P\bar{6}2m$, de paramètres de maille $a=6,497 \text{ \AA}$ et $c=3,432 \text{ \AA}$ (cf. Figure 1 et Figure 2). Les positions des atomes Si et Pd dans la maille sont définies dans le tableau 2.

La maille hexagonale est définie telle que :

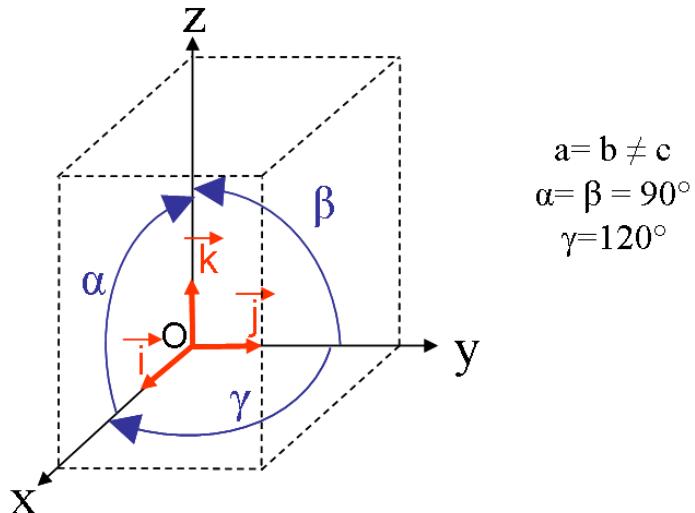


Figure 1. Schéma de la maille hexagonale

Atome	Lettre de Wickoff	x	y	z	Occurrence
Si1	1b	0	0	$\frac{1}{2}$	1
Si2	2c	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0	1
Pd1	3f	0.2636	0	0	1
Pd2	3g	0.6062	0	$\frac{1}{2}$	1

Tableau 2. Positions des atomes dans la maille de Pd_2Si

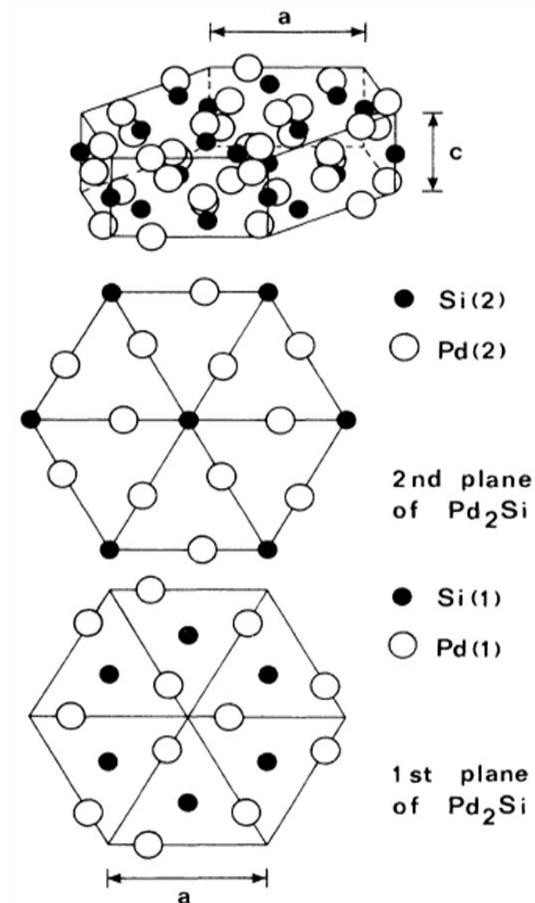


Figure 2. Schéma de la maille hexagonale du Pd_2Si .

2. Définition d'un plan et d'une direction dans la maille hexagonale

Le réseau est formé d'un ensemble de points N_{uvw} tel que la direction \overrightarrow{ON} est définie par :

$$\overrightarrow{ON} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

u, v et w étant des entiers.

La famille de directions correspondantes est notée $\langle uvw \rangle$.

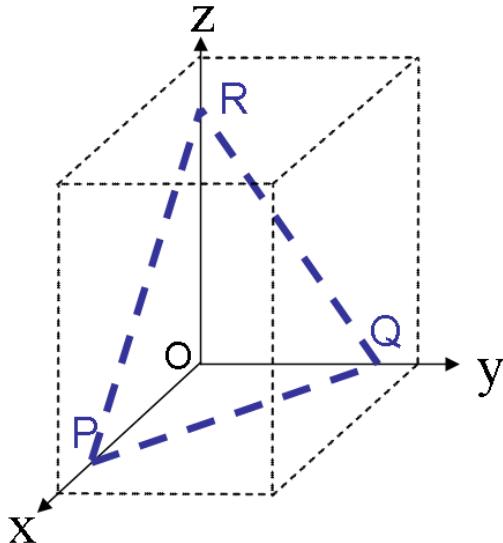


Figure 3 Définition d'un plan (hkl)

Une famille de plans réticulaires est définie par les indices de Miller (hkil) tel que :

$$h = \frac{a}{\overrightarrow{OP}}$$

$$k = \frac{a}{\overrightarrow{OQ}}$$

$$l = \frac{c}{\overrightarrow{OR}}$$

$$i = -(k + h)$$

La maille hexagonale possède 3 plans de bases équivalentes (x,y), (i,x) et (y,i) montré dans la figure 4. La notation à 4 indices permet ainsi d'indexer les plans dans chaque base et de déterminer les plans équivalents à un plan donné.

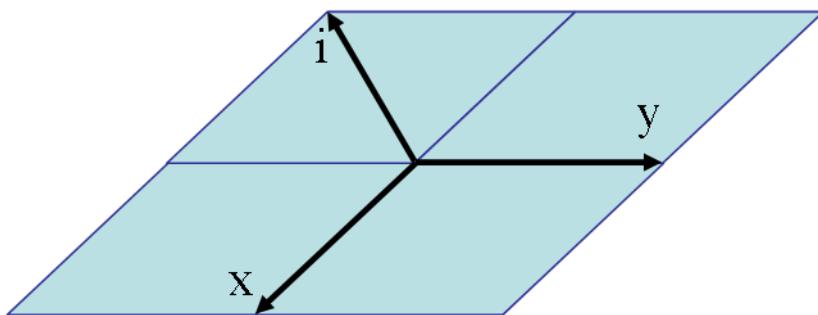


Figure 4 La maille hexagonale possède 3 plans de bases équivalentes : (x,y), (i,x) et (y,i)

3. Distances interréticulaires

La distance entre 2 plans voisins de même famille est nommée distance interréticulaire d_{hkl} , dans une maille hexagonale elle est définie par la relation suivante :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a^2}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2}}}$$

4. Définition du réseau réciproque

Le réseau réciproque est l'ensemble des points R_{hkl}^* défini par les vecteurs de base a^* , b^* et c^* satisfaisant aux conditions suivantes :

$$\langle a_i^* | a_j^* \rangle = \delta_{ij}$$

$$OR_{hkl}^* = \vec{ha^*} + \vec{kb^*} + \vec{lc^*}$$

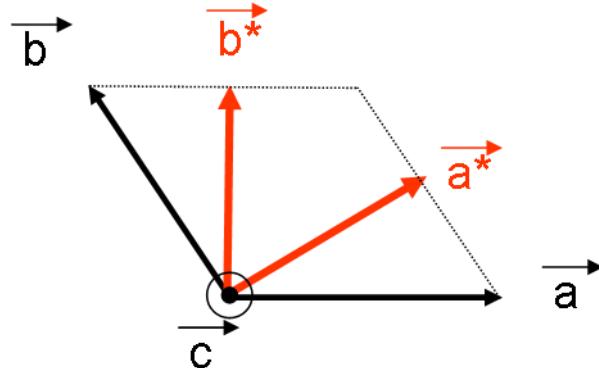


Figure 5 Réseau direct (noir) et réseau réciproque (rouge) de la maille hexagonale

Comme le montre la figure 5, le vecteur a^* est normal à b et c , et le vecteur b^* est normal à a et c . Leur norme est identique et vaut :

$$|a^*| = \frac{|b \wedge c|}{V} = \frac{2}{a\sqrt{3}}$$

c^* est perpendiculaire à a et b , et est parallèle à c . Sa norme vaut :

$$|c^*| = \frac{|a \wedge b|}{V} = \frac{1}{c}$$

A toute famille de plans réticulaires (h,k,l) du réseau direct on peut associer la direction $[h,k,l]^*$ du réseau réciproque qui lui est orthogonale. En définissant cette direction dans le réseau direct, on obtient :

$$\vec{ha^*} + \vec{kb^*} + \vec{lc^*} = \vec{Ha} + \vec{Kb} + \vec{Lc}$$

$$H = 2h + k$$

$$K = h + 2k$$

$$L = 3la^2/2c^2$$

La direction $[HKL]$ est normale au plan (h,k,l) .

Annexe

Annexe 2: Réflexions de la maille hexagonale

Pd₂Si

(hkl)	d _{hkl} (Å)	I (arb.u.)
100	5.6257	18
110	3.2480	43
200	2.8129	23
111	2.3594	879
201	2.1758	513
210	2.1263	484
300	1.8752	598
211	1.8077	110
220	1.6240	39
310	1.5603	77
221	1.4680	74
311	1.4205	163
401	1.3014	156
321	1.2081	200
411	1.1559	73
312	1.1546	40
500	1.1251	201
330	1.0827	110
113	1.0793	197
420	1.0632	105
203	1.0600	105
510	1.0104	62
511	0.9693	33
502	0.9410	124
431	0.8930	25
512	0.8707	41
611	0.8323	76
304	0.7804	65
321	1.2081	200

Tableau 1. Réflexions et intensités correspondants aux familles de plans de la phase Pd₂Si donnant lieu à une intensité diffractée non-nulle dans le cliché SAED de la figure 21, chapitre 4.

Annexe

Annexe 3: Thermoélasticité dans Pd_2Si dans l'hypothèse d'une dilatation anisotrope

Le paramètre $d_{(002)\text{Pd}2\text{Si}}$ est déterminé à partir de l'équation suivante :

$$d_{(002)\text{Pd}2\text{Si}} = d_0(1 + \alpha_{\perp} \Delta T)$$

avec $\alpha_{\perp} = 13,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Les paramètres $d_{(110)\text{Pd}2\text{Si}}$ et $d_{(210)\text{Pd}2\text{Si}}$ sont déterminés à partir de l'équation suivante :

$$d_{(110),(210)\text{Pd}2\text{Si}} = d_0(1 + \alpha_{\parallel} \Delta T)$$

Avec $\alpha_{\parallel,[110]} = 29,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha_{\parallel,[540]} = 27,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Température (°C)	$d_{(002)\text{Pd}2\text{Si}} (\text{\AA})$	$d_{(110)\text{Pd}2\text{Si}} (\text{\AA})$	$d_{(210)\text{Pd}2\text{Si}} (\text{\AA})$
25	1,7165	3,2480	2,1263
50	1,7171	3,2504	2,1278
75	1,7177	3,2527	2,1293
100	1,7183	3,2551	2,1307
125	1,7189	3,2575	2,1322
150	1,7194	3,2598	2,1337
175	1,7200	3,2622	2,1352
200	1,7206	3,2645	2,1367
225	1,7212	3,267	2,1381
250	1,7218	3,2693	2,1396
275	1,7224	3,2716	2,1411
300	1,7230	3,2740	2,1426
325	1,7236	3,2764	2,1440
350	1,7241	3,2787	2,1455
375	1,7247	3,2811	2,1470
400	1,7253	3,2834	2,1485
425	1,7259	3,2858	2,1450
450	1,7265	3,2882	2,1514
475	1,7271	3,2905	2,1529
500	1,7277	3,2930	2,1544

Tableau 1. Valeurs des paramètres de mailles de la phase Pd_2Si soumis à une contrainte thermoélastique en fonction de la température de l'échantillon.

Annexe

La contrainte dans le plan σ est définie telle que :

$$\sigma = \frac{1}{S_{11} + S_{12}} (\alpha_{Si} - \alpha_{//}) (T - T_0)$$

La variation de la contrainte lors du refroidissement de l'échantillon Pd(26 nm)/Si(001) (cf. chapitre 4, figure 29) permet de déterminer la valeur du terme $(S_{11} + S_{12})$. La valeur obtenue vaut $1,42 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$. Cette valeur est deux fois plus grande que la valeur déduite des calculs DFT de Damien Connétable (CIRIMAT Toulouse) : $6,35 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$.

En supposant une contrainte biaxiale isotrope, on a :

$$\begin{aligned}\varepsilon_{//} &= \varepsilon_1 = \varepsilon_2 = (S_{11} + S_{12})\sigma \\ \varepsilon_3 &= 2S_{13}\sigma = \varepsilon_{\perp}\end{aligned}$$

La déformation hors du plan est définie telle que :

$$\varepsilon_{\perp}(T) = \frac{d_{002}(T) - d_0^{002}(T)}{d_0^{002}(T)}$$

$$\text{avec } d_0^{002}(T) = d_0^{002}(T_0)(1 + \alpha_{\perp}(T - T_0))$$

où $d_0^{002}(T_0)$ est la valeur de la distance interréticulaire du plan (002)Pd₂Si pour un film sans contrainte et à température ambiante.

On obtient une expression du paramètre d_{002} :

$$d_{002}(T) \approx d_0^{002}(T_0)[1 + [\alpha_{\perp} + \frac{2S_{13}}{S_{11} + S_{12}}(\alpha_{Si} - \alpha_{//})](T - T_0)]$$

Le paramètre $d_{(002)\text{Pd}_2\text{Si}}$ évolue linéairement au cours du refroidissement de l'échantillon Pd(26 nm)/Si(001) (cf. chapitre 4, figure 30). À partir de la pente on peut estimer le coefficient élastique du Pd₂Si: $\frac{2S_{13}}{S_{11} + S_{12}} = 0,068$.

Cette valeur est très différente de la valeur déduite des calculs DFT de Damien Connétable (CIRIMAT Toulouse) : -1.558.

RESUME : La réaction de films minces métalliques avec un substrat de silicium reste encore peu étudiée dans le domaine des très faibles épaisseurs. Afin de suivre les cinétiques de réaction et l'évolution des contraintes lors de la formation d'une phase, des mesures de diffraction du rayonnement X synchrotron, et de courbure de substrat ont été couplées. Le système Pd/Si constitue un système modèle ; un siliciure unique se forme : Pd₂Si. Les résultats obtenus prouvent que le modèle de Zhang et d'Heurle permet d'expliquer l'évolution des contraintes résultant de la compétition de deux mécanismes : le développement de contraintes en compression dû à la formation d'une nouvelle phase et la relaxation des contraintes du siliciure déjà formé. Néanmoins, la microscopie électronique en transmission et les figures de pôle révèlent que la texture de cette phase change selon l'orientation du substrat. Sur Si(111), Pd₂Si est en épitaxie alors que sur Si(001), la phase présente une texture qui évolue au cours du traitement thermique. Cette évolution serait activée par un mécanisme de fluage diffusional puis par de la déformation plastique.

L'étude de films ultra-minces de Ni montre qu'il existe une épaisseur critique (<6 nm) en dessous de laquelle la séquence de phases et la texture des siliciures formés sont modifiées. Différentes techniques révèlent qu'à partir de 200 °C, la phase NiSi croît sous la forme d'une couche homogène et continue. En augmentant la température, les phases NiSi et NiSi₂ coexistent avec différentes morphologies : îlots pénétrant dans le substrat ou bâtonnets.

MOTS CLES : Siliciure, films ultra-minces, contraintes, déformation, texture, DRX, MET

TITLE: Contribution to the study of silicide (Pd, Ni) thin films

ABSTRACT: The solid state reaction between metallic thin films with a silicon substrate still needs to be investigated in the ultra-thin film regime. X-ray diffraction and substrate curvature measurements were combined during *in situ* synchrotron experiments to follow the reaction kinetics and the evolution of stresses during phase formation. Pd/Si is a model system; a unique phase forms: Pd₂Si. The results show that the Zhang-d'Heurle model explains the stress evolution during annealing, which comes from the competition of two mechanisms: the development of compressive stress due to the formation of a new phase and the stress relaxation of already formed silicides. However, transmission electron microscopy and pole figures demonstrate different textures of this phase depending on the substrate orientation. On Si(111), Pd₂Si is in epitaxy, whereas on Si (001), the phase has a texture that evolves during annealing. This evolution may be activated by a diffusional creep mechanism then by plastic deformation.

The study of Ni ultra-thin films shows that there is a critical thickness (< 6 nm) below which the phase sequence and texture are changed. Using different techniques, it has been shown that from 200 °C, the NiSi phase grows as a homogeneous and continuous layer. Then increasing temperature, the texture and morphology of NiSi change and NiSi coexists with NiSi₂. They exhibit a morphology in the form of islands that penetrate into the substrate or in the form of elongated platelets.

KEYWORDS: silicide, ultra-thin films, stress, strain, texture, XRD, TEM