

Table des matières

INTRODUCTION

CHAPITRE I : CROISSANCE DE COUCHES MINCES EN EPITAXIE PAR JETS MOLECULAIRES (EJM)

7

I.1 Introduction	8
I.2 Elaboration en Epitaxie par Jet Moléculaire	8
I.2.1 Description du bâti	8
I.2.2 La chambre de dépôt	9
I.2.3 Les chambres d'analyse	10
I.2.4 Description de la technique RHEED	10
I.3 Les mécanismes de croissance	11
I.3.1 L'épitaxie	11
I.3.2 Les modèles de croissance	14
I.3.3 Les mécanismes de relaxation	17

CHAPITRE II : CROISSANCE DE CU SUR SI(001) HYDROGENE

20

II.1 Introduction	21
II.2 Le système Cu-Si : généralité et état de l'art	22
II.2.1 Le système Cu-Si	22
II.2.1.1 Phases et structures	22
II.2.1.2 Diffusion du cuivre	24
II.2.1.3 Réaction d'interface dans le système Cu/Si	25
II.2.2 La croissance de Cu sur Si : revue bibliographique	27
II.2.2.1 Croissance sur Si(111)	28
II.2.2.2 Croissance sur Si(110)	29
II.2.2.3 Croissance sur Si(001)	29
II.2.2.4 Effet de l'hydrogénéation de la surface Si(001)	30
II.3 Elaboration des échantillons par Epitaxie par Jet Moléculaire	33
II.3.1 Préparation des substrats Si(001)	33
II.3.1.1 Les différents modes de préparation	33
II.3.1.2 Préparations des substrats pour cette étude	34
II.3.2 Contrôle par RHEED de la croissance du cuivre à température ambiante	36
II.3.2.1 Croissance de Cu sur Si(001)-(2×1)	36
II.3.2.2 Croissance de Cu sur Si(001)- (1×1)-H	37
II.3.2.3 Croissance de Cu sur Si(001)-(2×1)-H	38
II.3.2.4 Indexation des diagrammes RHEED observés sur Si(001)-(2×1)-H : mise en évidence de la formation d'un siliciure épitaxié.	39

II.3.3 Conclusion	43
II.4 Caractérisation de l'interface Cu/Si(001)	45
II.4.1 Caractérisation de l'interface Cu/Si par Spectrométrie d'Electrons Auger	45
II.4.1.1 Spectrométrie Auger sur un échantillon coin Cu/Si(001)-H (hydrogéné)	46
II.4.1.2 Spectrométrie Auger sur un échantillon coin Cu/Si(001) non hydrogéné	51
II.4.1.3 Comparaison Si(001)-H et Si(001) non hydrogéné	52
II.4.2 Caractérisation de l'interface Cu/Si(001) par TEM	54
II.4.2.1 Préparations des lames minces	54
II.4.2.2 Vue plane sur 20 nm Cu / Si(001)	54
II.4.2.3 Vue transverse HRTEM sur 80 nm Cu / Si(001)	55
II.4.3 Caractérisation de l'interface Cu/Si(001) par diffraction de rayons X en incidence rasante	60
II.4.3.1 Principe de la diffraction X en incidence rasante	60
II.4.3.2 Protocole expérimental	61
II.4.3.3 Identification de la structure de l'interface	63
II.4.3.4 Evolution des spectres en fonction de l'épaisseur de cuivre	66
II.4.4 Discussion et Conclusion	70
II.5 Etude de la morphologie de croissance de Cu sur Si(001) hydrogéné	73
II.5.1 Caractérisation de la morphologie de surface par STM	73
II.5.2 Caractérisation de la morphologie de la couche Cu par TEM	76
II.5.3 Discussion et conclusion	78
II.6 Conclusion sur la croissance de Cu sur Si(001)	81
CHAPITRE III : CROISSANCE DE SYSTEMES METALLIQUES A ANISOTROPIE MAGNETIQUE PERPENDICULAIRE SUR SI(001) : CU/NI ET ALLIAGE ORDONNE FEPD.	82
III.1 Introduction	83
III.2 Système Cu / Ni épitaxié sur Si(001) : interdiffusion et magnétisme	85
III.2.1 Introduction au système Cu/Ni et aux propriétés magnétiques	85
III.2.1.1 Caractéristiques du système Cu-Ni en volume	85
III.2.1.2 Multicouches Cu(001)/Ni/Cu, un système à Anisotropie Magnétique Perpendiculaire (AMP)	86
III.2.2 Ségrégation de surface et ségrégation dynamique	89
III.2.2.1 Ségrégation superficielle	89
III.2.2.2 Ségrégation dynamique	90
III.2.3 Elaboration d'échantillons pour les mesures Auger	90
III.2.4 Caractérisation par spectrométrie Auger de l'interface Cu/Ni	93
III.2.4.1 Gamme d'énergie 780-950 eV	94
III.2.4.2 Gamme d'énergie 20-100 eV	97
III.2.5 Modèle de ségrégation dynamique	98
III.2.5.1 Application du modèle de ségrégation au système Cu/Ni	102
III.2.5.2 Application du modèle de ségrégation au système Cu/1 MC Au/Ni	103
III.2.6 Interdiffusion et propriétés magnétiques	105
III.2.6.1 Mesures magnétiques : Réflectivité de Neutrons Polarisés (PNR)	105

III.2.6.2 Discussion	110
III.2.7 Conclusion	111
III.3 Alliage ordonné épitaxié sur Si(001) : Croissance et propriétés magnétiques	112
III.3.1 Structure et ordre chimique des alliages L ₁ ₀ -FePd	113
III.3.2 Etat de l'art des couches minces de FePd (FePt)	114
III.3.3 Croissance par EJM de couches minces FePd sur Si(001)	115
III.3.3.1 Choix d'une couche tampon :	115
III.3.3.2 Croissance de l'alliage ordonné L ₁ ₀ -FePd	120
III.3.4 Propriétés structurales et Magnétiques	121
III.3.4.1 Microscopie électronique	121
III.3.4.2 Diffraction de rayons X	122
III.3.4.3 Propriétés magnétiques	124
III.3.5 Conclusion	126
CONCLUSION GENERALE et PERSPECTIVES	127
REFERENCES	130
ANNEXE : Spectroscopie d'Electrons Auger (AES)	134

CHAPITRE I : CROISSANCE DE COUCHES MINCES EN EPITAXIE PAR JETS MOLECULAIRES (EJM)

I.1 Introduction

La fabrication de couches minces est un secteur d'activité en pleine expansion et différentes techniques d'élaboration sont utilisées suivant les enjeux et les propriétés recherchées. On peut distinguer deux grandes catégories de techniques de dépôts [1] : les méthodes physiques telle l'évaporation sous vide ou la pulvérisation cathodique et les méthodes chimiques comme la CVD (dépôt chimique en phase vapeur) ou l'électrodepositio (croissance en phase liquide). Ces dernières, pour leur spécificité et leur relative simplicité de mise en œuvre sont surtout développées dans le secteur industriel. D'un point de vue plus fondamental, les techniques d'évaporation sous vide telle l'Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM) [2] sont particulièrement adaptées pour l'étude de la croissance, la description des mécanismes physiques mis en jeu. D'une part elles permettent un contrôle de la croissance des couches minces à l'échelle de la monocouche atomique et, d'autre part, il est possible d'utiliser des techniques fines d'analyses *in situ* couplées aux appareillages de croissance.

Dans la suite de ce chapitre nous ne nous intéresserons qu'aux techniques d'évaporation sous vide moléculaire, c'est à dire que les flux de matière de la phase vapeur sont directionnels et que les espèces chimiques n'interagissent qu'avec le substrat sur lequel le dépôt est réalisé. Dans un premier temps, la technique de croissance par épitaxie ainsi que les différents mécanismes de croissance seront exposés. Une attention particulière sera portée sur l'évolution structurale des films minces déposés par épitaxie sur un substrat présentant un désaccord de maille (misfit) à l'origine des contraintes épitaxiales. Un bref rappel sera alors fait sur les mécanismes de relaxation des contraintes.

I.2 Elaboration en Epitaxie par Jet Moléculaire

I.2.1 Description du bâti

Le bâti d'Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM), de marque Riber, est composé de plusieurs chambres à ultravide interconnectées : la chambre d'introduction des échantillons, la chambre de dépôt et deux chambres d'analyses. Les échantillons sont fixés mécaniquement sur des supports en molybdène, dénommés « molyblocs » et le transfert de ces molyblocs entre les chambres s'effectue à l'aide de cannes magnétiques. L'introduction des échantillons dans le bâti se fait par l'intermédiaire d'un “sas d'introduction rapide”. Pendant cette opération l'ultra vide est préservé dans le corps principal du bâti. Lors des dépôts, le maintien de l'ultra vide dans la chambre d'évaporation est assuré par une pompe ionique et un sublimateur de titane ; la pression de base est alors 10^{-11} torr (10^{-7} Pa). La chambre d'introduction est équipée d'un four utilisé pour dégazer les substrats avant dépôt.

I.2.2 La chambre de dépôt

La chambre de dépôt (voir fig. I.1) est équipée de deux évaporateurs à bombardement électronique comportant différentes charges dont Cu, Ni, Fe, Pd, Pt et Au. L'utilisation de deux évaporateurs permet notamment de réaliser des codépôts ou des multicouches nécessitant l'utilisation de deux charges. Pour homogénéiser la surface des charges et obtenir un flux de matière constant, il est possible d'effectuer un balayage du faisceau d'électrons sur les charges pendant le dépôt, grâce à un système de déflexion magnétique. En condition de dépôt, l'échantillon est placé sur un manipulateur situé au centre de la chambre. Les charges sont situées à une distance de 300 mm de l'échantillon ; l'angle d'incidence des flux atomiques sur la surface de l'échantillon est de 20° . Dans ces conditions, le flux de matière sur la surface de l'échantillon est homogène.

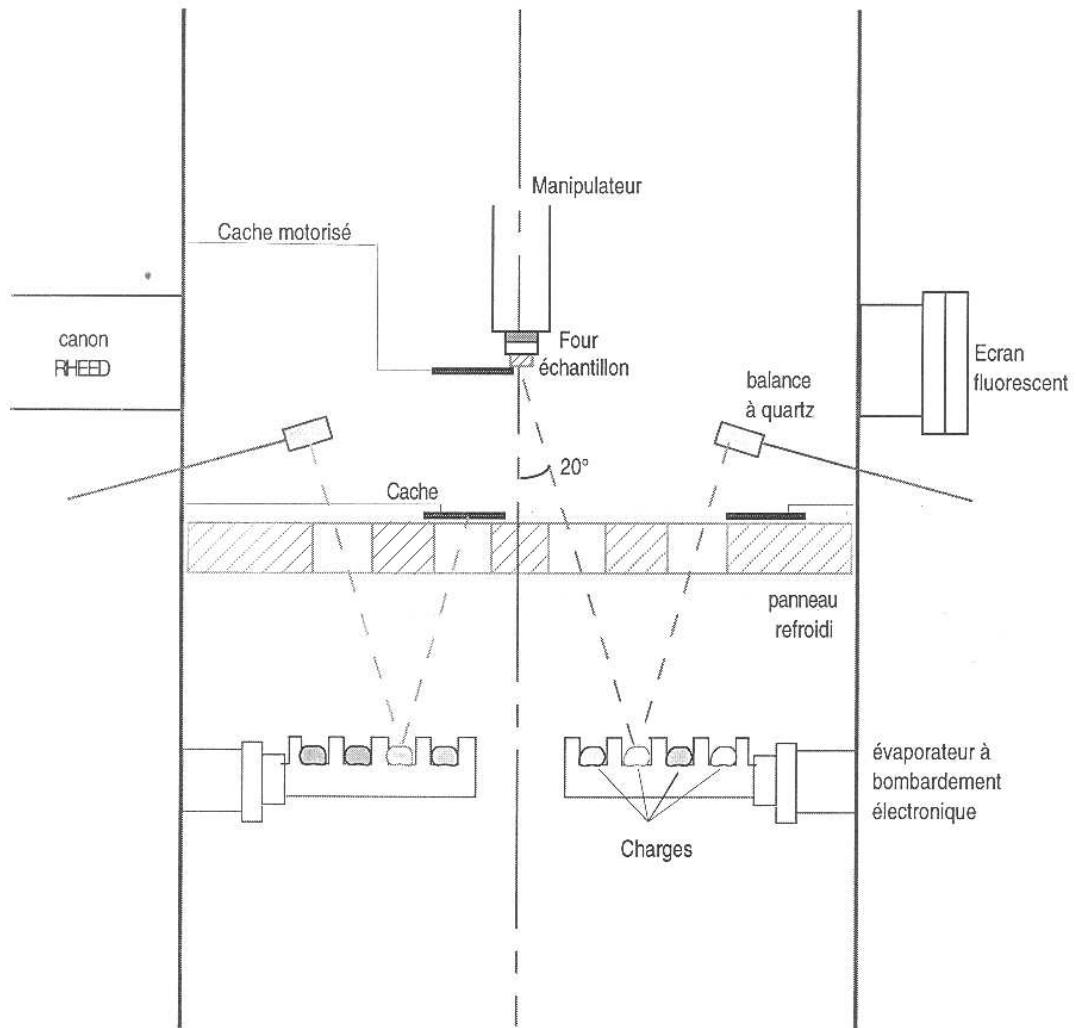


Figure I-1 : Schéma de la chambre de dépôt (vue en coupe).

Les flux de matière sont mesurés et réglés par deux balances à quartz. En calibrant les flux avant chaque nouveau dépôt, la précision obtenue sur la composition de l'alliage déposé

peut atteindre quelques pourcents. La méthode de calibrage des flux consiste à déposer les éléments purs, c'est à dire par exemple du fer ou du cuivre, et à mesurer la période des oscillations RHEED, qui donne la vitesse de dépôt en nombre de couches atomiques déposées par seconde. Le manipulateur est équipé d'un four qui permet d'effectuer des dépôts en température, jusqu'à 700°C. Le chauffage se fait par rayonnement grâce à un filament chauffé par effet Joule et placé sous la surface du molybloc sur lequel est fixé le substrat. Le four a été au préalable calibré à l'aide d'un thermocouple collé sur la surface libre du molybloc. La précision sur la température est estimée à ± 20 °C.

Un cache motorisé peut être avancé devant l'échantillon en cours de dépôt pour permettre notamment l'élaboration d'échantillons à gradient d'épaisseur ou « échantillons coins ». La chambre de dépôt est également équipée d'un spectromètre d'électrons RIBER CAM permettant de caractériser les dépôts par spectrométrie Auger (AES).

I.2.3 Les chambres d'analyse

Deux chambres distinctes connectées au bâti de croissance permettent de disposer de techniques de caractérisation structurales et chimiques des surfaces :

- La première est équipée d'un spectromètre d'électrons RIBER MAC2 permettant d'analyser les électrons Auger et les photoélectrons par les techniques AES et XPS.
- La seconde est équipée d'un microscope à champ proche pouvant fonctionner en mode tunnel (STM : Scanning Tunnel Microscopy) ou force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy) qui nous renseigne sur la morphologie de la surface à l'échelle sub-nanométrique.

I.2.4 Description de la technique RHEED

La chambre de dépôt est équipée d'un système de caractérisation RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction). Un faisceau d'électrons de haute énergie (dans notre cas 40 KV) est focalisé sur la surface de l'échantillon et réfléchi sur un écran fluorescent (fig. I.2). L'incidence du faisceau est rasante avec un angle typiquement de 1° à 5°. Le signal mesuré provient donc essentiellement de la surface de l'échantillon, plus précisément des premières couches atomiques.

Si la surface de l'échantillon est cristalline, nous observons sur l'écran fluorescent un diagramme de diffraction. L'étude de ce diagramme suivant plusieurs azimuts permet de déterminer la relation d'épitaxie de la couche mince sur son substrat. De plus la forme de ce diagramme, qui est constitué soit de taches, soit de lignes donne une indication sur la rugosité de la surface [3, 4].

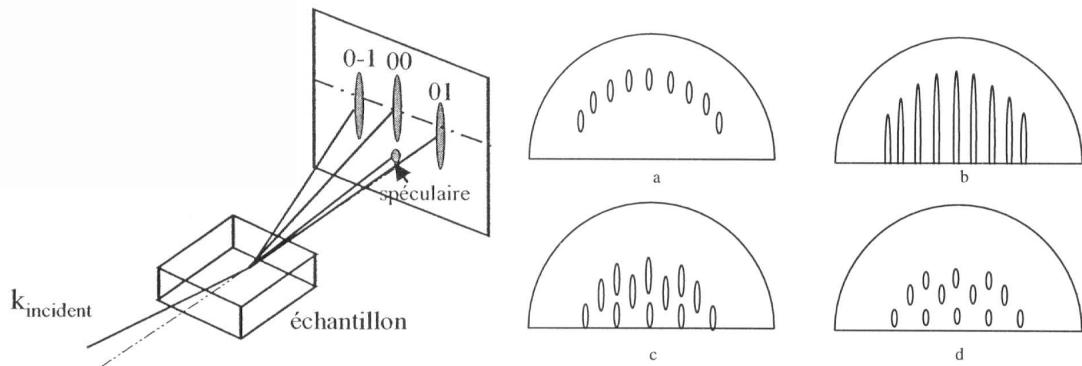


Figure I-2 : Schéma de principe du RHEED et illustration de différents diagrammes types obtenus sur : a) une surface monocrystalline idéalement plane, b) surface plane d'un cristal imparfait, c) surface peu rugueuse, d) surface très rugueuse.

Dans le cas d'une surface monocrystalline idéalement lisse, le réseau réciproque est constitué de tiges très fines et leur intersection avec la sphère d'Ewald conduit à un diagramme formé de taches de diffraction placées sur un arc de cercle (fig. I.1.2.a). Cependant, dans la réalité, les tiges de diffraction du réseau réciproque sont élargies. Ceci résulte principalement de la qualité cristalline imparfaite de l'échantillon. En conséquence, expérimentalement, le diagramme de diffraction d'une surface lisse est constitué le plus souvent de tiges (fig. I.1.2.b). Si la surface est très rugueuse, c'est à dire constituée d'îlots, on obtient un diagramme de diffraction en transmission d'objets tridimensionnels, c'est à dire des taches de diffraction (fig. I.1.2.c et d).

I.3 Les mécanismes de croissance

I.3.1 L'épitaxie

On parle d'**homoépitaxie** dans le cas d'un dépôt de même nature que le substrat (dépôt de A sur A). La structure et l'orientation du film déposé sont les mêmes que pour le substrat. On parle d'**héteroépitaxie** lorsque la nature du film déposé est différente de celle du substrat (dépôt de B sur A). Dans ce paragraphe nous considérons le cas de films héteroépitaxiés.

Réaliser un dépôt par épitaxie consiste à obtenir un **accord d'orientation et de position** cristallographique entre le réseau atomique de la couche déposée et celui du substrat. L'épitaxie dépend fortement de la nature cristalline, de l'orientation et de la qualité de la surface de départ sur laquelle se fait le dépôt. Dans le cas où cet accord de position a lieu, il convient de préciser la relation d'épitaxie c'est à dire la relation d'orientation entre le substrat et le dépôt. La notation utilisée précise les plans cristallins du substrat et du dépôt (notés entre parenthèses ()) parallèles à l'interface ainsi que deux directions (notées entre crochets []) parallèles entre elles. La détermination de la relation épitaxiale est conditionnée par des critères géométriques et énergétiques.

En général les deux cristaux s'orientent de façon à ce qu'il y ait au moins une direction dans le plan de l'interface qui ne subisse pas ou peu de déformation : c'est le critère de la **ligne invariante** [5].

Pour accorder son réseau cristallin avec celui du substrat, la couche déposée subit une transformation dite transformation de déformation. Pour produire une ligne invariante (le long de laquelle chaque vecteur demeure inchangé lors de la transformation de déformation) le réseau cristallin de la couche déposée est alors désorienté d'un angle θ par rapport au réseau du substrat.

Dans le cas de l'épitaxie de cristaux cubiques sur un substrat cubique d'orientation (001), Kato et al. [6] ont montré que les relations épitaxiales étaient prédites à partir de considérations géométriques où seules les valeurs des paramètres de maille du substrat a_s et du film a_f interviennent. Nous illustrerons leurs résultats avec quelques relations épitaxiales simples fréquemment rencontrées dans le cas des métaux de structure CFC ou CC (voir fig. I.3 où les paramètres de maille respectifs du substrat et du dépôt sont notés a et b). Dans l'écriture des relations épitaxiales, les indices d et s renvoient respectivement au dépôt et au substrat , les indices b et f au réseau CC et CFC.

Un paramètre important intervenant dans la détermination de la relation d'épitaxie est le **désaccord paramétrique** (ou misfit) défini par la quantité :

$$f = \frac{a_d - a_s}{a_s}$$

où a_s et a_d sont respectivement les paramètres de maille en volume des phases stables du substrat (déterminées à partir du diagramme d'équilibre de phase à l'état massif) et du dépôt.

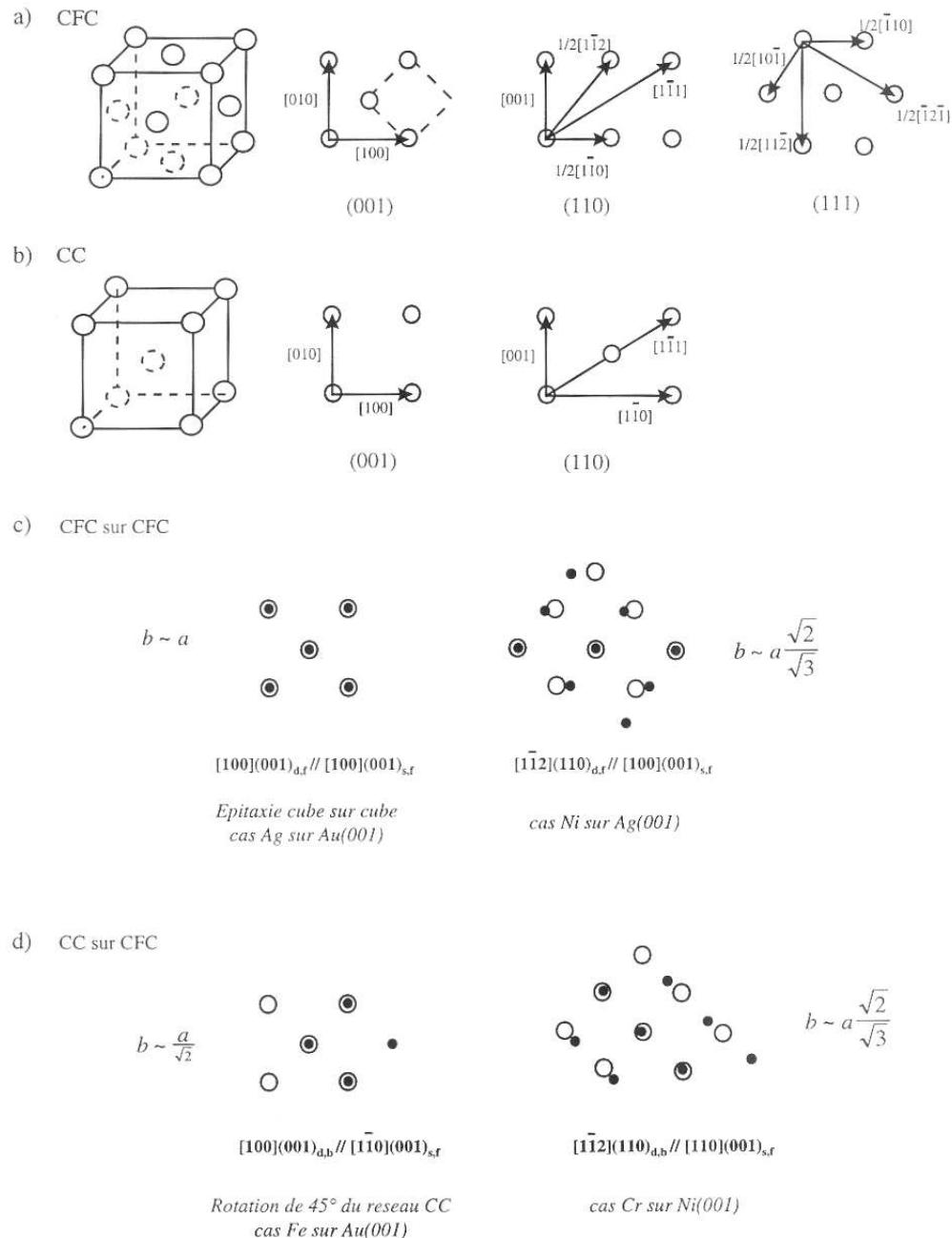


Figure I-3 : d'après Kato et al. [6]

- a) Réseau cubique à faces centrées (CFC) et vue des faces (001), (110), et (111),
 - b) Réseau cubique centré (CC) et vue des faces (001) et (110),
 - c) Epitaxie d'un dépôt CFC (cercles pleins) sur un substrat CFC(001) (cercles vides) : cas de deux orientations possibles suivant les faces (001) et (110) du dépôt,
 - d) Epitaxie d'un dépôt CC (cercles pleins) sur un substrat CFC (001) (cercles vides) : cas de deux orientations possibles suivant les faces (001) et (110) du dépôt.

La figure I.4.a est une illustration de type **d'interface incohérente** entre le film mince et un substrat. Le substrat et le film présentent tous les deux leur paramètre de maille à l'équilibre (du matériau massif). Ce cas est observé généralement lorsque le désaccord de maille est trop important ($f >$ quelques %) et/ou la géométrie des mailles (symétrie des réseaux) trop différente. Si le désaccord de mailles est faible alors la couche déposée se déforme uniformément pour adopter le réseau cristallographique du substrat dans le plan de l'interface (figure I.4.b). On parle d'**épitaxie cohérente**. La couche ainsi déformée est différente de la phase naturelle libre de contrainte et est alors dite **pseudomorphe**. La phase naturelle sur le substrat serait incohérente à cause d'un trop grand misfit qui ne pourrait être accommodé élastiquement. Lorsque l'énergie de déformation élastique devient trop importante, les contraintes épitaxiales se relaxent le plus souvent par l'introduction de défauts, des dislocations, à l'interface film/substrat comme illustré à la figure I.4.c.

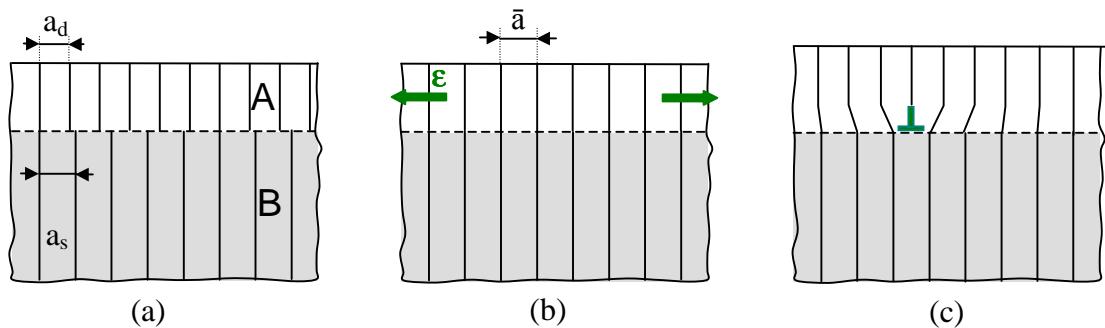


Figure I-4 : Illustration d'une interface incohérente (a), d'une interface cohérente avec déformation élastique du film (b), et d'un film relaxé par introduction de dislocations de misfit à l'interface (c). Les flèches illustrent la déformation ε induite par le désaccord de maille dans le film (déformation en tension dans ce cas (b), c'est à dire $a_d < a_s$)

I.3.2 Les modèles de croissance

Dans la plupart des cas observés, la croissance des couches minces peut s'effectuer schématiquement suivant l'un des trois modes suivant [7] :

- Le mode bidimensionnel (2D) ou couche par couche dit croissance de type **Frank-Van der Merwe**. Dans le cas d'une croissance 2D idéale, la croissance de la couche N ne se fait que lorsque la couche (N-1) a été totalement remplie (fig. I.5.a). La surface reste alors atomiquement plane.

- Le mode de croissance tridimensionnel (3D) ou **Volmer-Weber**. Dans ce cas, les atomes de la phase vapeur en se condensant sur la surface du substrat peuvent nucléer et former des îlots 3D (fig. I.5.b). Ces îlots peuvent ensuite coalescer pour former un film plus ou moins continu. Ce mode apparaît quand les atomes sont plus fortement liés entre eux qu'ils ne le sont avec le substrat.

- Le mode **Stranski-Krastanov** (combinaison des deux modes précédents). La croissance débute couche par couche puis, au-delà d'une certaine épaisseur critique, elle devient 3D (fig. I.5.c).

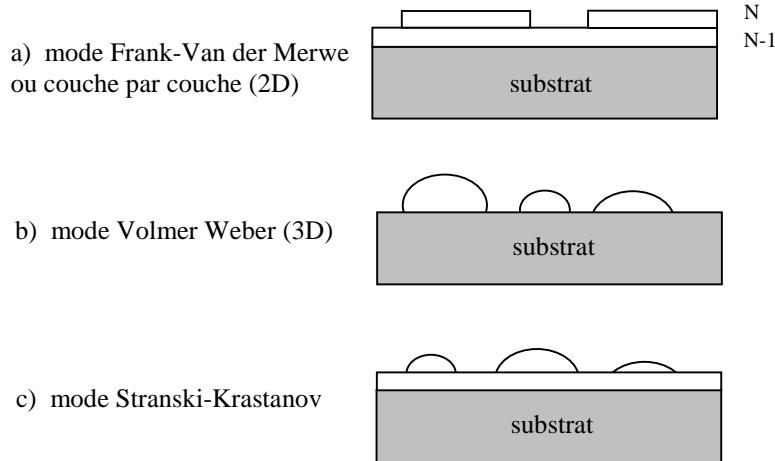


Figure I-5 : Modes de croissance des couches mince.

Deux critères basés sur des conditions d'équilibre thermodynamique (même si en pratique l'épitaxie par jets moléculaires met en jeu des processus hors équilibre) permettent de prédire le type de croissance susceptible de se produire [7, 8] :

1) La **sursaturation** définie la quantité $\Delta\mu = \mu - \mu_\infty$ où μ est le potentiel chimique de la phase vapeur en équilibre avec le dépôt et μ_∞ le potentiel chimique de la phase vapeur en équilibre avec le dépôt de rayon de courbure infini. μ et μ_∞ sont respectivement proportionnels aux pressions d'équilibre p et p_∞ . Si $p > p_\infty$, alors $\mu > \mu_\infty$, la croissance se fait par îlots 3D. Le mode Volmer-Weber est donc favorisé pour des sursaturations importantes.

2) La **tension de surface**, γ , définie dans le cas de la croissance de deux phases A et B séparées par une région de transition. Dans le cadre du modèle de Gibbs, cette région est assimilée à une phase de surface possédant des grandeurs thermodynamiques spécifiques. Soient γ_A et γ_B les tensions superficielles des phases A et B. Les deux phases étant en contact, il existe une tension d'interface γ_{int} qui est définie par $\gamma_{int} = \gamma_A + \gamma_B - \beta$ où β est le travail d'adhésion (quantité réversible définie également comme le travail de séparation). Le critère de Bauer défini par la grandeur $\Delta\gamma = \gamma_A - \gamma_B + \gamma_{int} = 2\gamma_A - \beta$ permet de connaître le type de croissance. Si $\Delta\gamma > 0$ alors les îlots 3D seront stables ; si $\Delta\gamma < 0$ le mode couche par couche est plus favorable. De plus, la tension superficielle γ est anisotrope et peut être reliée, à l'équilibre thermodynamique, à la forme des îlots à partir du théorème de Wulff [8].

Ces différents modes peuvent dépendre aussi fortement des conditions d'élaboration (température, vitesse de dépôt, propreté de la surface et pression dans la chambre d'évaporation)

mais également des propriétés intrinsèques des matériaux mis en jeu (les propriétés élastiques, la réactivité chimique entre le substrat et le film).

Dans le cas idéal de l'homoépitaxie (c'est à dire sans problème de contrainte, ni de réactivité à l'interface), l'augmentation de la température favorise la mobilité des atomes en surface et ainsi une croissance dite par avancée de marche ou en mode couche par couche. Pour des températures relativement basses, on tend à former des îlots. L'effet de la vitesse de dépôt agit de la même façon sur la diffusion de surface. Plus la vitesse de dépôt est importante et moins la diffusion en surface aura le temps de s'établir. Les atomes qui arrivent en surface enterrent les atomes initialement présents.

Pour une température donnée, il est possible d'estimer la vitesse de dépôt requise pour établir une croissance par avancée de marche à partir des propriétés de diffusion en surface de l'élément considéré [9]. Soit l'expression suivante du coefficient de diffusion D_s en fonction de la température T :

$$D_s = D_s^* \cdot \exp\left(-E_a/kT\right)$$

où E_a est l'énergie d'activation de la diffusion (typiquement autour de 1 eV), k , la constante de Boltzmann et D_s^* une constante.

Pour une température donnée, on peut définir ainsi une longueur caractéristique de diffusion L pendant un temps t :

$$L = \sqrt{4D_s t}$$

Soit R la vitesse de dépôt exprimée en monocouche par seconde (MC/s). Un atome en surface peut diffuser pendant le temps $1/R$ avant d'être recouvert par d'autres atomes.

Pour une croissance 2D par avancée de marches, la diffusion des atomes en surface doit pouvoir s'établir sur une distance équivalente à la moitié de la largeur L_0 des terrasses atomiques pendant un temps caractéristique t_0 . Ce qui implique la condition suivante pour la vitesse de dépôt :

$$\begin{aligned} t_0 &= \frac{L_0^2}{4D_s} \leq \frac{1}{R} \\ R &\leq \frac{4D_s}{L_0^2} \end{aligned}$$

Si on applique cette condition au cas de l'homoépitaxie du cuivre à température ambiante, avec $D_s \sim 2.10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ [10], et en prenant $L \sim 10 \text{ nm}$, la vitesse de dépôt requise pour permettre une croissance 2D doit être inférieure à environ 10^{-2} MC/s (10^{-3} nm/s).

I.3.3 Les mécanismes de relaxation

Les couches épitaxiées sont soumises à des déformations qui sont dans un premier temps accommodées élastiquement, puis, au-delà d'une certaine épaisseur, peuvent être relaxées suivant deux principaux mécanismes compétitifs [11] :

- **La relaxation purement élastique** : afin de minimiser l'énergie élastique de déformation, la surface peut subir des changements de morphologie que l'on dénomme par le terme générique de **rugosité de surface**. La rugosification des surfaces se traduit par le passage d'une croissance 2D à une croissance 3D induite par le désaccord paramétrique, le film restant cohérent avec le substrat.
- **L'introduction de dislocations** : Si le misfit est trop important entre le dépôt et le substrat, la croissance devient incohérente. Le film se déforme élastiquement jusqu'à une **épaisseur critique** h_c . Au-delà de cette épaisseur, l'énergie stockée est trop importante et les contraintes sont relaxées par l'introduction de défauts périodiques tels les **dislocations de désaccord paramétrique**. On passe alors d'une croissance cohérente à une croissance incohérente. Plus l'épaisseur h augmente et plus la densité de dislocations augmente jusqu'à ce que la déformation résiduelle soit annulée. Le paramètre de maille de la couche épitaxiée est alors égal à celui de la phase naturelle de volume.

L'approche générale utilisée pour déterminer l'épaisseur critique d'équilibre dans des hétérostructures épitaxiées est celle de Matthews et Blakeslee [12]. Une dislocation préexistante qui perce dans la couche épitaxiée est soumise à une force F_a due au désaccord de maille. Si cette force est suffisamment grande, la dislocation va se propager le long de la couche, laissant à l'interface une ligne de dislocation de misfit. Cette dernière possède une énergie propre (tension de ligne E_s) qui produit une force F_t , opposée à F_a , sur un bras de dislocation qui se propage (voir figure I.6).

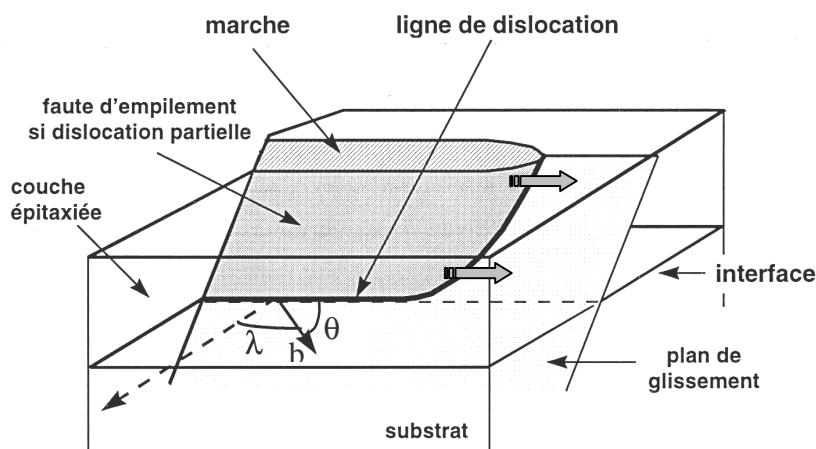


Figure I-6 : Représentation schématique de la propagation d'une dislocation de vecteur de Burgers b sur le plan de glissement. Si la dislocation est partielle, elle crée dans son sillage une faute d'empilement. Elle crée aussi (ou détruit) une marche atomique correspondant à la composante verticale de b . λ et θ sont les angles définissant l'orientation de b .

L'épaisseur critique est définie par la condition $F_a = F_t$. D'un point de vue énergétique, cela revient à dire que les dislocations de désaccord paramétrique se forment lorsque leur énergie propre est inférieure à l'énergie élastique de déformation qu'elle relaxe. h_c est alors définie par la relation :

$$h_c = \frac{b(1-v\cos^2\theta)}{8\pi(1-v)\epsilon\cos\lambda} \ln\left(\frac{\alpha h_c}{b}\right)$$

où b est le vecteur de Burgers, θ et λ , les angles définissant l'orientation de la dislocation, v le coefficient de Poisson de la couche et α , le paramètre de cœur de la dislocation.

Au-delà de l'épaisseur critique, la déformation résiduelle f^* dans le plan de la couche diminue progressivement avec l'épaisseur de dépôt (voir figure I.7), selon la relation [13]

$$f^* \propto f \cdot \frac{h_c}{h}$$

où f est le désaccord paramétrique défini précédemment page 12.

En pratique, l'épaisseur critique mesurée est généralement supérieure à celle prédite par le calcul, en particulier à cause des limitations cinétiques à la nucléation et la propagation des dislocations. En outre, les couches sont considérées comme lisses dans ce modèle, alors que la rugosité de surface peut faire varier la valeur de l'épaisseur critique.

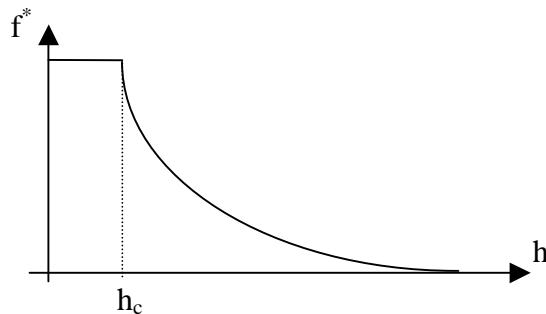


Figure I-7 : courbe de relaxation d'une couche épitaxiée. La déformation réduite f^* est constante jusqu'à une épaisseur critique h_c puis diminue en $1/h$ avec l'épaisseur h de la couche.

La relaxation par des dislocations de désaccord paramétrique peut se modéliser simplement à une échelle mésoscopique, par un effet dit de vernier illustré à la figure I.4.c [14]. L'exemple montré ici est un cas simple où l'on considère que le vecteur de Burgers des dislocations est dans le plan de l'interface ; c'est à dire que $b = a_d$.

Dans la configuration de la figure I.4.c où le film est totalement relaxé, le film caractérisé ici par un plus petit paramètre de maille ($a_d < a_s$) comporte $(p+1)$ plans pour p plans du substrat tel que $(p+1).a_d = p.a_s$. Il est ainsi possible de calculer la distance d entre les dislocations à l'interface,

$$d = b / \epsilon$$

et la densité de dislocations de même vecteur de Burgers b ,

$$n = 1 / d = \epsilon / b$$

où ϵ est la déformation induite par le désaccord paramétrique.

CHAPITRE II : CROISSANCE DE Cu SUR Si(001) HYDROGENE

II.1 Introduction

La croissance épitaxiale des métaux sur Si(001) se caractérise par deux principales difficultés : le désaccord paramétrique relativement important (quelques %) et la réactivité d'interface, c'est à dire la tendance à former un siliciure pour des températures relativement basses. Ainsi les dépôts obtenus sont le plus souvent polycristallins ou avec une forte texture {111}.

Malgré un désaccord paramétrique d'environ 6% et une forte réactivité à l'interface, le cuivre fait alors partie des rares exceptions. En présentant dans un premier temps, un résumé des travaux antérieurs réalisés sur la croissance du cuivre sur Si(111), Si(110) et Si(001), on constatera que des controverses entourent toujours la nature de l'interface et l'origine de cette épitaxie.

Ce deuxième chapitre est ainsi consacré à l'étude de la croissance du cuivre sur Si(001) par épitaxie par jets moléculaire à température ambiante.

A partir de l'observation des diagrammes de diffraction RHEED en cours de croissance sur des substrats Si(001) non hydrogénés et hydrogénés, nous montrerons la nécessité d'hydrogénier la surface du silicium pour une bonne épitaxie du cuivre. Celle-ci observée sur les substrats hydrogénés semble alors liée à la formation contrôlée (par l'hydrogénéation de la surface) d'un siliciure en début de croissance.

Une étude comparative originale par Spectrométrie d'Electrons Auger des interfaces Cu/Si pour un substrat hydrogéné et non hydrogéné a été réalisée pour caractériser l'effet de l'hydrogénéation sur l'étendue de la zone d'interdiffusion.

Si les études antérieures sur Si(001) évoquent la formation d'un siliciure $\eta\text{-Cu}_3\text{Si}$ qui favoriseraient l'épitaxie du cuivre métallique, la structure de ce siliciure n'a jamais été identifiée avec certitude. Nous montrerons à partir de caractérisations par microscopie électronique en transmission (TEM) et par diffraction de rayons X en incidence rasante (GIXRD) que la structure du siliciure formé est différente de celle reportée dans la littérature.

L'évolution de la morphologie des couches sera caractérisée par TEM et par microscopie à effet tunnel (STM) en fonction de l'épaisseur de cuivre déposé.

Finalement, l'étude de l'interface Cu-Si, et de la morphologie de croissance du cuivre sur Si(001) hydrogéné nous permettra ainsi de :

- conclure sur la nature exacte de cette interface et sur le rôle de l'hydrogénéation de la surface,
- mieux comprendre les mécanismes qui régissent la croissance du cuivre, le rôle du siliciure, et la morphologie de croissance colonnaire observée.

II.2 Le système Cu-Si : généralité et état de l'art

II.2.1 Le système Cu-Si

II.2.1.1 Phases et structures

Les structures cristallographiques du silicium diamant et du cuivre cubique à faces centrées (cfc) sont représentées à la figure II.1.

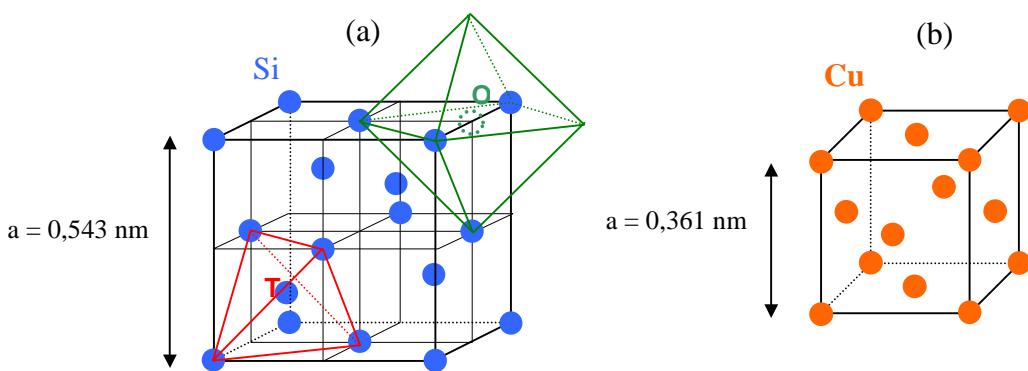


Figure II-1 : Structure diamant du silicium (a) : structure correspondant à deux réseaux cfc se déduisant l'un de l'autre par une translation de vecteur ($\frac{1}{4}a$, $\frac{1}{4}a$, $\frac{1}{4}a$), 4 des 8 sites tétraédriques (T) sont occupés par des atomes de silicium ; les 4 sites octaédriques (O) par maille sont vacants. Structure cfc du cuivre (b) (il existe dans cette maille, 8 sites tétraédriques et 4 sites octaédriques, tous vacants, non représentés).

Le diagramme de phase du système Cu-Si [15] est donné à la figure II.2. On constate que toutes les phases alliées répertoriées sont comprises dans la gamme de concentration atomique en cuivre de 75 à 90 %. Les phases polymorphes intermédiaires η , η' et η'' centrées autour de 75 % ont des structures qui peuvent se décrire à partir d'une maille rhombohédrique pour η et η' et orthorhombique pour la phase à basse température η'' . Ces structures assez complexes ont été notamment étudiées par Solberg [16] à partir d'expériences de diffraction en microscopie électronique par transmission sur des précipités de siliciure dans le silicium. Elles sont plus ou moins ordonnées et présentent de nombreux défauts d'empilement à l'origine semble-t-il d'une périodicité de structure à longue période notamment dans la phase la plus ordonnée à basse température η'' [16]. Les transformations de la phase haute température η à la phase basse température η'' se caractérisent par une augmentation de l'ordre structural basé sur une diminution de la concentration en silicium et de la concentration en lacunes de cuivre. Les super-périodes relevées par Solberg pour la phase η'' sont susceptibles de varier fortement en fonction de la composition des précipités de siliciures.

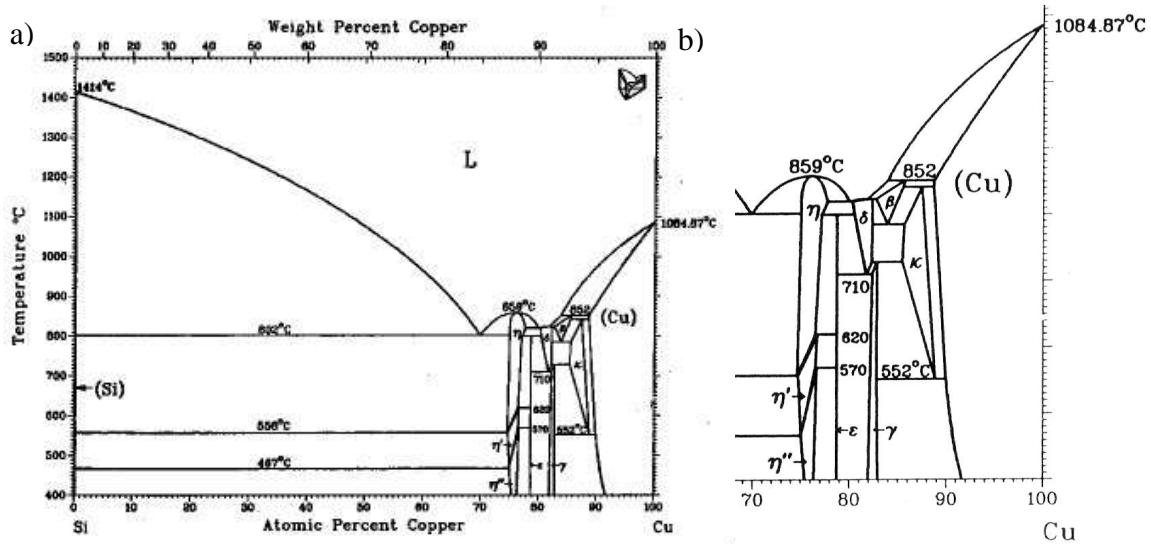


Figure II-2 : a) Diagramme de phase du système Cu-Si massif [15]

La phase ϵ est cubique et se décompose au cours d'une transformation péritectoïde à 800°C. Les autres phases δ , γ , β , et κ sont identifiées comme ayant respectivement les structures quadratique, cubique, cubique centrée et hexagonale. L'ensemble des informations concernant la stoechiométrie et les structures de ces différentes phases est rassemblé dans le tableau II.1 ci-dessous [15-17].

Il est important de noter que ces différentes phases sont finalement assez proches les unes des autres en composition et qu'elles pourraient également toutes être décrites à partir d'une structure cubique légèrement déformée. Ceci explique les difficultés rencontrées en général pour distinguer ces phases lors de caractérisations structurales où lors de mesures de la composition chimique du silicium.

Phase	Composition (% at. Cu)	Structure	Paramètres de maille (nm)	Appellation courante
Si	0	cfc (diamant)	$a = 0,5431 \text{ nm}$	Si
η''	75.1 à 76.7	orthorhombique	$a = 7,676 \text{ nm}; b = 0,7 \text{ nm}; c = 2,194 \text{ nm}$	$\eta''\text{-Cu}_3\text{Si}$
η'	74.8 à 76.8	rhomboédrique	$a = 0,472 \text{ nm}; \alpha = 95.72^\circ$	$\eta'\text{-Cu}_3\text{Si}$
η	75.1 à 77.8	rhomboédrique	$a = 0,247 \text{ nm}; \alpha = 109.74^\circ$	$\eta\text{-Cu}_3\text{Si}$
ϵ	78.7 à 78.8	cubique	$a = 0,9714 \text{ nm}$	$\epsilon\text{-Cu}_{15}\text{Si}_4$
δ	80.4 à 82.4	quadratique	$a = 0,8882 \text{ nm}; c = 0,7903 \text{ nm}$	
γ	82.4 à 82.85	cubique	$a = 0,6223 \text{ nm}$	$\gamma\text{-Cu}_5\text{Si}$
β	82.8 à 85.8	cc	$a = 0,2854 \text{ nm}$	
κ	85.5 à 88.95	hexagonale	$a = 0,2560 \text{ nm}; c = 0,4185 \text{ nm}$	$\kappa\text{-Cu}_7\text{Si}$
Cu	100	cfc	$a = 0,3616 \text{ nm}$	

Tableau II-1 : Structure et composition des différentes phases du diagramme Cu-Si. Les données sont essentiellement tirées de [15, 17] et notamment des travaux de Solberg [16] pour les structures des phases polymorphes η , η' , et $\eta''\text{-Cu}_3\text{Si}$. cfc et cc désignent des structures respectivement cubiques à faces centrées et cubiques centrées.

II.2.1.2 Diffusion du cuivre

Les coefficients de diffusion suivent en général une loi de type Arrhenius exprimée comme :

$$D = D_0 \exp(-E_a/kT)$$

où D_0 est une constante qui varie peu en fonction de la température, E_a est une énergie d'activation de la diffusion indépendante de la température T .

Quelques exemples de paramètres D_0 et E_a pour l'autodiffusion en volume d'éléments (atome A diffusant dans une matrice A) sont donnés dans le tableau II.2 ci-dessous :

Elément	D_0 (cm ² /sec.)	E_a (eV)
Cu	0.16	2.07
Ni	0.92	2.88
Si	1460	5.02
Al	0.047	1.28

Tableau II-2 : Exemple de paramètres d'auto diffusion en volume de quelques éléments d'après Gupta et Ho [18].

Pour fixer des ordres de grandeurs, à 500°C, un atome de cuivre met environ 5 jours pour diffuser sur une longueur de 1μm alors que l'Aluminium met seulement 10 secondes.

La figure II.3 rassemble les propriétés de diffusivité en fonction de la température pour les principaux dopants et impuretés dans le silicium [19]. On s'aperçoit que les éléments tels le cuivre et le nickel ont une diffusivité très élevée de plusieurs ordres de grandeur plus grande que l'auto diffusion du silicium. La diffusion se fait via les sites interstitiels du réseau de silicium.

D'après la figure II.3, l'énergie d'activation de la diffusion du cuivre dans le silicium est $E_a = 0.44$ eV et $D_0 \sim 6.10^{-3}$ cm²/s. À température ambiante (300K) un atome de cuivre peut diffuser sur une distance de 20 μm en seulement 1 heure ($D_{300K} \sim 10^{-10}$ cm²/s). Cependant on trouve dans la littérature des données assez différentes sur la diffusion intrinsèque du cuivre dans le silicium. Notamment, A.A. Istratov et al. rapportent une énergie d'activation plus faible $E_a \sim 0.2$ eV ($D_0 \sim 3.10^{-14}$ cm²/s) [20]. Ils montrent également que le dopage du silicium peut modifier ces paramètres. À 300 K, le coefficient de diffusion intrinsèque du cuivre est $D_{300K} \sim 2,8.10^{-17}$ cm².s⁻¹, et le coefficient de diffusion pour un silicium faiblement dopé p au bore ($N_a \sim 10^{14}$ cm⁻³) est $D^*_{300K} \sim 2,48.10^{-17}$ cm².s⁻¹. En prenant ces dernières valeurs de coefficient de diffusion à température ambiante, un atome de cuivre diffuse sur 0,01 μm en environ 1 heure de temps. On comprend alors tous les problèmes de pollution liés à l'utilisation du cuivre dans l'élaboration de composants pour la micro- ou nanotechnologie.

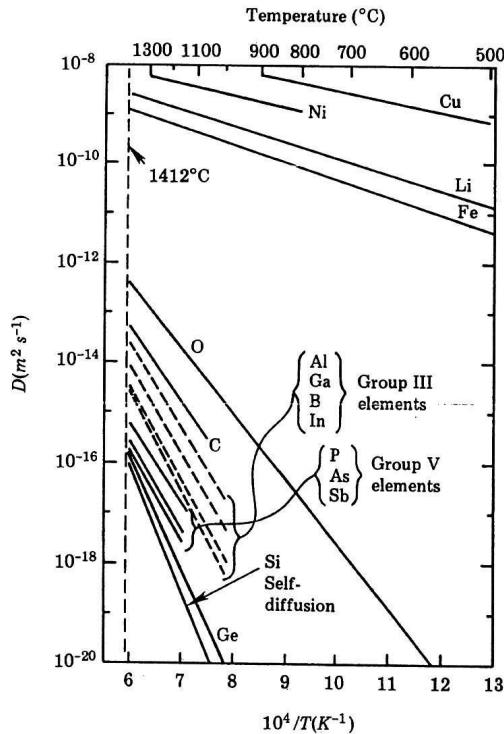


Figure II-3 : Diffusivité de différents éléments atomiques (dopants et impuretés) dans le silicium d'après W.Frank et al. [19].

II.2.1.3 Réaction d'interface dans le système Cu/Si

La formation de phases et les cinétiques de croissance latérale pour le système Cu-Si ont été étudiées par Stella Q. Hong et al. à partir d'expériences de microscopie [21]. La figure II.4 montre l'évolution du couple Cu-Si au cours d'un recuit à 240°C en fonction du temps. Les schémas sont des représentations en coupe de l'échantillon et les images de microscopie correspondent à une vue de dessus. La figure II.5.a montre l'interface telle qu'elle est avant le recuit. La première phase qui se forme est la phase Cu₃Si (figure II.4.b). Cette phase s'étend latéralement jusqu'à une limite de 4 à 7 µm pour laquelle on voit apparaître de nouvelles phases à l'interface Cu/Cu₃Si. Après 3 heures à 240°C, les phases supplémentaires formées sont identifiées comme étant ε-Cu₁₅Si₄ et γ-Cu₅Si qui ont des structures cubiques (figure II.4.c).

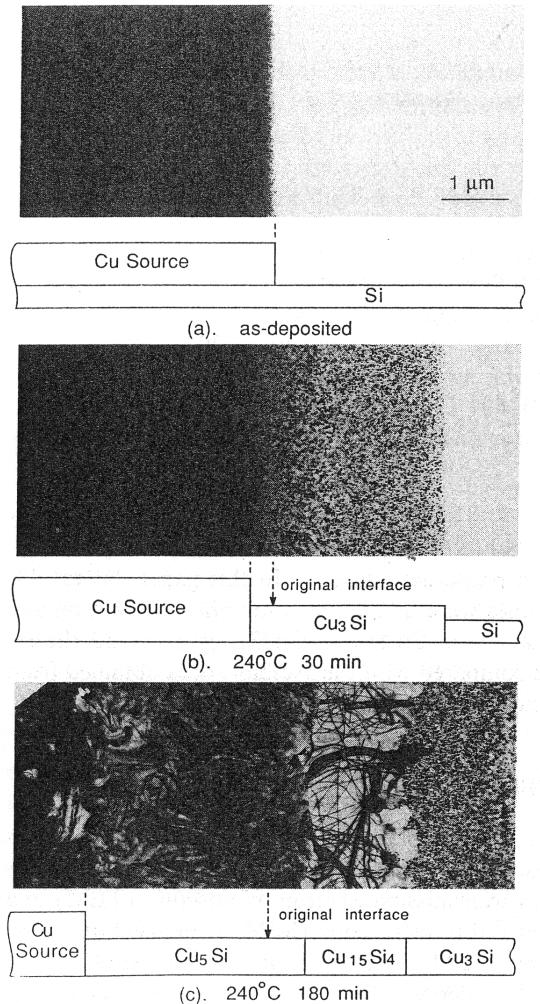


Figure II-4 : Représentation schématique vue de côté et images de MET (en champ clair) de la zone de diffusion latérale du système Cu/Si : (a) avant recuit, (b) après un recuit à 240°C pendant 30 min, et (c) après un recuit à 240°C pendant 180 min. D'après Hong et al. [21].

Dans la gamme de température étudiée, de 200°C à 260°C, la largeur L de la phase Cu₃Si augmente quadratiquement avec le temps t ($L \sim t^2$). La formation de cette phase est donc contrôlée par la diffusion. L'énergie d'activation estimée à partir de la courbe d'Arrhenius présentée à la figure II.5 est 0.95 ± 0.03 eV. Ward et al. [22] et Becht et al.[23] ont montré que pour des échantillons massifs, la formation de Cu₃Si était contrôlée par la diffusion aux joints de grains pour une température inférieure à 475°C et par la diffusion en volume pour des températures supérieures.

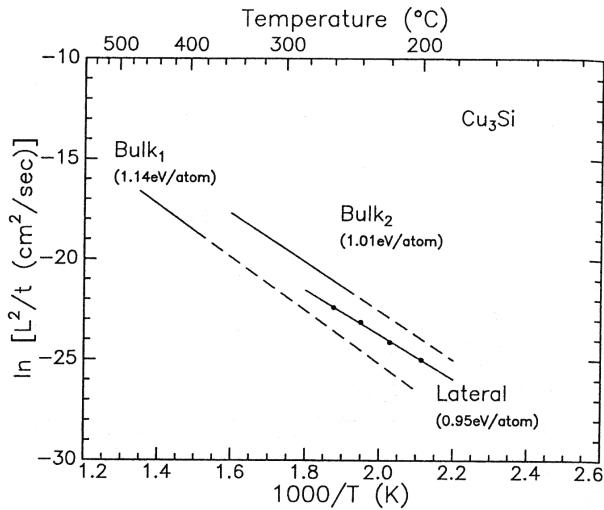


Figure II-5 : courbe d'Arrhenius d'évolution de la constante de croissance L^2/t en fonction de la température de recuit. L et t sont respectivement la largeur de la phase Cu_3Si et le temps de maintien à la température T . D'après Hong et al. [21]. Les deux courbes Bulk1 et Bulk2 superposées à celle de Hong sont issues d'études similaires réalisées respectivement par Ward et al. [22] et Becht et al. [23].

II.2.2 La croissance de Cu sur Si : revue bibliographique

Cette partie présente un résumé de l'état de l'art sur la croissance par évaporation sous vide du cuivre sur silicium Si(111), Si(110) et Si(001). Dans la suite nous mentionnerons à plusieurs reprises la notion de reconstruction de surface ; la figure II.6 donne une illustration des reconstructions de surfaces hydrogénées et non hydrogénées citées pour les substrats Si(001). La surface Si(001)-(1×1) idéale (non reconstruite) en réalité se stabilise via une reconstruction dite (2×1) qui correspond à une dimérisation des liaisons Si.

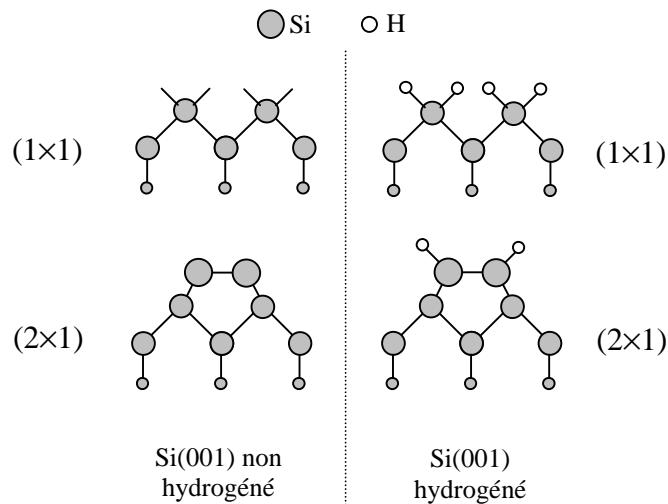


Figure II-6 : Représentation 2D schématique des surfaces Si(001) : surface idéale non hydrogénée sans reconstruction de surface (1×1), surface réelle reconstruite (2×1), et hydrogénée (1×1) et (2×1).

II.2.2.1 Croissance sur Si(111)

La formation de Cu_3Si à l'interface Cu/Si est mise en évidence à partir de techniques de caractérisation de surface. A la fois les mesures chimiques [24] et de diffraction [25] indiquent une réaction donnant un composé similaire à la forme haute température du siliciure de cuivre η - Cu_3Si [16], pour un recouvrement en dessous de 6 monocouches (MC) de cuivre. La relation d'épitaxie est $\eta\text{-Cu}_3\text{Si}(111)[1-10]\parallel\text{Si}(111)[-1-10]$. Les observations de clichés RHEED montrent que pour 0 à 6 MC, le siliciure $\eta\text{-Cu}_3\text{Si}$ nucléé sous la forme d'îlots semicohérents ayant un diamètre moyen de 2,3 nm. Le paramètre du réseau est proche de celui du massif et implique un misfit de 7% avec le substrat de Si. Pour des épaisseurs plus grandes, les îlots coalescent à 6ML et le cuivre croît épitaxialement avec une rotation de son réseau de 30° par rapport au silicium ou au siliciure [25].

La croissance épitaxiale de Cu sur la surface Si(111)-(7×7) à température ambiante a été étudiée en utilisant les techniques LEED (Low Energy Electron diffraction) et AES (Auger Electron Spectroscopy) par Daugy et al. [26], et Kemmann et al. [27]. Pour Daugy, à basse température, la réactivité du système Cu-Si entraîne la formation de petits cristallites de siliciure avec une forte densité pour une épaisseur de cuivre déposée effective de 12 MC. Cependant le silicium est détecté jusqu'à des épaisseurs de plus de 100 nm de cuivre déposé. Au-delà de 12 MC, l'hypothèse avancée serait alors la croissance de la phase α -Cu riche en cuivre avec jusqu'à 10 % de Si dissout. Zhang et al. [28] à partir d'expérience de RHEED proposent un modèle de croissance couche-par-couche jusqu'à 8 MC, soit l'épaisseur de siliciure mesurée, puis une croissance partiellement 2D du cuivre présentant de nombreux défauts. Selon Rossi [29] et al. l'interdiffusion à l'interface se produirait même pour une température de dépôt à 100 K.

Kemmann et Ringeisen [27, 30] en étudiant la croissance pour des températures de la température ambiante à 600°C suggèrent que la croissance sur Si(111)-(2×1) se fait en 2 étapes : premièrement, la croissance d'une couche 2D composée d'un mélange allié Cu-Si puis d'une croissance 3D d'îlots de Cu. Le mode de croissance à haute température s'apparente alors au mode Stranski-Krastanov (SK). En recuisant 1 ML de Cu déposée sur Si(111) à 600°C, on voit apparaître une reconstruction inhabituelle 5×5 incommensurable.

En résumé :

Dans la plupart des travaux rapportés sur Si(111), il a été observé une forte réactivité à l'interface entre Cu et Si. À température ambiante, une couche quasi-continue formée de cristallites de siliciure $\eta\text{-Cu}_3\text{Si}$ se forme à l'interface sur une épaisseur d'environ 10 MC, mais il est possible que la zone de diffusion soit beaucoup plus importante et notamment que le silicium ségrège dans la couche de cuivre sur une épaisseur de plusieurs dizaines de nm. Le mode de croissance à température ambiante s'apparente à un mode Stranski-Krastanov : un mode couche par couche pour le siliciure et tridimensionnel pour le cuivre.

II.2.2.2 Croissance sur Si(110)

Si un grand nombre de publications concerne la croissance de Cu sur Si(111), il y a en revanche très peu d'études sur Si(110). Ikeda et al. [31] ont notamment étudié les structures de la surface et le mode de croissance en fonction du traitement thermique consistant essentiellement en un court maintien en température et une trempe. L'étude porte en particulier sur les changements de structures de la surface pour de faibles épaisseurs de cuivre liés à la ségrégation du cuivre provoquée lors de la trempe. A température ambiante, Ikeda rapporte une couche d'interdiffusion de l'ordre de 2MC. Il suggère un mode de croissance du type SK pour des températures de croissances supérieures à 400°C.

II.2.2.3 Croissance sur Si(001)

Une étude par diffraction aux rayons X réalisée par Chang [32] met en évidence la relation d'épitaxie entre le cuivre et le silicium. Le réseau de cuivre s'épitaxe avec un axe de croissance suivant [001] et s'adapte sur la maille du silicium par une rotation de 45°. Après un recuit à 200°C pendant 30 minutes sur une couche de cuivre de 2 µm, le pic de siliciure formé est identifié comme provenant de la phase Cu₃Si.

Hanbücken et al. sont sans doute parmi les premiers à avoir publié une étude en 1985 sur la caractérisation de l'interface Cu/Si utilisant des substrats Si(001)-(2×1) non hydrogénés [33]. A température ambiante, le cuivre réagit avec le silicium pour former un composé sans structure cristalline apparente d'après les observations au LEED et de composition proche de Cu₃Si d'après l'analyse des spectres Auger. La couche interdiffuse est semble-t-il discontinue et la croissance suit un mode proche du mode couche par couche. La présence du siliciure est détectée par AES jusqu'à environ 10 MC de cuivre déposé. Pour les dépôts à plus haute température le mode de croissance ne correspond pas aux modèles connus, Stranski-Krastanov ou Volmer-Weber. Les îlots de siliciure qui se forment se trouvent alors recouverts d'une fine couche de silicium dont l'épaisseur augmente avec la température de dépôt (5 nm à 500°C).

Kemmann et al. [27] ont également étudié le système Cu/Si(001)-(2×1). A température ambiante, l'analyse Auger ne montre pas de différence notable entre les deux orientations Si(111) et Si(001). A 130°C, la croissance sur Si(001) est tridimensionnelle dès le début du dépôt. Et contrairement à Hanbücken [33], la présence d'une couche superficielle de silicium n'est pas observée.

Hashim et al. [34] ont étudié l'évolution de la microstructure du cuivre au cours du dépôt par pulvérisation par faisceau d'ions de cuivre à température ambiante sur Si(001)-(1×1) hydrogéné. Une analyse par RHEED montre une amélioration de la qualité cristalline du dépôt en fonction de l'épaisseur déposée. Le film de cuivre présente une forte texturation [001] de ± 2° et une très faible fraction de cuivre de texture {111}. L'interface caractérisée par microscopie électronique en transmission est abrupte et il n'y a pas de zone d'interdiffusion apparente. Demczyk et al. [35] en étudiant la croissance de Cu sur Si(001)-(1×1)-H observent une zone d'interdiffusion d'environ 5 à 10 nm par microscopie bien qu'aucune signature de phase intermédiaire ne soit observée par RHEED à ces épaisseurs de dépôt. La distance interplanaire

suivant l'axe de croissance dans la zone d'interdiffusion est d'environ 2 nm et correspondrait aux plans (320) ou (321) de Cu₃Si en accord avec Chang [36]. Le désaccord de maille le long de l'interface Si/Cu-Si est estimé à 2.5 % .

En résumé :

La croissance du cuivre sur silicium a été étudiées sur des substrats soit non hydrogénés, soit hydrogénés (par voie chimique sans recuit, cf. II.3.1 qui suit).

Les études sur Si(001) non hydrogéné et en particulier les analyses par spectrométrie Auger montrent l'existence d'une zone d'interdiffusion étalée sur 2 à 10 nm. Il y a très peu de données sur la nature et la structure du siliciure lorsque sa présence est observée. La phase cristallisée avancée est η -Cu₃Si. Ces études sont surtout axées sur la caractérisation de l'interface et il n'y a pas beaucoup d'informations sur la morphologie et la qualité structurale de la couche de cuivre.

Sur Si(001) hydrogéné, on trouve des conclusions contradictoires sur la présence ou non d'une zone d'interdiffusion. Il semble cependant que l'hydrogénéation de la surface favorise l'épitaxie du cuivre. La phase cristallisée avancée lorsqu'elle est observée est également η -Cu₃Si. Le cuivre croit avec une texture {001} préférentielle.

II.2.2.4 Effet de l'hydrogénéation de la surface Si(001)

Liu et al. ont observés l'effet de la préparation du substrat Si(001) sur la croissance de film de Cu(001) [37]. La croissance sur la surface non hydrogénée Si(001)-(2×1) se fait préférentiellement selon l'axe [111] et suivant la direction [001] sur substrat hydrogéné Si(001)-(1×1)-H (par voie humide sans recuit, cf. II.3.1 qui suit). L'hydrogénéation active la surface limitant fortement l'interdiffusion au cours de la croissance et facilitant ainsi l'épitaxie du film de cuivre métallique.

La présence de terminaisons hydrogène, ainsi que le type de terminaisons hydrogène, monohydre ou dihydre, modifie les propriétés de surface et ainsi les propriétés de croissance. La croissance de l'argent sur Si(001)-(1×1)-H (dihydre) et sur Si(001)-(2×1)-H (monohydre) se fait ainsi suivant des modes différents respectivement suivant un mode Volmer-Weber et Stranski-Krastanov [38]. Les différences de comportement sont liées à une modification des propriétés de diffusion et d'adsorption en surface.

L'étude réalisée par M. Yoshimura et al. [39] sur la croissance du nickel à température ambiante sur Si non hydrogéné et Si hydrogéné montre que l'hydrogénéation de la surface empêche la diffusion du nickel dans le silicium et bloque ainsi la formation d'un siliciure à l'interface Ni/Si. Pour comprendre ces observations, Higai et T. Ohno ont simulé en utilisant les potentiels inter-atomiques l'effet de l'hydrogénéation sur les mécanismes de réaction, i.e. d'adsorption, de diffusion, de pénétration et de siliciuration, d'un atome de nickel avec la surface Si(001) [40]. A partir des calculs de relaxation de l'énergie du système pour différentes configurations possibles, c'est à dire pour différentes positions d'un atome Ni en surface et sous la surface Si, ils ont ainsi déterminé l'énergie totale du système. Les principaux résultats obtenus pour les deux substrats hydrogénés et non hydrogénés sont illustrés à la figure II.7 et rassemblés dans le tableau II.3.

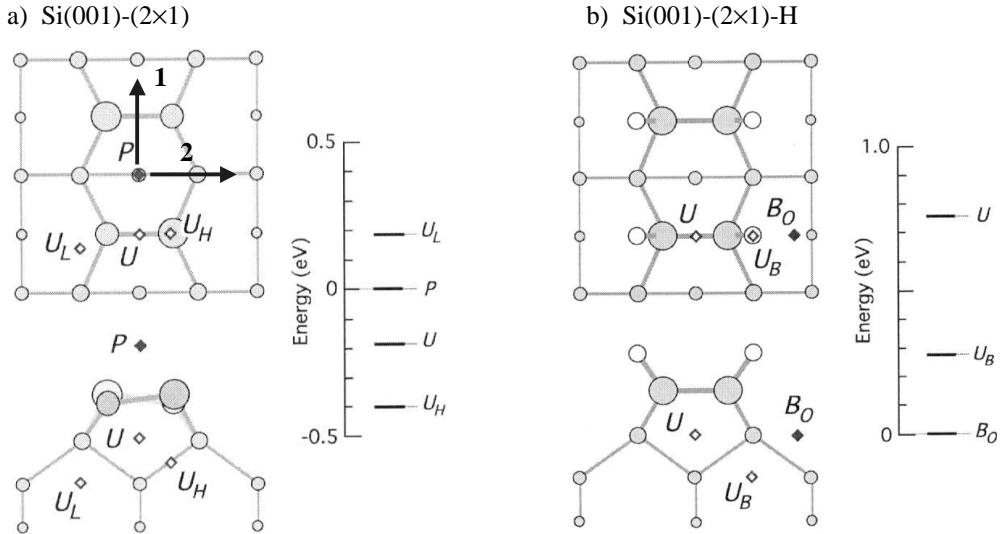


Figure II-7 : Représentation (en coupe et vue de dessus) des sites les plus énergétiquement stables pour un atome Ni près de la surface : Sites U , U_L , U_H dans le silicium et P sur la surface pour $\text{Si}(001)-(2\times 1)$ (a) et sites U , U_B , dans le silicium et B_0 sur la surface pour $\text{Si}(001)-(2\times 1)\text{-H}$ (b). Les énergies du système en fonction de la position de l'atome Ni sont également représentées (le niveau d'énergie nulle correspond à la position de l'atome de nickel sur le site en surface P ou B_0). Les flèches indexées 1 et 2 représentent les directions de diffusion de l'atome Ni parallèlement et perpendiculairement respectivement aux lignes de dimères Si. D'après S. Higai et T. Ohno [40].

	Si(001)-(2x1)	Si(001)-(2x1)-H
Site en surface le plus stable	P	B_0
$E_{a\parallel}$ (eV)	0.32	0.66
$E_{a\perp}$ (eV)	0.86	1.19
Site sous la surface le plus stable	U_H	U_B
E_t	- 0.40	+ 0.28
E_{ap} (eV)	0.71	0.41

Tableau II-3 : Site de surface le plus stable pour un atome Ni et énergies d'activation de la diffusion d'un atome Ni en surface parallèlement ($E_{a\parallel}$) et perpendiculairement ($E_{a\perp}$) aux lignes de dimères Si. Site sous la surface le plus stable pour un atome Ni, énergie totale du système E_t correspondant (la configuration où l'atome Ni est sur le site le plus stable en surface est prise comme référence et correspond à une énergie E_t nulle) et énergie d'activation nécessaire pour faire pénétrer un atome Ni de sa position stable en surface à la position stable sous la surface, pour les surfaces $\text{Si}(001)-(2\times 1)$ et $\text{Si}(001)-(2\times 1)\text{-H}$. D'après S. Higai et T. Ohno [40].

Les résultats obtenus pour la surface non hydrogénée Si et hydrogéné Si-H, montrent que :

- Les sites les plus stables en surface et sous la surface sont différents suivant le substrat,
- La diffusion d'un atome Ni sur la surface se fait préférentiellement parallèlement aux lignes de dimères Si. **L'hydrogénéation de la surface diminue la diffusion en surface,**
- Dans le cas de la surface non hydrogénée, la configuration la plus énergétiquement stable correspond à la position sous la surface de l'atome Ni. Au contraire, pour la surface hydrogéné, le site le plus stable pour l'atome Ni est en surface. **La**

pénétration de Ni et donc l'étape initiale de siliciuration est bloquée par l'hydrogénéation de la surface.

II.3 Elaboration des échantillons par Epitaxie par Jet Moléculaire

II.3.1 Préparation des substrats Si(001)

II.3.1.1 Les différents modes de préparation

La préparation des substrats et notamment l'obtention de surfaces atomiquement plates, bien ordonnées, et ultra propres, est une étape déterminante pour l'épitaxie des couches minces. Les méthodes de préparations très diversifiées peuvent être regroupées en trois catégories :

1) Voie humide avec ou sans recuit :

La première étape consiste en un dégraissage de la surface accompagnée par une ou plusieurs séquences d'oxydation et de désoxydation chimique. Le procédé le plus connu dénommé RCA [41] utilise une solution peroxyde pour l'oxydation et une solution d'acide fluorhydrique (HF) pour la phase de désoxydation. D'autres solutions peuvent être utilisées telle que $H_2SO_4:H_2O_2$ [42] pour l'oxydation, et NH_4F [43] pour la désoxydation. A ce stade la surface est :

- soit hydrogénée ; le substrat peut alors être utilisé tel quel après un recuit basse température pour désorber les résidus carbonés ($T \sim 300^\circ C$),

- soit recouverte d'un oxyde chimique dit de passivation que l'on désorbe ensuite en effectuant un recuit à une température supérieure à $850^\circ C$ sous ultravide [44].

Les surfaces hydrogénées à l'issue d'une immersion dans une solution HF se caractérisent généralement par une rugosité relativement importante, et des résidus d'oxygène et de carbone. La surface non reconstruite présente des terminaisons essentiellement dihydres [45], c'est à dire deux atomes d'hydrogène par atome Si en surface. La pureté de la surface est fortement conditionnée par la pureté des bains chimiques utilisés.

2) Bombardements ioniques et recuits successifs :

Le substrat préalablement dégraissé avec son oxyde natif ou chimique subit des cycles de bombardements ioniques et de recuits à une température autour de $1000^\circ C$ [46]. Les surfaces obtenues sont généralement atomiquement plates et présentent la reconstruction Si(001)-(2x1). Cette technique assez longue se limite généralement aux préparations effectuées en laboratoire.

3) Voie gazeuse : recuit sous environnement d'hydrogène (H_2 , ou silane) :

Une des techniques les plus courantes utilise un plasma d'hydrogène dans un bâti ultravide pour éliminer les impuretés carbonées à une température autour de $500^\circ C$ [47]. La surface

est ensuite désoxydée sous pression d'hydrogène à plus haute température ($>720^{\circ}\text{C}$) dans un bâti ultra-vide. Les surfaces présentent après un retour à la température ambiante une reconstruction (2×1). Cette surface peut être alors hydrogénée par exposition à un plasma d'hydrogène. On obtient alors soit la surface Si(001)-(1×1)-H pour une température d'exposition inférieure à environ 400°C , soit la reconstruction (2×1)-H pour une température supérieure à 400°C . L'hydrogène se désorbe totalement si on chauffe la surface au-delà de 500 à 550°C .

Ces surfaces présentent une rugosité variable suivant les temps d'exposition à l'hydrogène.

II.3.1.2 Préparations des substrats pour cette étude

Les substrats utilisés sont du silicium (001) faiblement dopé p (7-10 $\Omega\text{ cm}$). Différents types de préparation de surface ont été utilisés pour étudier la croissance sur des substrats hydrogénés reconstruits (2×1) ou (1×1) et non hydrogénés.

Les substrats hydrogénés Si(001)-(1×1)-H sont préparés au laboratoire par voie humide comprenant plusieurs étapes. On effectue d'abord un nettoyage par une immersion pendant environ 5 minutes dans des bains de trichloroéthylène, acétone et éthanol pour éliminer les polluants organiques carbonés. Le silicium est ensuite plongé pendant 2 minutes dans de l'acide fluorhydrique dilué à 10 % avec de l'eau désionisée et rincé 5 minutes dans un bain d'eau désionisée courante. Le substrat est ainsi passivé pour quelques minutes à l'air [48].

Les substrats hydrogénés Si(001)-(2×1)-H sont préparés au LETI (CEA Grenoble) par le procédé dit « HF-Last » développé récemment par A. Abbadie et al. [49]. Ce procédé consiste en un nettoyage par voie humide et en une hydrogénéation de la surface par voie gazeuse. Après une préparation par voie humide, la plaque de silicium est transférée dans une chambre sous vide pour une hydrogénéation à chaud sous pression d' H_2 (20 torr) pendant environ 1 minute entre 800°C et 1200°C . Cette procédure permet d'éliminer les polluants résiduels tels C, O, et F et d'obtenir une surface lisse hydrogénée reconstruite (2×1) qui est bien plus stable à l'air (jusqu'à 40 h) [50]. Après réception de la pleine plaque, celle-ci est stockée dans une chambre sous vide au laboratoire à une pression d'environ 10^{-6} Torr. Ces substrats peuvent être utilisés pendant une dizaine de jours. La figure II.8 montre une telle surface après passage à l'air et clivage sans autre préparation. On peut observer les deux types de marches atomiques avec la reconstruction de surface (2×1)-H dans l'insert de la figure.

Dans la mesure du possible, un léger flux d'azote est maintenu sur l'échantillon pendant les opérations à l'air ambiant et notamment les opérations de clivage, fixation mécanique sur le porte échantillon et transfert dans la chambre d'introduction du bâti. Le substrat est alors dégazé sous ultra-vide vide pendant environ 5h avec un maintien en température de 3 heures à 250°C . Cette phase de dégazage permet de désorber les polluants résiduels tels que H_2O et CO pouvant se trouver sur la surface. La température est relativement basse pour ne pas déshydrogénérer la surface. Le substrat est ensuite refroidi et laissé généralement 1 heure pour un retour à la température ambiante.

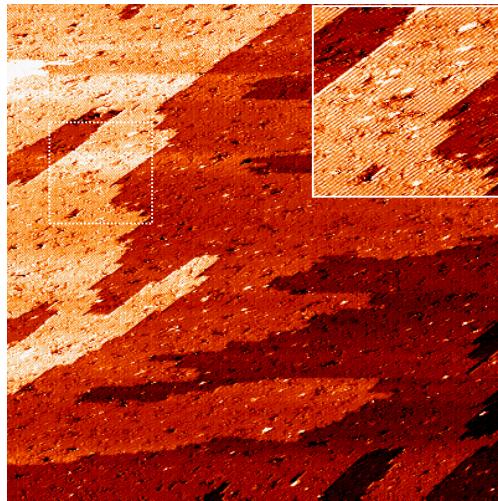


Figure II-8 : Image STM 200 nm×200 nm de la surface d'un substrat Si(001)-(2×1)-H. En insert, image 40 nm×40 nm montrant la reconstruction (2×1) de la surface hydrogénée (on observe les lignes de dimères Si-Si).

Les substrats non hydrogénés Si(001) sont obtenus à partir des mêmes échantillons Si(001) « HF-Last » en réalisant un dégazage à une température plus élevée de 550°C pendant environ 30 minutes. A cette température l'hydrogène se désorbe de la surface.

La propreté et la planéité des substrats Si sont des conditions nécessaires pour obtenir l'épitaxie du cuivre. Une analyse par spectrométrie Auger ainsi que l'observation des clichés RHEED permettent notamment de rendre compte de la qualité des surfaces. Un exemple type de spectres Auger obtenus sur Si(001) HF-Last et sur Si(001) préparé par voie humide est présenté à la figure II.9. Pour les substrats HF-Last, on ne détecte pas ou très peu de pollution à l'oxygène ou au carbone et ceci de façon reproductible. Pour les préparations par voie humide, les résultats sont plus aléatoires et s'il est possible d'obtenir des surfaces propres, il reste très souvent des traces de carbone à l'issue du dégazage.

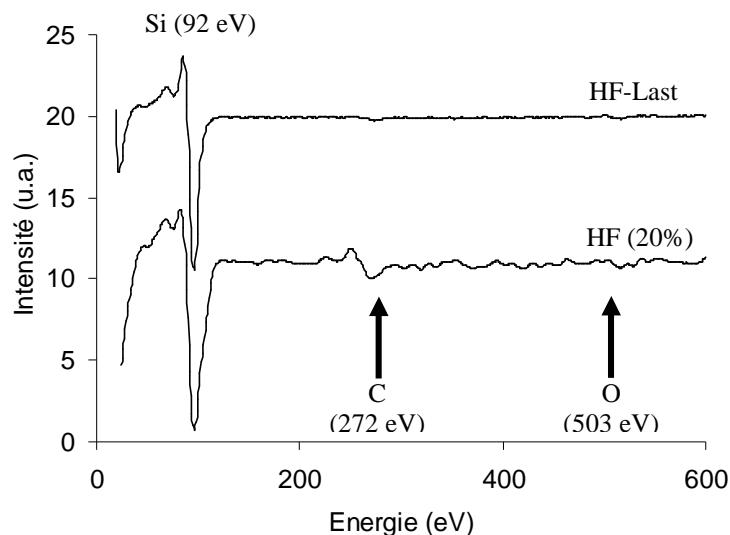


Figure II-9 : Spectres Auger enregistrés sur un substrat préparé par voie chimique (HF 10%) et par le procédé « HF- last » après un dégazage de 3 heures à 250 °C.

II.3.2 Contrôle par RHEED de la croissance du cuivre à température ambiante

Cette partie présente les résultats de caractérisations obtenus à partir de la technique RHEED *in situ* utilisée pour contrôler l'évolution de la morphologie, de la structure des dépôts en cours de croissance.

L'utilisation de différents types de surface Si(001) non hydrogénées (« HF-Last » suivi d'un dégazage à 550°C) et hydrogénées par voie humide (HF dilué) ou par voie gazeuse (« HF-Last ») a pour but de mettre en évidence le rôle important de la préparation de surface et particulièrement de l'hydrogénéation sur l'épitaxie du cuivre.

Les dépôts de cuivre sont réalisés par épitaxie par jets moléculaires à température ambiante d'une part parce que la forte réactivité du cuivre avec le silicium impose une basse température de dépôt et d'autre part pour permettre une comparaison de nos résultats avec ceux des études antérieures reportées dans la littérature. L'influence de la vitesse de dépôt n'est pas abordée dans ce travail et pour cette étude elle est comprise entre 0,1 et 0,5 nm/s. Ce choix semble être un bon compromis pour la croissance du cuivre, c'est à dire : ni trop élevée pour permettre l'établissement de la diffusion des atomes de cuivre en surface et se rapprocher des conditions de croissance selon le mode couche par couche, ni trop basse pour limiter la diffusion du cuivre dans le silicium.

II.3.2.1 Croissance de Cu sur Si(001)-(2×1)

L'épitaxie du cuivre sur Si(001) non hydrogéné résulte le plus souvent en une structure de croissance polycristalline ou en une texture préférentielle de fibre <111> en accord avec C. S. Liu et al.[37]. Aux premiers stades de la croissance, on observe un fond très diffus d'où ressort peu à peu une figure d'anneaux (polycristaux désordonnés) et un diagramme caractéristique d'une croissance avec une texture de fibre {111} (présentant un axe de symétrie d'ordre 3). Un exemple de cliché RHEED sur un dépôt de 40 nm est présenté à la figure II.10.

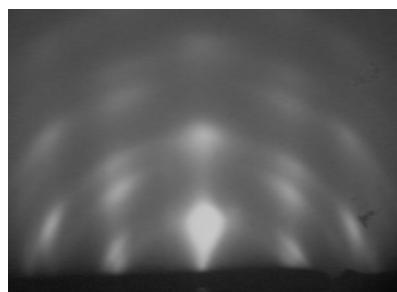


Figure II-10 : Cliché de diffraction RHEED sur un dépôt de 40 nm de cuivre réalisé sur Si(001) non hydrogéné (azimuth Si<110>).

II.3.2.2 Croissance de Cu sur Si(001)- (1×1)-H

L'hydrogénéation de la surface semble jouer un rôle important pour la croissance épitaxiale du cuivre sur Si(001). D'après les études réalisées sur ce système rappelées au chapitre II.2.2, l'hydrogénéation inhibe l'interdiffusion à l'interface Cu-Si, favorisant ainsi l'épitaxie qui suit de la couche de cuivre. L'observation de la croissance par RHEED (fig. II.11) nous montre effectivement un comportement différent de celui observé sur Si(001) non hydrogéné.

Le diagramme RHEED du substrat Si présente de nombreuses lignes de Kikuchi qui sont caractéristiques de la bonne qualité cristalline de la surface. Le début de la croissance du cuivre se caractérise par la disparition du diagramme du silicium laissant un fond diffus. On observe ensuite une tendance à former des anneaux, et une figure de diffraction intermédiaire à celle associée au substrat Si et à la couche Cu(001) pour une épaisseur autour de 2 nm. Pour des épaisseurs plus importantes, le diagramme RHEED s'affine, les anneaux disparaissent et le diagramme caractéristique d'une croissance de Cu(001) apparaît peu à peu. Il faut déposer une couche suffisamment épaisse d'environ 50 nm pour obtenir en surface une structure du cuivre bien cristallisé. Cependant, la morphologie de croissance a ici un caractère tridimensionnel lié à une forte rugosité de la surface. On peut observer suivant l'azimuth <100> du silicium (<110> du cuivre) l'apparition de taches supplémentaires assez intenses qui traduisent la formation de défauts de croissance. Il s'agit d'un maclage important suivant les plans <111> du réseau cfc du cuivre.

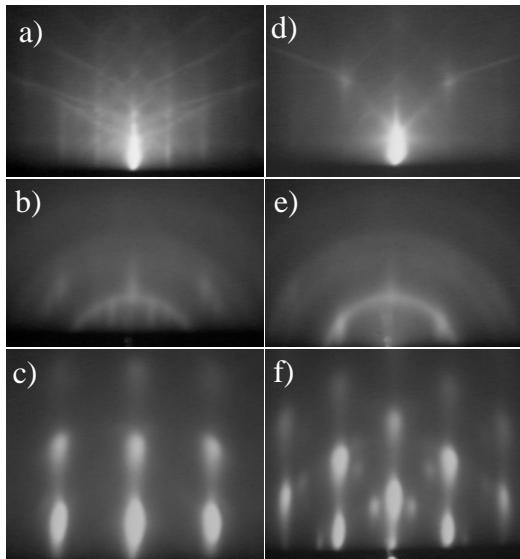


Figure II-11 : Clichés de diffraction RHEED observés au cours de la croissance du cuivre sur Si(001)-(1×1)-H suivant les deux azimuts <110> (a,b,c) et <100> (d,e,f) de Si et pour des épaisseurs 0 nm (a,d), 2 nm (b,e) et 50 nm (c,f).

II.3.2.3 Croissance de Cu sur Si(001)-(2×1)-H

La qualité cristalline de la surface est mise en évidence par la présence de nombreuses lignes de Kikuchi et également par la reconstruction 2×1 visible suivant l'azimuth $\langle 110 \rangle_{\text{Si}}$ (fig. II.12.a). Dès les premières couches de cuivre déposées, le RHEED suivant Si $\langle 110 \rangle$ montre une superposition de trois diagrammes RHEED pour une épaisseur comprise entre 0 et 2 nm.

Suivant l'azimuth $\langle 100 \rangle$ de Si (voir fig. II.12.b), le diagramme RHEED pour des épaisseurs inférieures à 2 nm montre un réseau de taches intenses compatible avec un arrangement cubique. Pour des épaisseurs plus importantes on observe bien le diagramme caractéristique du cuivre avec des taches moins intenses associées à la formation de macles.

La croissance est cette fois plus complexe. Il est remarquable sur ce type de substrat d'une part d'observer pour la première fois la signature d'une phase intermédiaire épitaxiée à l'interface Cu/Si et d'autre part de constater une qualité de la croissance cristalline bien meilleure que celle observée sur des substrat Si(001)-(1×1)-H préparés par voie humide. En effet, on n'observe pas d'anneau au début de la croissance et pour une épaisseur équivalente de 40 nm le diagramme RHEED du cuivre sur Si(001)-(2×1)-H montre des taches plus étirées (tiges) que sur le substrat Si(001)-(1×1)-H (HF10%). La rugosité, la densité de marches sont dans ce cas plus faibles.

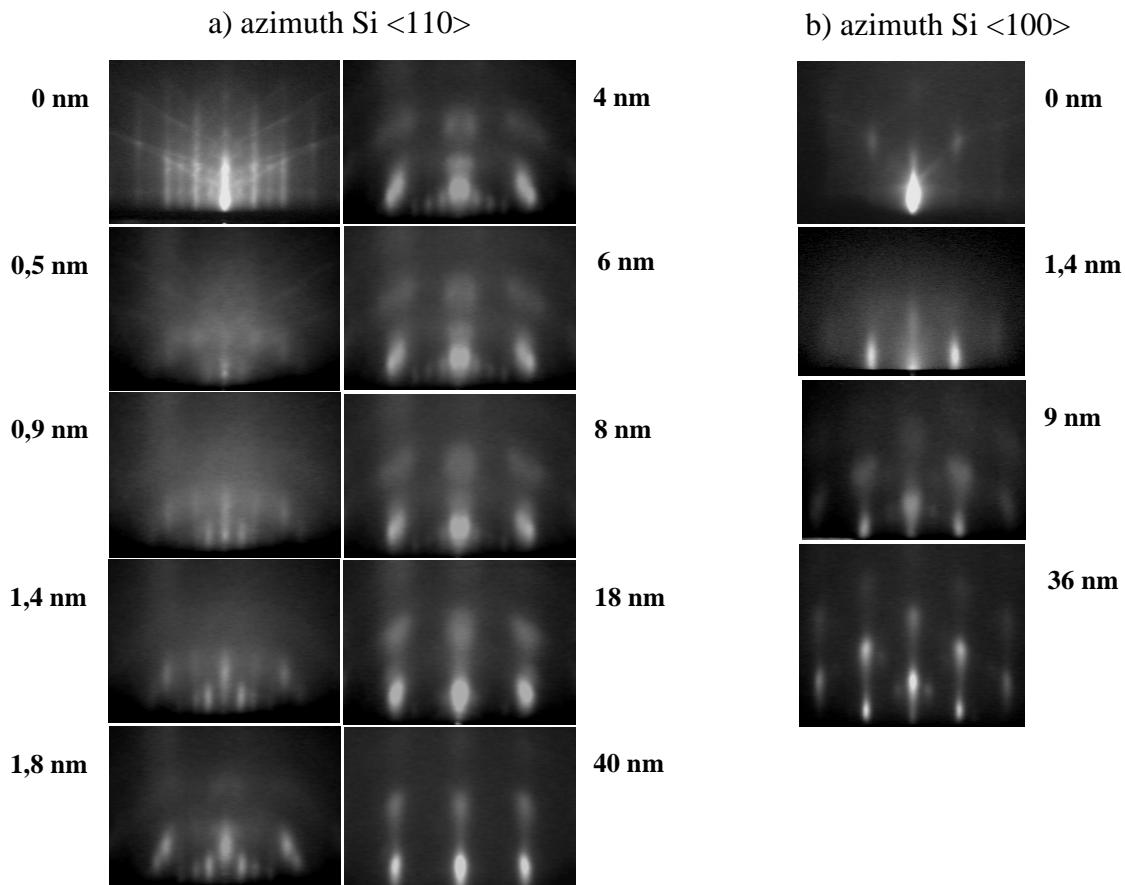


Figure II-12 : Evolution du diagramme RHEED au cours de la croissance du cuivre sur Si(001)-(2×1)-H (HF Last) suivant les deux azimuths de Si $\langle 110 \rangle$ (a) et $\langle 100 \rangle$ (b) et en fonction de l'épaisseur de cuivre.

II.3.2.4 Indexation des diagrammes RHEED observés sur Si(001)-(2×1)-H : mise en évidence de la formation d'un siliciure épitaxié.

Dans le cas où l'interface est parfaite sans interdiffusion, c'est à dire sans formation de siliciure, le désaccord de maille attendu à l'interface est alors de 6 % suivant la direction $\langle 110 \rangle_{\text{Si}}$. La figure II.13 montre la relation d'épitaxie correspondante. Le réseau cristallin cfc du cuivre s'aligne sur la structure diamant du silicium dans le plan de croissance par une rotation de 45°.

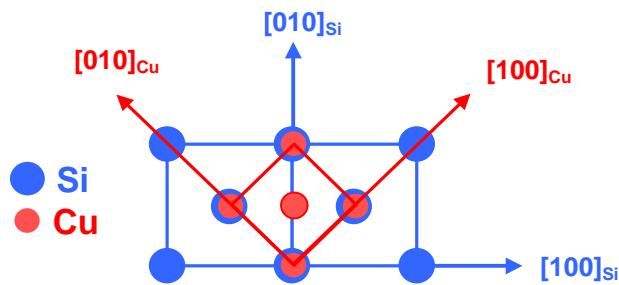


Figure II-13 : Relation d'épitaxie dans le plan de croissance entre Cu et Si : Cu(001)[100] // Si(001)[110] avec un misfit de ~ 6%.

On retrouve effectivement ces relations d'épitaxie si on regarde les diagrammes RHEED pour le substrat Si(001) et une couche épaisse de cuivre. Cependant une phase intermédiaire épitaxiée se forme au début du dépôt. La structure du siliciure associé est compatible avec une structure cubique. En se référant au tableau II.1 de la page 23 et à partir de critères purement géométriques, la phase β semble la plus favorable pour une épitaxie sur Si(001).

Nous allons dans un premier temps identifier et indexer les différentes taches observées à partir des diagrammes RHEED enregistrés pour 1,4 nm de cuivre déposé. Les figures II.14 et II.15 montrent, pour les deux azymuths $\langle 110 \rangle_{\text{Si}}$ et $\langle 100 \rangle_{\text{Si}}$ respectivement, les diagrammes RHEED enregistrés avec en superposition les diagrammes RHEED théoriques des structures diamant du silicium, cubique faces centrées du cuivre et cubique centré du siliciure β (notée par la suite β Cu-Si).

Les taches associés au cuivre, au silicium et au siliciure ne sont pas toujours différenciés sur les diagrammes expérimentaux et nous n'observons qu'un nombre limité de taches hkl pour identifier de façon certaine la structure de ce siliciure.

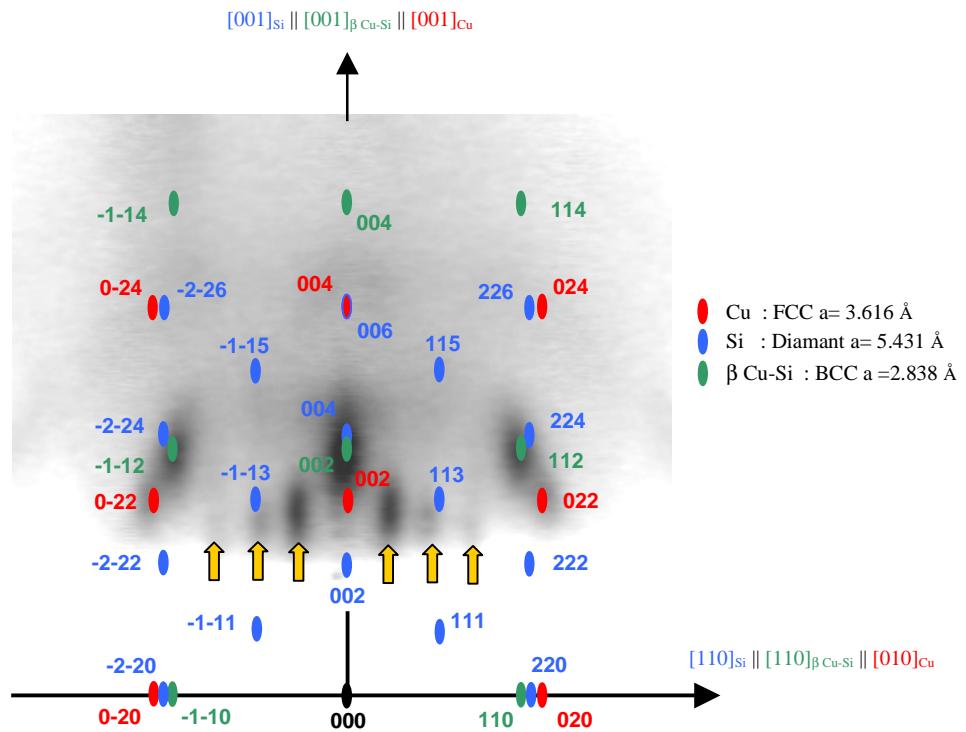


Figure II-14 : Diagramme RHEED expérimental obtenu pour une épaisseur de cuivre de 1,4 nm suivant l'azimuth Si $<110>$ avec en superposition les diagrammes RHEED théoriques de Cu, Si et β Cu-Si. Les taches satellites repérées par des flèches correspondent à des taches de macles suivant les plans $\{112\}$ et à des taches de diffraction multiple.

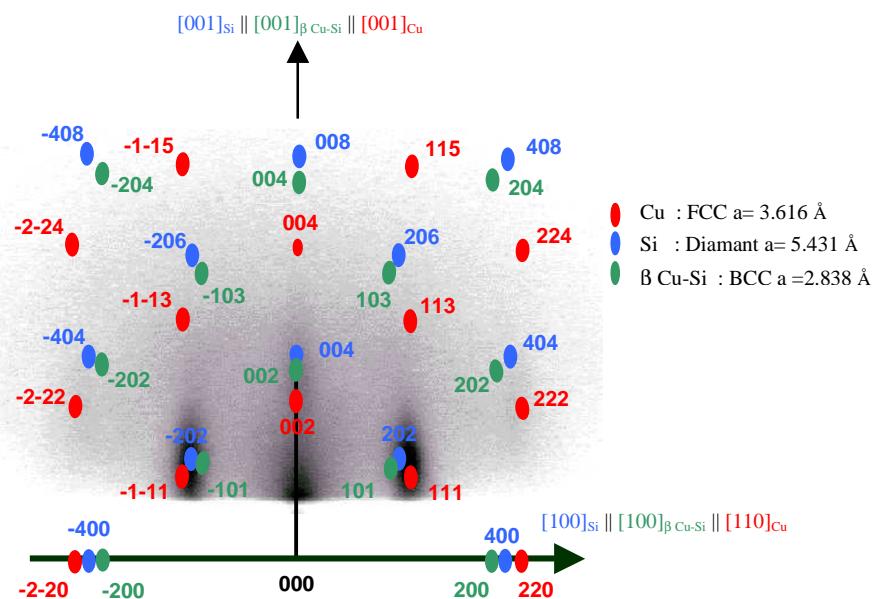


Figure II-15 : Diagramme RHEED expérimental obtenu pour une épaisseur de cuivre de 1,4 nm suivant l'azimuth $<100>_{\text{Si}}$ avec en superposition les diagrammes RHEED théoriques de Cu, Si et β Cu-Si.

A la figure II.14, dans l'hypothèse où l'on a effectivement la phase cubique centrée β , les taches satellites (indexées par des flèches) de part et d'autres de la tache centrale semblent correspondre à des taches de macles suivant les plans $\{112\}$ du siliciure et à de la diffraction multiple comme illustré sur la figure II.16.

La présence de nombreuses fautes d'empilement ou de macles n'est pas surprenante si on se réfère aux observations faites par Solberg sur la structure des phases de siliciure $\eta\text{-Cu}_3\text{Si}$ [16]. Ces taches qui disparaissent au-delà de 5 nm sont donc bien reliées à la présence d'un siliciure à l'interface.

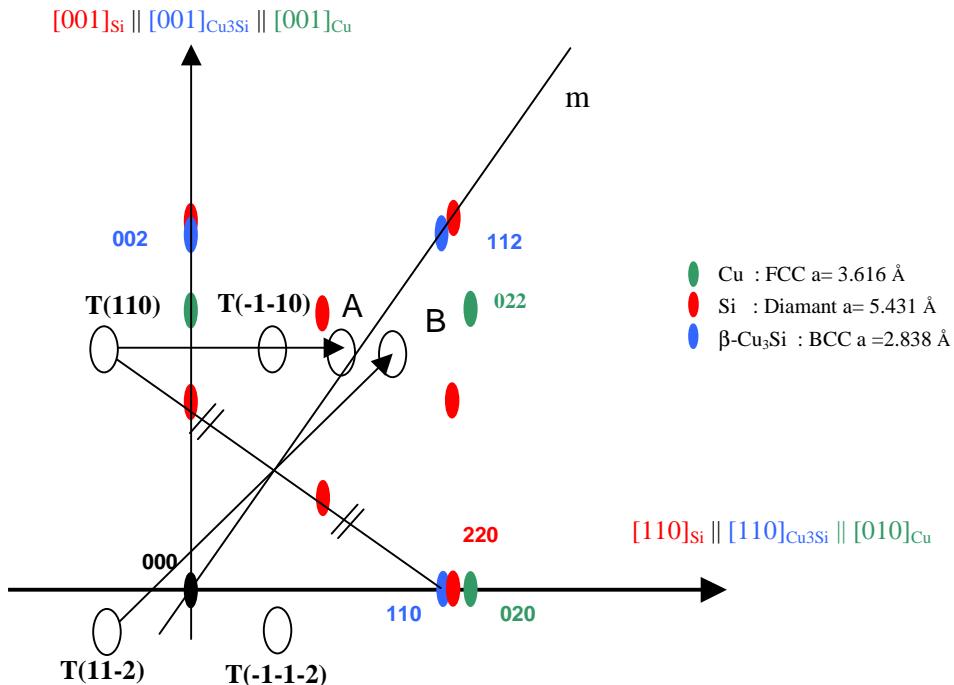


Figure II-16 : Indexation possible des taches satellites observées sur les clichés RHEED pour un dépôt de 1,4 nm. La droite m est un plan miroir induit par la présence de macles orientées suivant les plans $\{112\}$ dans la couche de siliciure. Les taches indexées $T(110)$, $T(-1-10)$, $T(112)$ et $T(-1-12)$ sont les taches symétriques (ou équivalentes) des taches (110) , $(-1-10)$, $(11-2)$ et $(-1-1-2)$ par rapport aux plans de maclage. Les taches A et B sont des taches de diffraction multiple : A est issu de la diffraction du faisceau source $T(110)$ provenant de la couche de siliciure et qui diffracte sur les plans (110) du siliciure ; B correspond à une diffraction du faisceau source $T(11-2)$ sur les plans (022) du cuivre.

Pour des dépôts d'épaisseur supérieure à 2 nm, le réseau de tache du cuivre est de plus en plus intense et celui du siliciure disparaît. On observe des doubles de taches autour des positions attendues des taches du réseau de cuivre comme le montre la figure II.17.a.

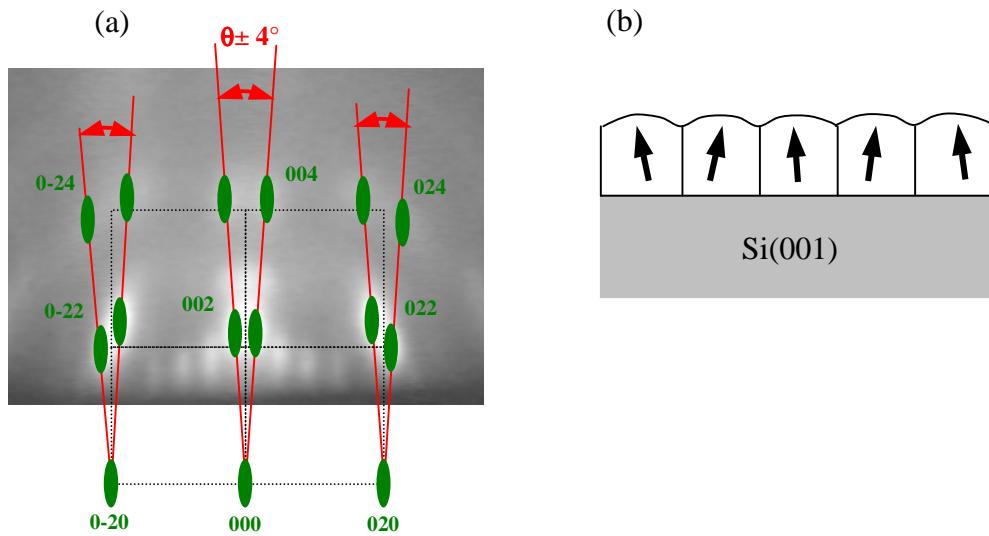


Figure II-17 : (a) Diagramme RHEED observé sur un dépôt de 3,5 nm de cuivre (azimuth Si<110>) et (b) Schéma d'un dépôt de cuivre présentant une texture de grains colonnaires faiblement désorientés par rapport à l'axe de croissance [001] ; les flèches représentent la direction [001] dans chacun des grains.

Ce dédoublement observé suivant les deux azimuts (voir également figure II.12-b) est lié à une texture de fibres de la couche de cuivre. Celle-ci se présente sous la forme de grains colonnaires faiblement désorientés de quelques degrés par rapport à l'axe de croissance [001] (voir illustration à la figure II.17.b).

Comme le montre la figure II.18, cette désorientation diminue lorsque l'épaisseur du dépôt augmente. La valeur de l'angle est estimée à partir des diagrammes RHEED présentés à la figure II.12. Cet angle qui est d'environ de ± 4 degrés au début de la croissance diminue ensuite et s'annule pour une épaisseur de 30 nm. La disparition des doublets et l'étirement progressif des taches du cuivre traduisent une amélioration de la qualité cristalline de la surface et une diminution de la rugosité.

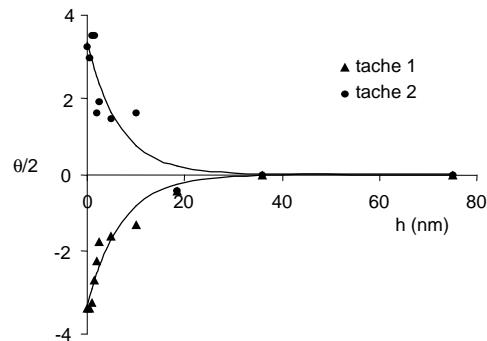


Figure II-18 : Evolution de l'angle de texturation θ en fonction de l'épaisseur h de cuivre déposé.

II.3.3 Conclusion

L'importance de l'étape de préparation de surface est mise en évidence à partir de l'observation des diagrammes RHEED en cours de croissance sur trois types de substrats Si(001) : l'un non hydrogéné, les deux autres hydrogénés soit par voie humide, soit par voie gazeuse. On constate alors des différences notables de qualité de croissance.

La croissance du cuivre sur les substrats non hydrogénés conduit à une texture de fibre préférentielle {111}. Si il y a interdiffusion à l'interface, la caractérisation par RHEED ne la met pas en évidence.

Pour la première fois la signature d'un siliciure épitaxié est observée sur les substrats hydrogénés. En effet, les clichés de diffraction RHEED observés sur les 2 types de substrats hydrogénés révèlent la formation d'un siliciure et une croissance préférentielle [001] du cuivre. **La formation d'un siliciure de cuivre contrôlée par l'hydrogénéation de la surface semble être alors une étape primordiale pour la croissance épitaxiale du cuivre.**

Les dépôts de meilleure qualité cristalline sont obtenus sur les substrats Si préparés par le procédé « HF-Last ». La complexité des diagrammes RHEED observés ne permet pas de conclure sur la structure du siliciure formé. Cependant ils sont compatibles avec une symétrie cubique et en particulier avec la structure du siliciure cubique centré β Cu-Si (% Cu >82.8). Il semble difficile d'après ces observations d'associer la croissance du cuivre sur Si(001) à un des modèles connus de croissance. Le début de croissance se caractérise par la formation d'une couche de siliciure de quelques nm d'épaisseur, puis par une croissance tridimensionnelle de cristallites de cuivre épitaxiés faiblement désorientés. Le cuivre croît alors avec une forte texture de fibres {001}. En augmentant l'épaisseur, cette désorientation diminue. On retrouve une bonne qualité cristalline de la surface pour une épaisseur supérieure à 30 nm (l'angle de texture en surface devient alors quasiment nul).

La phase siliciure β Cu-Si stable à haute température à l'équilibre thermodynamique n'a encore jamais été reportée. En effet, les études sur Si(001) et Si(111) reportent la formation à l'interface de la phase η -Cu₃Si stable à température ambiante Cependant la structure de cette phase n'a jamais été révélée par RHEED, ni identifiée avec certitude par d'autres techniques de caractérisation structurale.

La qualité des surfaces hydrogénées par voie humide ou par le procédé « HF-Last » étant très différentes il est difficile de dissocier l'effet du type d'hydrogénéation (monohydre ou dihydre respectivement) de celui de la contamination ou de la rugosité de surface. Les surfaces monohydre (« HF-Last ») beaucoup plus stables sont passivées contre l'oxydation à l'air ambiant pour environ 40 heures contre quelques minutes pour les surfaces dihydres. Les substrats hydrogénés par voie humide montrent une contamination résiduelle en surface (présence de résidus carbonés et d'oxyde en surface) probablement aussi à l'origine du caractère polycristallin observé en début de croissance. Il faut déposer alors une couche suffisamment épaisse pour enterrer les défauts de début de croissance soit environ 60 nm pour obtenir une structure bien ordonnée en surface.

D'après nos observations, l'hydrogénéation en limitant probablement l'interdiffusion permet la formation contrôlée d'un siliciure épitaxié et ainsi l'épitaxie du cuivre. Aussi, nous

allons dans la partie qui suit caractériser cette interface pour mieux comprendre les mécanismes de croissance, la structure et le rôle de ce siliciure dans l'épitaxie du cuivre.

II.4 Caractérisation de l'interface Cu/Si(001)

Cette partie est consacrée à la caractérisation structurale et morphologique de l'interface Cu-Si pour des dépôts de cuivre sur Si(001) hydrogéné. Les substrats hydrogénés par le procédé « HF-Last » étant particulièrement adaptés pour l'épitaxie (bonne planéité, très faible contamination, stabilité à l'ambiante), nous avons choisi d'utiliser ces substrats pour la suite de cette étude. Afin de mieux comprendre le rôle du silicium dans l'épitaxie et la morphologie de croissance du cuivre, nous avons effectué un ensemble de caractérisations de l'interface Cu/Si :

- Caractérisation de l'interdiffusion par spectrométrie d'électrons Auger : nous présentons une étude originale de l'effet de l'hydrogénéation des surfaces Si(001) en utilisant des échantillons présentant un gradient d'épaisseur de cuivre.
- Une caractérisation structurale fine de l'interface par microscopie électronique en transmission (TEM) et par diffraction de rayons X en incidence rasante (GIXRD). Cette dernière technique couplée à un bâti d'épitaxie nous permet notamment d'étudier l'évolution structurale de cette interface aux premiers stades du dépôt.

II.4.1 Caractérisation de l'interface Cu/Si par Spectrométrie d'Electrons Auger

A partir d'un grand nombre de spectres enregistrés le long d'échantillons dits « coins » présentant un gradient constant d'épaisseur de cuivre, nous allons reconstituer le spectre d'émission de la phase siliciure et les profils de concentrations dans un dépôt de cuivre d'environ 5 nm. Nous renvoyons le lecteur vers l'annexe qui se trouve à la fin de ce document pour une présentation de la technique AES, et pour le détail de la procédure de traitement des données utilisée (décomposition en composantes principales des spectres).

Les échantillons « coins » ont été élaborés pour cette étude sur deux types de substrat (voir le chapitre II.3.1.2 page 33 sur les préparations de surface) :

- Si(001)-(2×1)-H hydrogéné par le procédé « HF-Last »
- Si(001)-(2×1) non hydrogéné obtenu à parti d'un substrat hydrogéné « HF-Last » recuit sous vide à une température d'environ 550°C pour désorber l'hydrogène.

La géométrie de ces échantillons est illustrée à la figure II.19. L'épaisseur de cuivre varie linéairement de 0 à environ 5 nm sur une longueur d'environ 15 mm. Ces coins d'épaisseur sont réalisés en translatant à vitesse constante un masque devant l'échantillon au cours du dépôt. Sur chacun des échantillons, nous avons laissé une zone vierge du substrat et déposé à l'autre extrémité du coin une couche épaisse de cuivre. Ces deux zones servent de zones étalons pour l'enregistrement des spectres de références associés au silicium pur et au cuivre pur. Pour ces mesures Auger, l'énergie des électrons incidents est de 3 keV et l'intensité des électrons Auger émis par les atomes de Cu et Si est recueillie dans un analyseur CMA (Cylinder Miror Analyser).

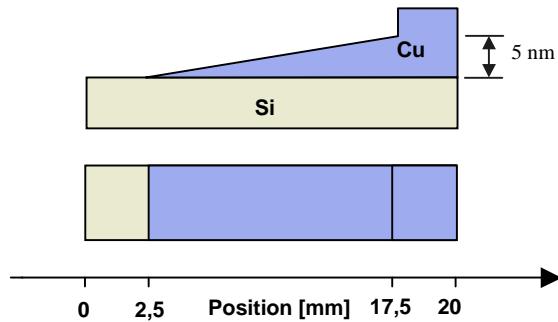


Figure II-19 : Schéma d'un échantillon coin de Cu sur un substrat de Si pour la caractérisation Auger (vue en coupe et vue de dessus).

Les dépôts de cuivre pour les deux échantillons coins ont été effectués à une vitesse constante de 0,1 nm/s pour ne pas tenir compte des effets cinétiques dans l'interprétation de nos résultats.

II.4.1.1 Spectrométrie Auger sur un échantillon coin Cu/Si(001)-H (hydrogéné)

Si comme le révèlent les observations RHEED un siliciure se forme aux premiers stades de la croissance du cuivre, nous devrions observer sa signature dans les spectres Auger pour de faibles épaisseurs.

Au cours de l'acquisition des spectres sur le coin d'épaisseur une légère dérive en énergie peut apparaître (liée notamment à un problème d'écoulement des charges électriques). Pour remédier à cela chaque spectre est recentré par rapport à un pic de référence (exemple pic à 60 eV du cuivre). L'ensemble des spectres enregistrés est mis sous la forme d'une matrice d'intensités de dimensions (p spectres \times n canaux d'énergie). Cette matrice D utilisée pour la décomposition en composantes principales (cf. annexe), ainsi que les spectres enregistrés des références Cu et Si sont illustrés ci dessous à la figure II.20.

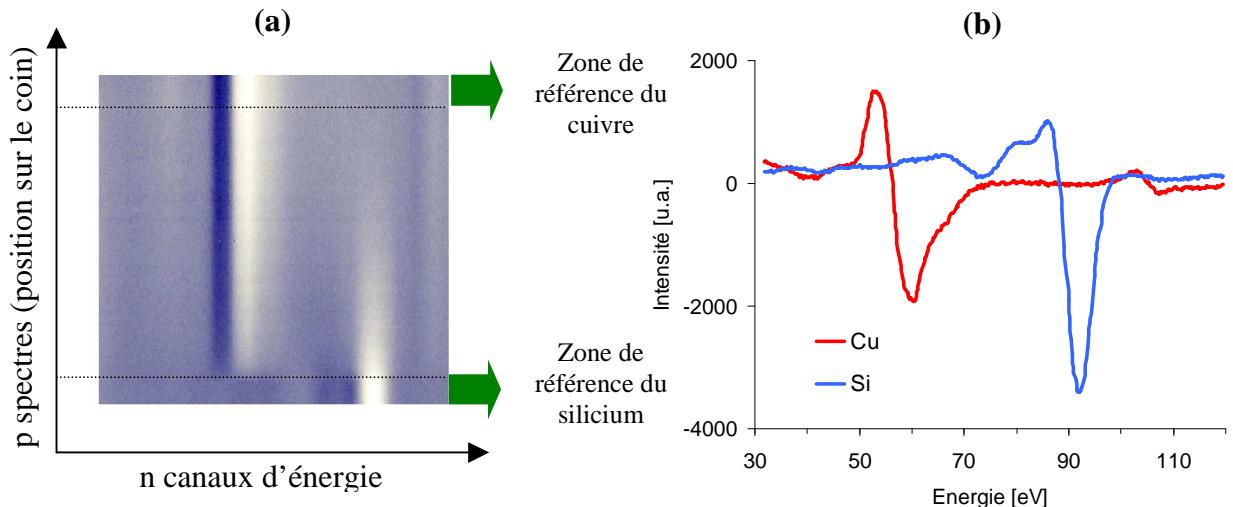


Figure II-20 : Ensemble des spectres (a) enregistrés le long du coin d'épaisseur et formant la matrice de données D (intensités pour une épaisseur et une énergie données): Le contraste de l'image correspond à un contraste d'intensité. Les spectres mesurés sur les zones de silicium nu et de cuivre épais sont moyennés pour servir de spectres de références de Cu et Si (b).

Si on essaie de reconstruire l'ensemble des spectres à partir d'une combinaison linéaire des spectres de références du cuivre et du silicium, on s'aperçoit que l'ajustement n'est pas parfait. Le spectre obtenu sur le coin d'épaisseur pour 1,5 nm de cuivre déposé montre un élargissement du pic Si à 92 eV.

La présence d'un siliciure (un environnement riche en cuivre autour des atomes de silicium) entraîne en effet un dédoublement caractéristique du pic à 92 eV [26, 51] mis en évidence pour une épaisseur de cuivre de 1,5 nm et pour une acquisition avec une meilleure résolution (figure II.21).

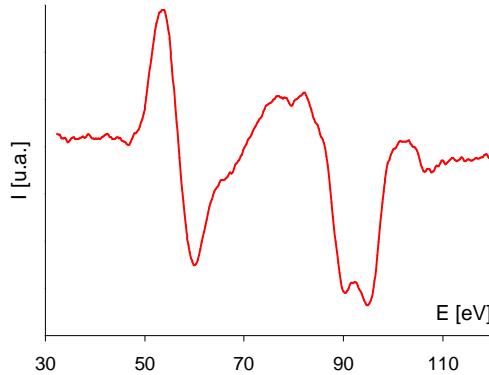


Figure II-21 : Spectre Auger obtenu sur Cu (1,5nm)/Si(001).

On utilise alors la décomposition en composante principale (décrise en annexe) pour définir la troisième composante inconnue qui est le spectre de référence associé au siliciure de cuivre à l'interface.

Les valeurs propres de la matrice des covariances $[Z] = [D]^t[D]$ classées par ordre décroissant (en valeurs absolues) sont :

$$\{ \lambda_1 = 7.47 \cdot 10^9, \lambda_2 = 4.26 \cdot 10^9, \lambda_3 = 6.74 \cdot 10^7, \lambda_4 = 4.89 \cdot 10^6, \lambda_5 = 3.42 \cdot 10^6, \lambda_6 = 2.57 \cdot 10^6, \dots \}$$

On ne garde alors que les trois plus grandes valeurs propres $\{\lambda'_1, \lambda'_2, \lambda'_3\}$. Les autres valeurs propres sont associées au bruit expérimental. Les trois vecteurs propres (Q'_1, Q'_2, Q'_3) correspondant ainsi que les spectres (R'_1, R'_2, R'_3) sont illustrés ci-dessous à la figure II.22.

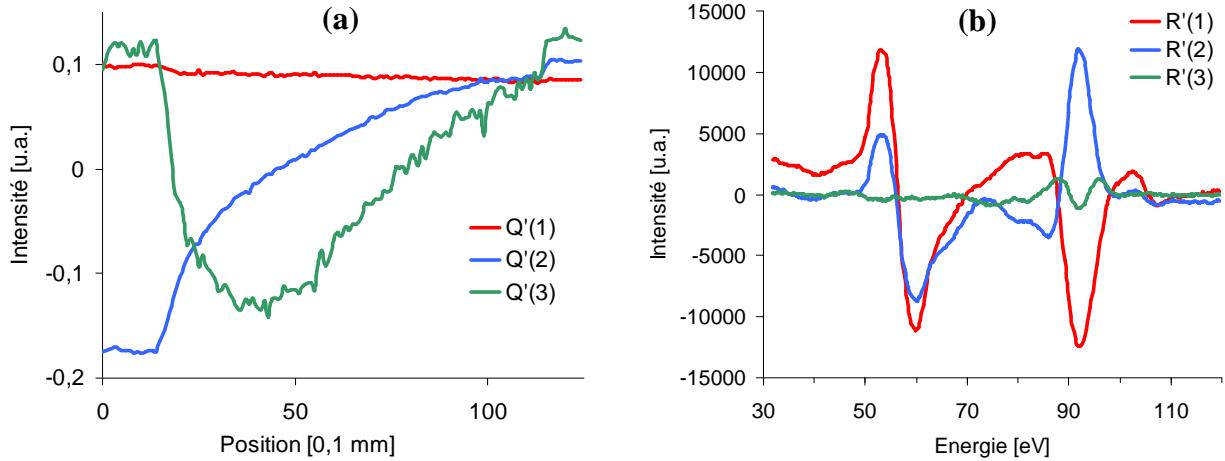


Figure II-22 : a) Vecteurs propres Q'_1, Q'_2, Q'_3 et b) vecteurs R'_1, R'_2, R'_3 obtenus à partir de la décomposition en composantes principales de la matrice $[Z]$.

La dernière étape consiste à effectuer un changement de base de $[Q]$ vers $[R]$ la base des spectres physiques. La matrice R est formée des spectres de référence du cuivre, et du silicium enregistrés sur les zones en bordure du coin d'épaisseur et d'un troisième spectre que l'on recherche et qui est associé au silicium d'interface. La matrice de passage $[T]$ comporte alors trois inconnues. En appliquant la condition que la somme des intensités normalisées associées à chaque constituant doit être égale à 1 et en appliquant cette condition sur chaque spectre expérimental, il est possible par itérations de définir la forme du spectre R_3 recherché et les intensités normalisées I^n_1, I^n_2 et I^n_3 associées aux spectres R_1, R_2, R_3 . En pratique, on exprime R_3 comme une combinaison linéaire des trois vecteurs R'_1, R'_2, R'_3 , c'est à dire tels que,

$$R_3 = \sum_{i=1}^3 a_i R'_i$$

et on ajuste les coefficients pondérateurs a_i (les 3 inconnues) en respectant les conditions suivantes :

$$[D] = [R] \cdot [I^n]$$

soit pour chaque spectre D_i de la matrice de donnée,

$$D_i = \sum_{j=1, \forall j}^3 R_i \cdot I_{i,j}^n \quad \text{tel que} \quad \sum_{j=1, \forall j}^3 I_{i,j}^n = 1 \quad \text{et} \quad 0 \leq I_{i,j}^n \leq 1$$

Le processus itératif converge et les solutions obtenues sont illustrées à la figure II.23 où les intensités normalisées sont représentées en fonction de l'épaisseur de cuivre déposé. Le siliciure non identifié est noté Cu-Si.

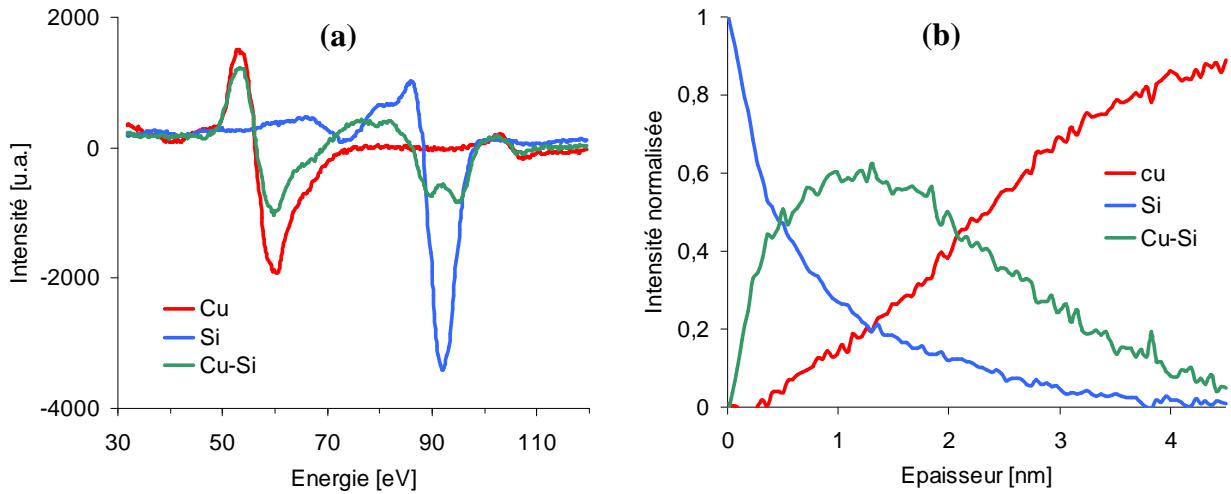


Figure II-23 : a) spectres de références de Cu (R_1), Si (R_2), Cu-Si (R_3) et b) intensités normalisées associées aux constituants Cu (I_1^n), Si (I_2^n), Cu-Si (I_3^n).

Connaissant maintenant les profils d'intensité en fonction de l'épaisseur de cuivre déposé, on peut calculer les concentrations effectives de chaque composant Cu, Si et Cu-Si dans une couche d'épaisseur donnée.

Pour le calcul des concentrations, on fait les hypothèses suivantes :

- La croissance se fait couche par couche (rugosité négligeable).
- On suppose que la position de l'interface Si/dépôt ne varie pas.
- Les paramètres correctifs de rétrodiffusion ($\gamma = 1+r$) et d'atténuation (longueurs d'échappement λ) sont des constantes quelle que soit la matrice (Cu, Si, Cu-Si) et l'énergie considérée (60 eV ou 92 eV). Le tableau ci-dessous présente les différentes valeurs de λ_X^M et γ_X^M en fonction de l'énergie de l'élément X source de l'émission Auger et de la matrice M considérée [52]. Les coefficients calculés pour la phase Cu-Si sont calculés à partir des coefficients pour Cu et Si pondérés par leur concentration dans le siliciure (%Cu ~80).

Termes de correction	Matrice M		
	Si	Cu	Cu-Si
λ_{Cu}^M [60 eV] (nm)		0.395	0.387
λ_{Si}^M [92 eV] (nm)	4.31	0.443	0.440
γ_{Cu}^M [Ep=3 keV, $E_{\text{MVV}}=60$ eV]	1.56	1.88	1.82
γ_{Cu}^M [Ep=3 keV, $E_{\text{LMM}}=920$ eV]	1.30	1.48	1.44
γ_{Si}^M [Ep=3 keV, $E_{\text{LVV}}=92$ eV]	1.54	1.85	1.79

Tableau II-4 : Longueur d'échappement λ et coefficients de rétrodiffusion γ des électrons Auger en fonction de leur énergie et de la matrice M d'absorption

On prendra alors la longueur d'échappement moyenne $\lambda = 0,42$ nm et les termes de rétrodiffusions seront négligés (car considérés identiques quelles que soient l'énergie et la matrice).

Soit I_{Si} (I_{Cu} , I_{Cu-Si}) l'intensité normalisée associée au composant Si (Cu et Cu-Si), le profil de concentration de Si (Cu et Cu-Si) suivant z est calculé à partir des relations suivantes illustrées à la figure II.24.

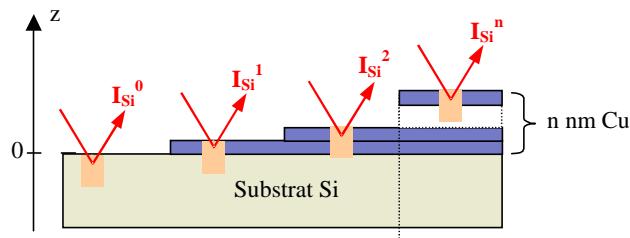


Figure II-24 : Illustration des signaux Auger émis par un échantillon comportant n nm de cuivre déposé.

On définit,

- A, le coefficient d'absorption (d'atténuation) du signal auger à travers 1 nm de matière.

$$A = \exp\left(-\frac{z}{\lambda_e}\right)$$

- i_1 , l'intensité normalisée du signal émis par une couche de 1 nm en surface ($x = Si, Cu$ ou $Cu-Si$)

$$i_1 = \frac{I_1^e(x)}{I^\infty(x)} = \frac{\int_0^1 \exp\left(-\frac{z}{\lambda_e}\right) dz}{\int_0^\infty \exp\left(-\frac{z}{\lambda_e}\right) dz} = (1 - A)$$

où z est la distance à l'interface en nanomètre ($z=0$ correspond à la surface du substrat avant dépôt), I_1^e est l'intensité non normalisée (émise) par une couche de 1 nm en surface, et I^∞ est l'intensité du signal Auger émise par un échantillon massif (semi-infini).

On utilise la relation suivante pour exprimer la concentration $[X]_z$ en constituant X dans le plan du film en fonction de z :

$$[X]_z \cdot i_1 = (I_{z+1}^x - I_z^x) A$$

$$\text{soit, } [X]_z = \frac{(I_{z+1}^x - I_z^x) A}{(1 - A)}$$

La figure II.25 montre les profils de concentrations de Si, Cu et Cu-Si obtenus pour un dépôt de 4,5 nm de cuivre.

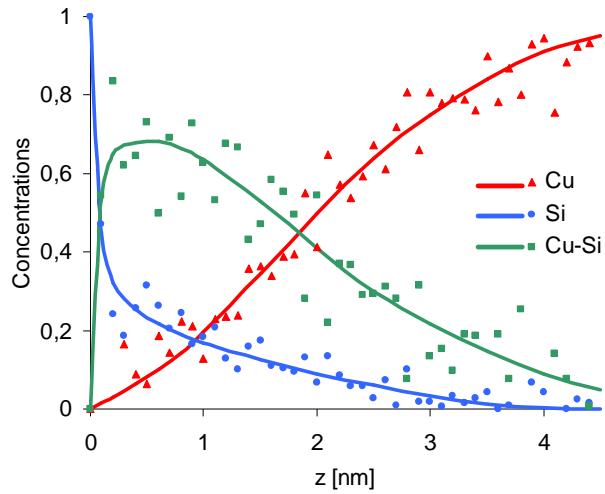


Figure II-25 : Profils de concentration de Si, Cu et Cu-Si pour un dépôt de 4,5 nm de cuivre sur Si(001)-H. la position $z=0$ correspond à la surface du silicium.

II.4.1.2 Spectrométrie Auger sur un échantillon coin Cu/Si(001) non hydrogéné

De même que pour le coin d'épaisseur réalisé sur Si(001)-H, on applique la méthode de décomposition en composantes principales. Les résultats de ce traitement ainsi que les profils de concentrations obtenus pour un dépôt d'environ 7 nm de cuivre sont rassemblés à la figure II.26 ci-dessous.

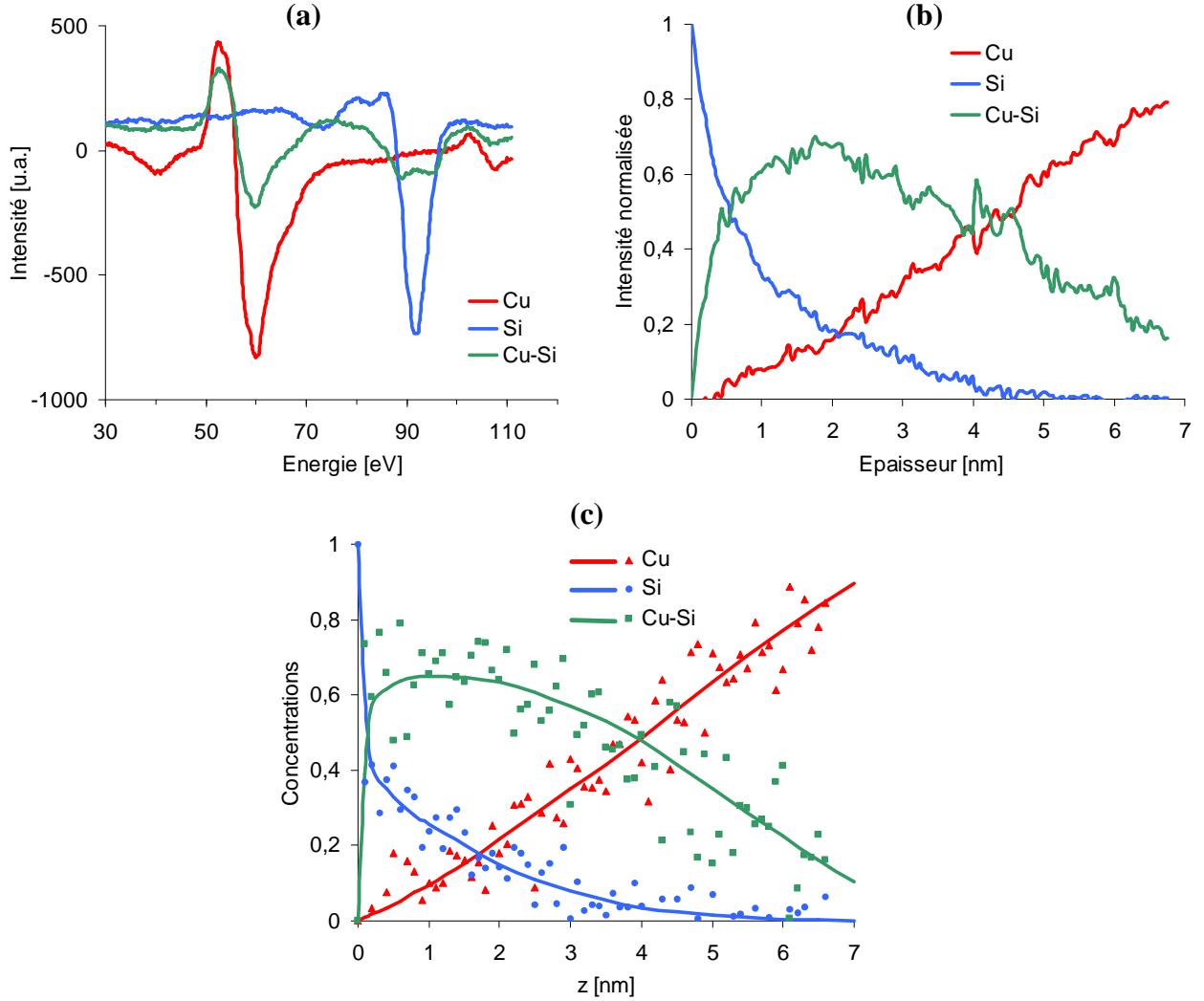


Figure II-26 : a) spectres de références de Cu (R_1), Si (R_2), Cu-Si (R_3), b) intensités normalisées associées aux constituants Cu (I^n_1), Si (I^n_2), Cu-Si (I^n_3) et c) profils de concentration de Si, Cu et Cu-Si pour un dépôt de 6,7 nm de cuivre sur Si(001) non hydrogéné. la position $z=0$ correspond à la surface du silicium.

II.4.1.3 Comparaison Si(001)-H et Si(001) non hydrogéné

Les résultats de la décomposition en composantes principales obtenus pour les deux types de substrats, hydrogénés et non hydrogénés, montrent qu'il est nécessaire dans les deux cas de prendre en compte une troisième composante autre que les spectres de références Cu et Si pour reproduire les spectres expérimentaux. Cette troisième composante est liée à la réaction d'interface et donc à la formation d'une couche d'interdiffusion aux premiers stades de la croissance. Le spectre Auger associé à ce siliciure est similaire à ceux reportés dans la littérature sur la caractérisation de l'interface dans le cas de couches minces de cuivre déposées sur silicium [53] et semblable aux spectres obtenus sur des couches épaisses de Cu_3Si [54]. Le dédoublement caractéristique du pic de silicium (90 eV et 92 eV) est bien la signature d'une siliciuration de

l'interface. S'il est difficile de déterminer la composition exacte du siliciure, d'après les travaux d'Hiraki le taux de cuivre doit être supérieur à 70 % [51].

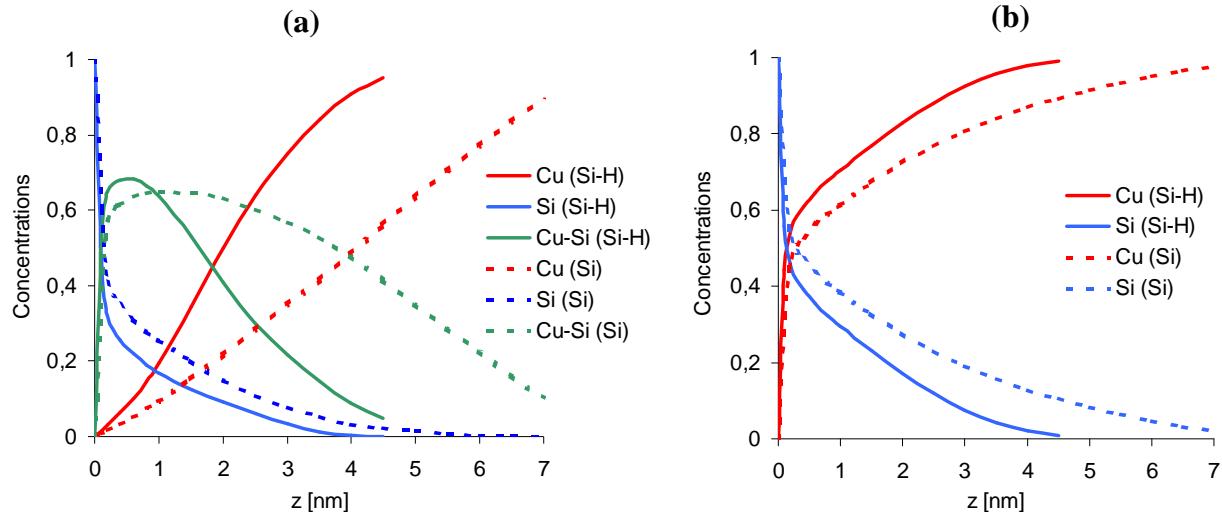


Figure II-27 : a) Comparaison des profils de concentrations de Cu, Si et Cu-Si calculés à partir des résultats de la spectrométrie Auger sur substrat Si(001) hydrogéné (Si-H) et non hydrogéné (Si). b) Profils de concentrations équivalentes de Cu et Si en prenant une teneur de 80% Cu dans le silicide.

L'effet de l'hydrogénéation de la surface sur les profils de concentrations est assez conséquent (voir figure II.27). En effet à 4 nm de l'interface la concentration en siliciure est d'environ 10% sur Si(001)-H alors qu'elle est encore de 50% sur Si(001) non hydrogéné. **L'hydrogénéation de la surface diminue de moitié l'épaisseur de la zone d'interdiffusion. Celle-ci est en moyenne d'environ 5 nm sur Si(001) et de 2 nm sur Si(001)-H.** D'après les travaux de Higai [40], l'hydrogénéation limite la diffusion en surface des atomes Ni et augmente la barrière d'énergie pour une pénétration des atomes Ni dans le réseau de silicium (voir chapitre II.2.2.4 page 30). La surface hydrogénée est ainsi moins réactive que la surface non hydrogénée. L'effet observé pour la croissance du cuivre est comparable cependant si elle inhibe fortement la diffusion en surface et augmente apparemment l'énergie d'activation de pénétration du cuivre dans le silicium, **l'hydrogénéation n'empêche pas complètement l'interdiffusion à température ambiante.**

Il est important de rappeler ici que dans les hypothèses posées pour le traitement des données Auger, l'interface est supposée fixe. De plus, on a considéré le cas le plus simple où la croissance du cuivre se fait couche par couche, autrement dit que les interfaces Si/siliciure et siliciure/Cu sont supposées planes. Les concentrations ainsi calculées peuvent donc être sensiblement différentes dans le cas le plus probable où ces deux hypothèses ne sont pas vérifiées. En effet, les profils de concentrations en accord avec les observations RHEED montrent une croissance tridimensionnelle. Le taux de recouvrement de la surface en siliciure de cuivre est d'environ 70% près de l'interface Si / siliciure. L'hypothèse d'une croissance couche par couche n'est donc pas vérifiée. La position de la surface de Si est de même sensiblement modifiée. A partir d'un calcul simple de bilan de matière, pour former un siliciure ayant une structure cubique centrée β Cu-Si ($a = 0,284$ nm) sur une épaisseur moyenne de 2 nm (soit environ 7 mailles), il faut consommer environ l'équivalent d'une maille de Si, soit les 4 premiers

plans de la surface du silicium pour alimenter la formation du siliciure. La position de l'interface serait donc décalée d'environ 0,5 nm en moyenne.

Rappelons également que dans le cas d'un dépôt sur une surface hydrogénée le cuivre s'épitaxie contrairement aux dépôts sur substrats non hydrogénés qui conduisent le plus souvent à une texturation préférentielle {111}. La structure épitaxiée du siliciure a été observée par RHEED uniquement pour des dépôts sur les surfaces hydrogénées.

L'hydrogénéation en limitant la diffusion du cuivre dans le silicium, conduit à la formation contrôlée d'un siliciure nécessaire à l'épitaxie du cuivre qui suit. Il nous faut alors identifier la structure de ce siliciure pour mieux comprendre l'origine de cette épitaxie.

II.4.2 Caractérisation de l'interface Cu/Si(001) par TEM

La microscopie électronique en transmission (TEM) permet de visualiser les couches minces en vue de dessus (vue plane) pour une observation de l'échantillon dans le plan de la couche ou en vue de coté (vue transverse) pour une observation de la section de l'échantillon et donc des interfaces. A partir d'images hautes résolutions et de clichés de diffraction nous allons caractériser la morphologie de l'interface Cu/Si et préciser la structure du siliciure. Les observations ont été réalisées sur un microscope 4000EX de la marque JEOL. La tension d'accélération des électrons est de 400 kV. La résolution ponctuelle du microscope est 0.17 nm.

II.4.2.1 Préparations des lames minces

Les couches ont été étudiées suivant deux directions d'observation par rapport au substrat Si(001) : en vue plane [001] et en vue transverse [110]. Dans les deux cas on effectue dans un premier temps un polissage mécanique en utilisant des disques abrasifs de 30 µm à 1 µm pour ainsi réduire l'épaisseur de l'échantillon jusqu'à environ 30 à 40 µm. Les lames minces sont ensuite percées par amincissement ionique, sous un faisceau d'ions argon d'énergie 4 keV, dans un appareil de la marque Gatan. Le temps de perçage moyen est d'environ 3 à 4 heures.

II.4.2.2 Vue plane sur 20 nm Cu / Si(001)

La figure de diffraction en vue plane obtenue sur une zone d'environ 500 nm × 500 nm sur un échantillon 20 nm Cu/Si(001) est présentée à la figure II.28. On distingue ici très clairement la présence de trois réseaux cristallins.

On retrouve les réseaux cubiques associés au cuivre (cubique faces centrées ou cfc) et au substrat de silicium (diamant) ainsi qu'un troisième réseau qui comme nous le verrons avec les images de haute résolution provient de l'interface. Les taches de ce réseau indiquent également

une symétrie cubique (axe de symétrie d'ordre 4). En consultant les structures des phases du système Cu-Si rappelées dans le tableau II.1 page 23, ce réseau de tache est compatible avec la structure cubique faces centrées (cfc) de la phase β Cu-Si. La tache indexée Cu-Si hkl sur le cliché de diffraction de la figure II.28 correspond à la tache de diffraction attendue pour les plans 110 de la phase β Cu-Si. Les réseaux de taches indexés sont illustrés sur le schéma de la figure II.28. Si on considère la structure cubique centrée, le paramètre de maille mesuré dans le plan d'interface est alors de 0,284 nm.

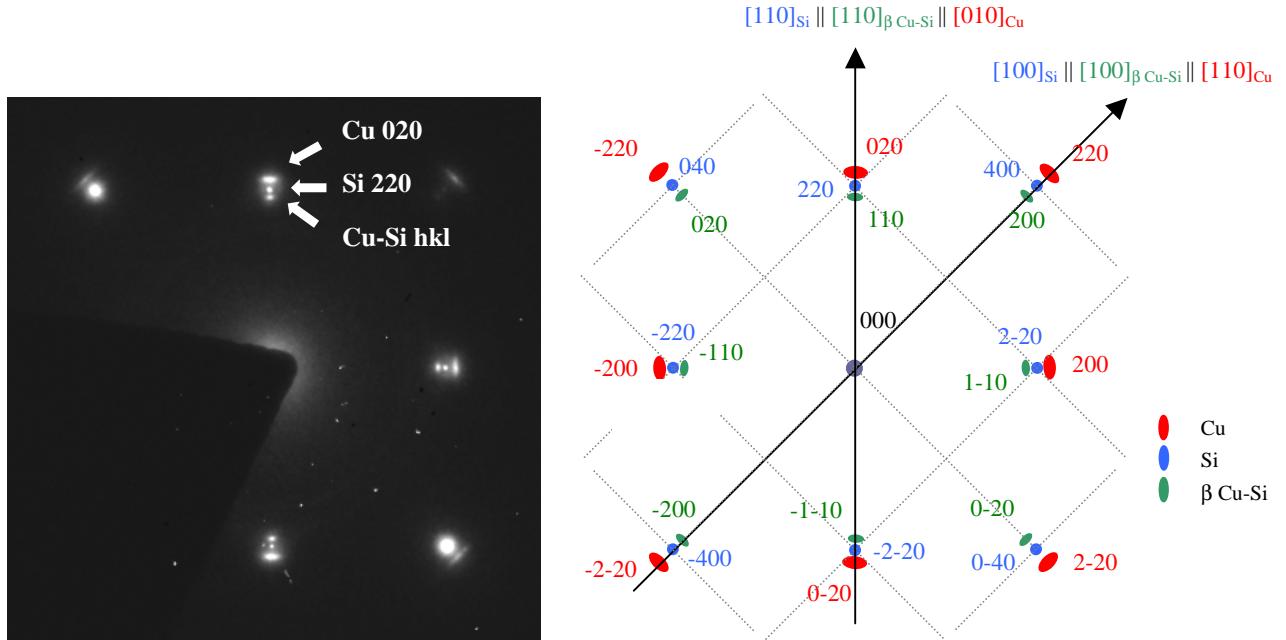


Figure II-28 : Cliché de diffraction électronique sur un échantillon 20 nm Cu/Si(001) en vue plane. Schéma du diagramme de diffraction correspondant et indexation des taches correspondant aux trois réseaux Si (cfc diamant, $a = 0.543$ nm), Cu (cfc, $a = 0.361$ nm) et β Cu-Si (cc, $a = 0.285$ nm).

II.4.2.3 Vue transverse HRTEM sur 80 nm Cu / Si(001)

Nous présentons à la figure II.29.a une image de microscopie à haute résolution d'une section de l'échantillon en axe de zone $[1-10]_{\text{Si}}$. On peut observer à l'interface une zone contrastée de quelques nanomètres d'épaisseur. Si l'on regarde la transformée de Fourier de cette image (voir figure II.29.b et II.29.c), on retrouve le triplé de taches déjà observé en vue plane suivant la direction $[110]_{\text{Si}}$.

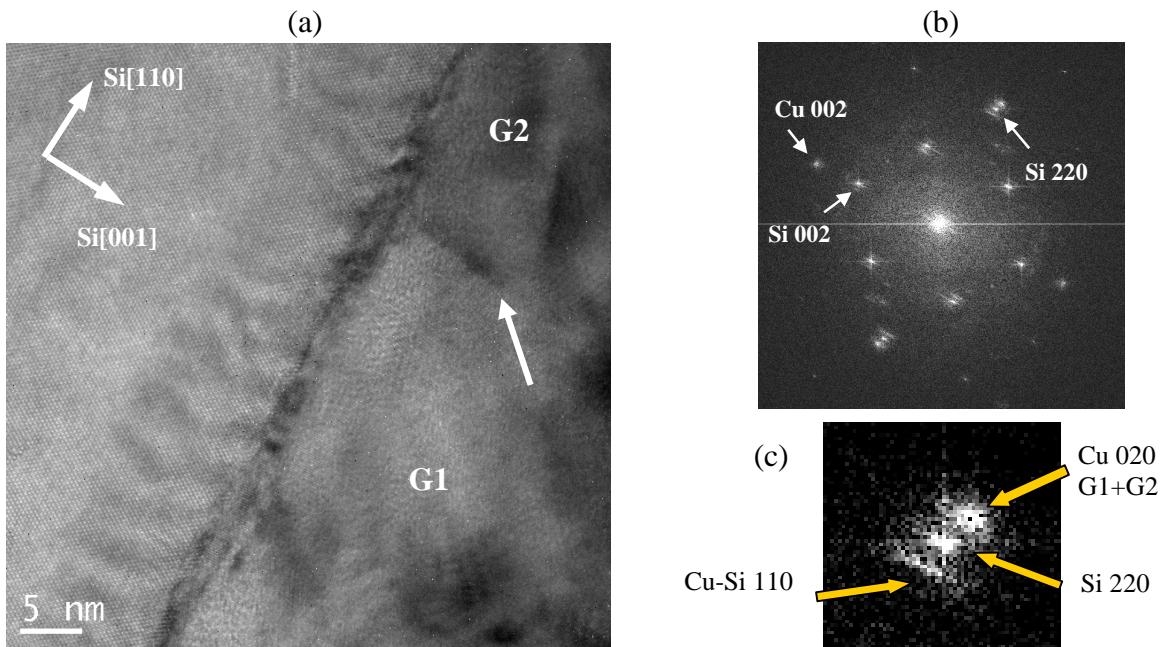


Figure II-29 : a) Image HRTEM d'une section d'un échantillon 80 nm Cu / Si(001) en axe de zone [1-10]_{Si}. G1 et G2 sont deux « grains » de cuivre faiblement désorientés par rapport à l'axe de croissance [001] et séparés par un sous-joint de grains repéré par la flèche. b) Transformée de Fourier (TF) de l'image, c) grandissement de l'image TF autour de la tache 220 du silicium.

La figure II.30 montre un champ sombre réalisé numériquement à partir du cliché de diffraction de la figure II.29.b. L'image présentée est reconstruite par une opération de transformée de Fourier inverse à partir de la tache associée à la phase de siliciure. La tache de diffraction correspond bien à une phase située à l'interface Cu/Si. Le siliciure se présente sous la forme de lentilles d'environ 15 à 20 nm de longueur qui alignés le long de l'interface forment une couche quasi-continue de 2 nm d'épaisseur moyenne (l'épaisseur variant de 0 à 4 nm).

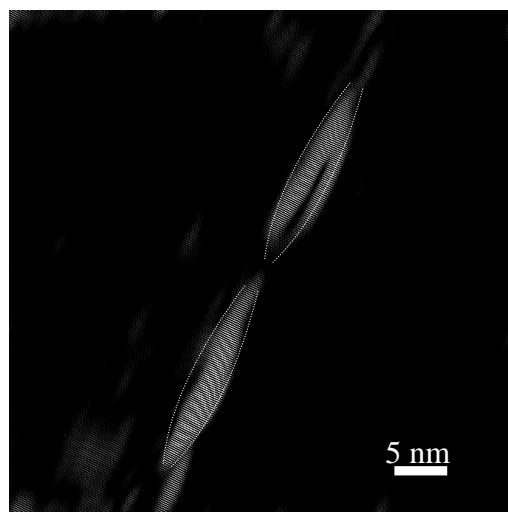


Figure II-30 : Champ sombre numérique réalisé à partir de la tache de siliciure 110 Cu-Si.

La figure II.31 (page suivante) est l'image obtenue à partir de l'image haute résolution de la figure II.29.a par un filtrage de Bragg réalisé sur les trois taches 020 Cu, 220 Si et 110 β Cu-Si. On obtient ainsi une image des plans réticulaires correspondants. L'étendue de la phase siliciure est définie par la présence de dislocations de désaccord paramétrique (repérées par les signes \perp) aux interfaces Cu / siliciure et siliciure / Si. L'axe [001] des précipités est perpendiculaire au plan d'interface.

Les distances moyennes entre plans réticulaires mesurées pour chacune des phases sont :

Phase	Distance mesurée (nm)	Paramètre de maille (nm)
Si (diamant)	$d[220] = 0,192$	$a = 0,543$
β Cu-Si (cc)	$d[110] = 0,201$	$a = 0,284$
Cu (fcc)	$d[200] = 0,181$	$a = 0,361$

Les réseaux de dislocations se caractérisent par un vecteur de Burgers dont on observe sur cette image la projection dans le plan d'interface.

A l'interface silicium / siliciure, la composante projetée du vecteur de Burgers est $b_{\text{proj}} = \frac{1}{4} a_{\text{Si}} \langle 110 \rangle_{\text{Si}}$. La distance moyenne entre les dislocations dans la direction [110]_{Si} est d'environ 9,5 à 11,5 nm. Le désaccord paramétrique entre les deux structures à cette interface peut être déduit à partir des relations présentées au chapitre I.3.3 page 18 sur les mécanismes de relaxation des contraintes. **En considérant la structure libre de toute contrainte, le désaccord paramétrique estimé à l'interface Si/Cu-Si est de 1,7 à 2 %..**

A l'interface siliciure/cuivre, en se limitant à l'interface définie par le grain de cuivre indexé G1, la distance entre dislocations est d'environ 1,2 nm à 2,1 nm. La projection du vecteur de Burgers est $b_{\text{proj}} = \frac{1}{2} a_{\text{Cu}} \langle 100 \rangle_{\text{Cu}}$. **En considérant la structure libre de toute contrainte, le désaccord paramétrique de maille estimé à l'interface Cu-Si/Cu est de 8,6 à 15 %.**

Si la phase présente à l'interface est la phase β de paramètre de maille $a = 0,285$ nm, les désaccords paramétriques attendus aux interfaces avec le silicium et le cuivre sont respectivement 5,1 % et 10,6 %. Dans cette hypothèse, en comparant ces valeurs aux valeurs déterminées précédemment, la structure du siliciure β serait donc toujours sous contrainte, c'est à dire dans un état de forte compression sur le silicium. Il est à ce stade difficile de conclure sur la structure du siliciure et sur les états de contraintes des couches sans la connaissance du paramètre de maille hors du plan, c'est à dire suivant la direction [001]. Nous déterminerons ce paramètre à partir des expériences de diffractions de rayons X en incidence rasante présentées au chapitre II.4.3 qui suit.

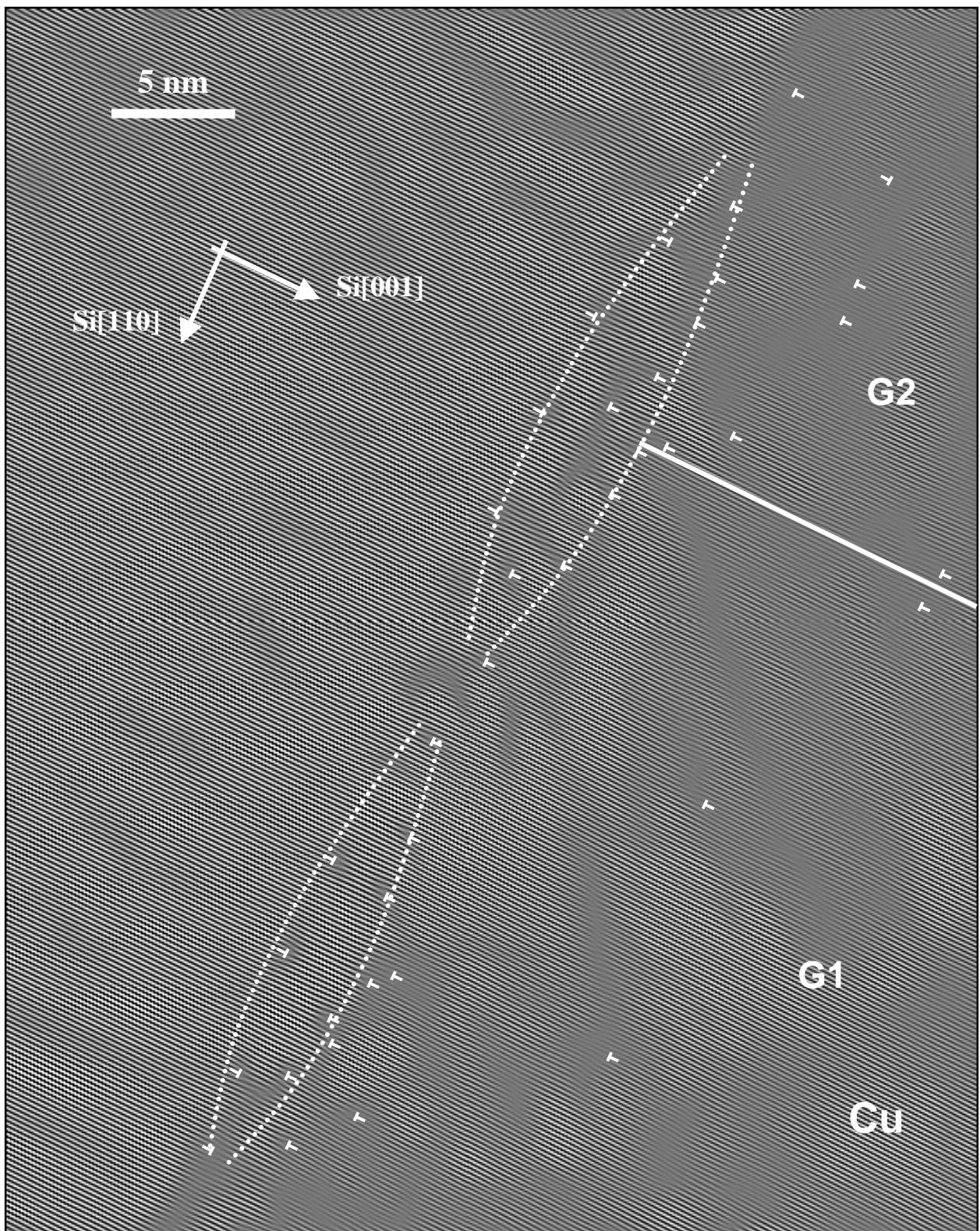


Figure II-31 : Champ sombre numérique (filtrage de Bragg) sur les trois taches 020 Cu, 220 Si et 110 β Cu-Si réalisé à partir de l'image HRTEM de la figure II.30.a en axe de zone [1-10]. Les lignes en pointillés délimitent la phase de silicium définie par la présence de dislocations d'interface (\perp). G1 et G2 désignent deux grains de cuivre très faiblement désorientés l'un par rapport à l'autre et séparés par un sous-joint de grains représenté par la ligne blanche continue.

La couche de siliciure est discontinue. L'image haute résolution de la figure II.32 illustre le caractère discontinu du siliciure. On observe en effet une zone entre précipités de siliciure où le cuivre est en épitaxie directement sur le silicium. L'interdiffusion n'est pas donc pas homogène et on vérifie ici ce qui était déjà présenté en observant les diagrammes RHEED et les profils de concentrations obtenus à partir de la spectrométrie Auger. Le cuivre et le siliciure coexistent à l'interface. **Malgré le fort désaccord de maille, environ 10 %, le cuivre est en épitaxie sur le siliciure.**

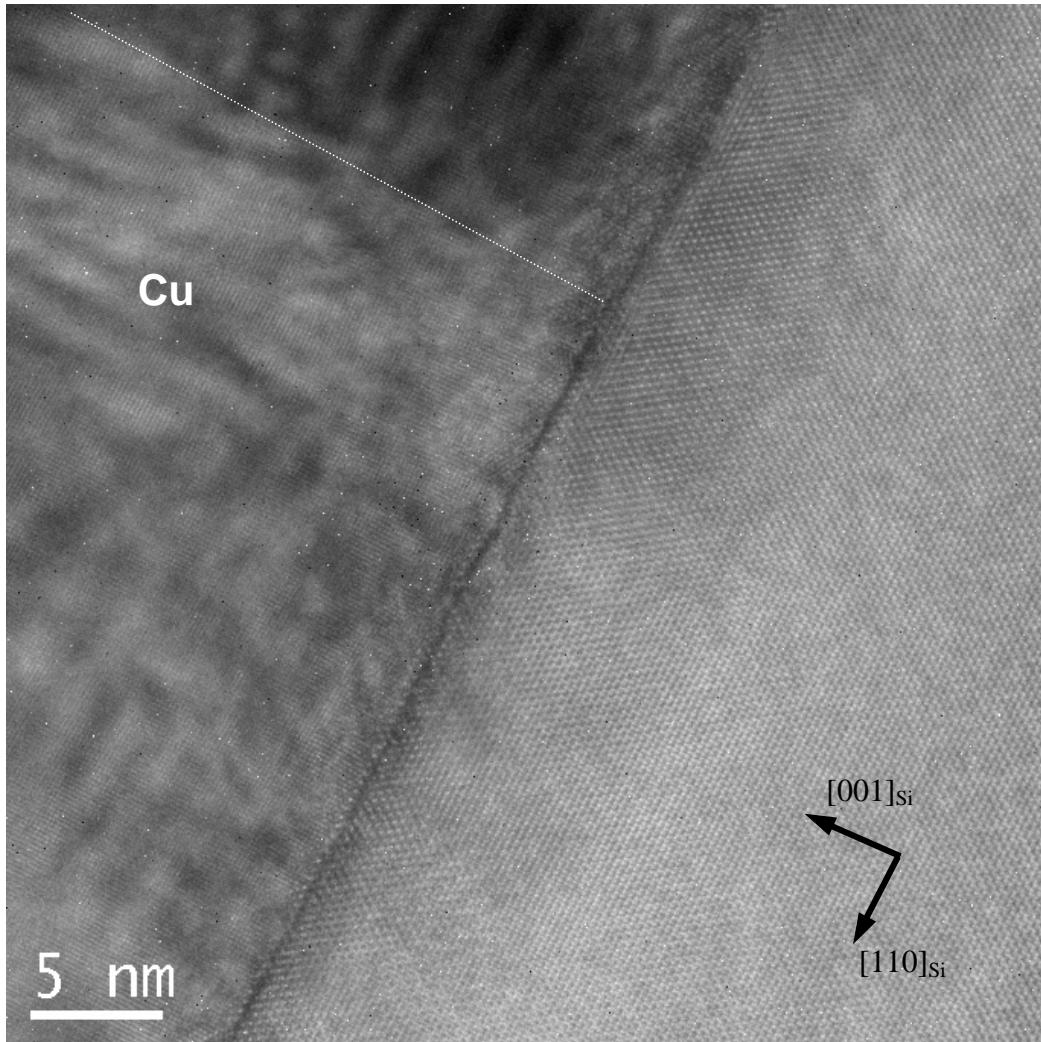


Figure II-32 : : Image HRTEM sur un échantillon 80 nm Cu / Si(001). Axe de zone $[1-10]_{\text{Si}}$. La ligne de tirets correspond au sous joint de grain à la frontière de deux grains de Cu très faiblement désorientés (quelques degrés). Le champ observé correspond à une zone entre grains de siliciure où le cuivre est en épitaxie directement sur silicium.

Sur les images haute résolution des figures II.29.a et II.32, on observe des grains de cuivre très faiblement désorientés par rapport à l'axe de croissance $[001]$. Ceux-ci sont séparés par des sous joints de grains perpendiculaires à l'interface. Nous verrons en étudiant la morphologie des dépôts de cuivre (cf. chapitre II.5) que cette structure de pseudo-grains

colonnaires présentent également à partir de observations RHEED apparaît dès le début de la croissance et perdure avec une augmentation de l'épaisseur de dépôt.

Remarque :

Sur l'image haute résolution (fig. II.29.a), on peut remarquer un contraste de franges à l'interface Si/Siliciure dont les positions coïncident avec celles des dislocations d'interface et qui s'étalent sur environ 10 nm dans le silicium. Nous n'avons pas déterminer l'origine de ces franges : elle pourraient correspondre à des franges de déformation mais il est alors surprenant d'observer un tel contraste sur une zone aussi étendue.

II.4.3 Caractérisation de l'interface Cu/Si(001) par diffraction de rayons X en incidence rasante

Les expériences de diffraction de rayons X présentées dans ce mémoire ont été réalisées sur le diffractomètre SUV (surfaces en ultra-vide) de la ligne CRG interfaces BM32 de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facilities). Ce diffractomètre couplé à une chambre ultra-vide, permet d'étudier *in situ* l'effet sur une surface des différents traitements réalisables en ultra-vide : dépôt et croissance par épitaxie, traitement thermique ou réaction avec un gaz dans la chambre.

II.4.3.1 Principe de la diffraction X en incidence rasante

La diffraction des rayons X en incidences rasantes (GIXRD) [55] est une variante de la diffraction X classique appliquée à l'étude de la structure cristallographique d'une surface.

Lorsque l'angle d'incidence du faisceau X par rapport à la surface, α , est inférieur à l'angle critique de réflexion totale, α_c , l'onde réfractée dans le matériau est évanescante : son amplitude décroît de façon exponentielle en fonction de la profondeur et elle n'est significative que dans une couche de très faible épaisseur sous la surface. Cette épaisseur, qui dépend du rapport α/α_c , est typiquement de l'ordre de 1 à 5 nm lorsque α est inférieur à α_c . L'angle critique $\alpha_c = \sqrt{2\delta}$ est typiquement de quelques 0.1°. En d'autres termes, lorsque α est inférieur à α_c , seule une tranche de matériau de très faible épaisseur sous la surface est éclairée par le faisceau X, et elle seule contribue à la diffraction. L'incidence rasante permet donc d'augmenter la diffusion provenant de la surface de l'échantillon par rapport à la diffraction provenant de son volume. Comme l'intensité excitatrice varie très rapidement avec α au voisinage de α_c , il est important d'éviter toute variation de α au cours des rotations du cristal destinées à amener différents plans réticulaires en position de diffraction.

Dans le cadre de l'étude des premiers stades de croissance par épitaxie d'une couche mince d'un matériau sur un substrat, la mesure de la distribution d'intensité dans l'espace réciproque fournit plusieurs types d'informations : la position des pics de Bragg de l'adsorbat

permet de déterminer la phase cristallographique formée, la relation d'épitaxie, et les paramètres de maille de l'adsorbat. La mesure de largeur de ces pics dans différentes directions permet également de remonter à la taille des domaines et à la mosaïcité et de détecter la présence éventuelle d'une distribution des paramètres de maille de l'adsorbat.

II.4.3.2 Protocole expérimental

La ligne CRG-BM32 est placée en sortie d'un aimant de courbure de 0,8 T de l'ESRF. La taille de la source est de 0,4 mm (H) \times 0,2 mm (V) et sa divergence verticale de 0,13 mrad à 20 KeV. L'acceptance horizontale de la ligne est de 2,9 mrad. Un schéma simplifié de la ligne est représenté à la figure II.33.

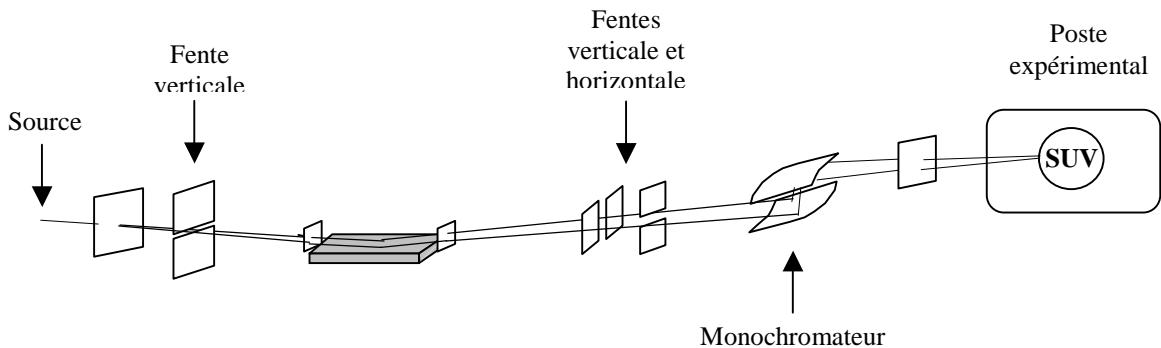


Figure II-33 : Schéma de la ligne de lumière CRG-BM32 de l'ESRF. Les distances ne sont pas respectées. Le miroir et le monochromateur sont à 28 et 31 m de la source, et le poste expérimental SUV à 60 m de la source.

Le poste expérimental SUV comprend un goniomètre de diffraction couplé à une chambre sous ultra-vide. Cet arrangement permet d'une part d'étudier des surfaces propres nettoyées en ultra-vide, et d'autre part d'étudier *in situ* l'effet sur une surface des différents traitements réalisables en ultra-vide : dépôt et croissance par épitaxie d'un adsorbat, bombardement ionique, traitement thermique, ou encore réaction avec un gaz introduit dans la chambre...

Avant l'échantillon deux paires de fentes (verticale et horizontale) permettent d'épurer le faisceau incident pour n'en garder que la partie la plus intense. Les valeurs habituelles d'ouverture de ces fentes sont 1 mm (V) \times 3 mm (H) pour la première paire de fentes et 0,5 mm (V) \times 0,3 mm (H) pour la deuxième.

Après l'échantillon, la direction du faisceau diffracté est définie par deux paires de fentes de sortie motorisées identiques aux fentes d'entrée. Les valeurs d'ouverture de ces fentes sont typiquement 6 mm (V) \times 1 mm (H).

L'intensité du faisceau diffracté est mesurée à l'aide d'un scintillateur NaI qui possède un taux de comptage maximum de 25000 photons/s dans sa zone linéaire pour un bruit de fond de l'ordre de 0,1 photon/s.

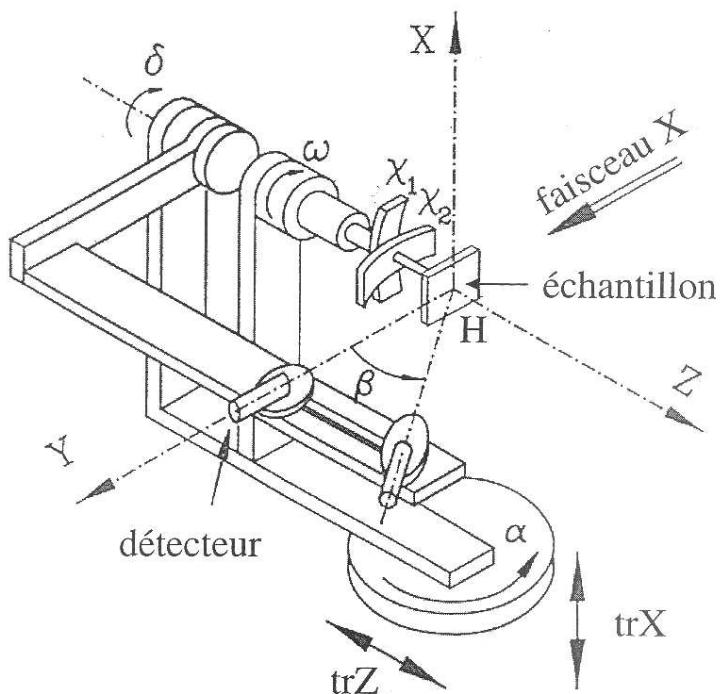


Figure II-34 : Schéma des principaux mouvements du diffractomètre.

Le schéma simplifié des différents cercles du diffractomètre est représenté sur la figure II.34. L'axe x est vertical, ainsi que la surface de l'échantillon. Le faisceau X incident est dirigé suivant l'axe y. Le point H est l'homocentre du diffractomètre. Lorsque l'échantillon est aligné, l'angle α est l'angle d'incidence du faisceau X par rapport à la surface. L'angle ω correspond à la rotation de l'échantillon autour de la normale à la surface. Les mouvements du diffractomètre peuvent être classés en trois catégories :

- Les mouvements α et ω pour l'échantillon, β et δ pour le détecteur, servent à l'exploration de l'espace réciproque.
- Les mouvements z, x, χ_1 et χ_2 de la tête porte échantillon servent à aligner l'échantillon par rapport aux axes du diffractomètre.

Les substrats utilisés pour ces expériences de GIXRD sont du silicium (001) préparé avec le procédé « HF last » présenté au chapitre II.3.1.2 page 33. Les dépôts de cuivre ont été réalisés par évaporation à partir d'une cellule de Knudsen dans la chambre ultra-vide couplée au goniomètre de diffraction. La vitesse de dépôt est de 10^{-3} nm/s, c'est à dire de deux ordres de grandeur inférieure à la vitesse utilisée pour l'élaboration des films de cuivre présentés jusque là. Une observation des clichés RHEED préalable aux expériences de diffraction montre d'une part la bonne qualité cristalline du substrat et d'autre part une évolution caractéristique semblable à celle observée au cours de la croissance dans le bâti d'EJM du laboratoire du CEA. En effet, on a constaté sur un échantillon de 1,5 nm, le même diagramme RHEED que celui rapporté au chapitre II.3.2.3., c'est à dire la signature de la formation d'un silicium épitaxié en début de croissance. L'énergie du faisceau est de 18 KeV.

II.4.3.3 Identification de la structure de l'interface

a) Mesure du paramètre de maille dans le plan de croissance

Les résultats présentés ici ont été obtenus sur un film de cuivre de 1,5 nm d'épaisseur. La figure II.35 représente une cartographie X mesurée dans le plan de croissance, c'est à dire une image du réseau réciproque dans le plan (00λ) du silicium ($\lambda \sim 0$).

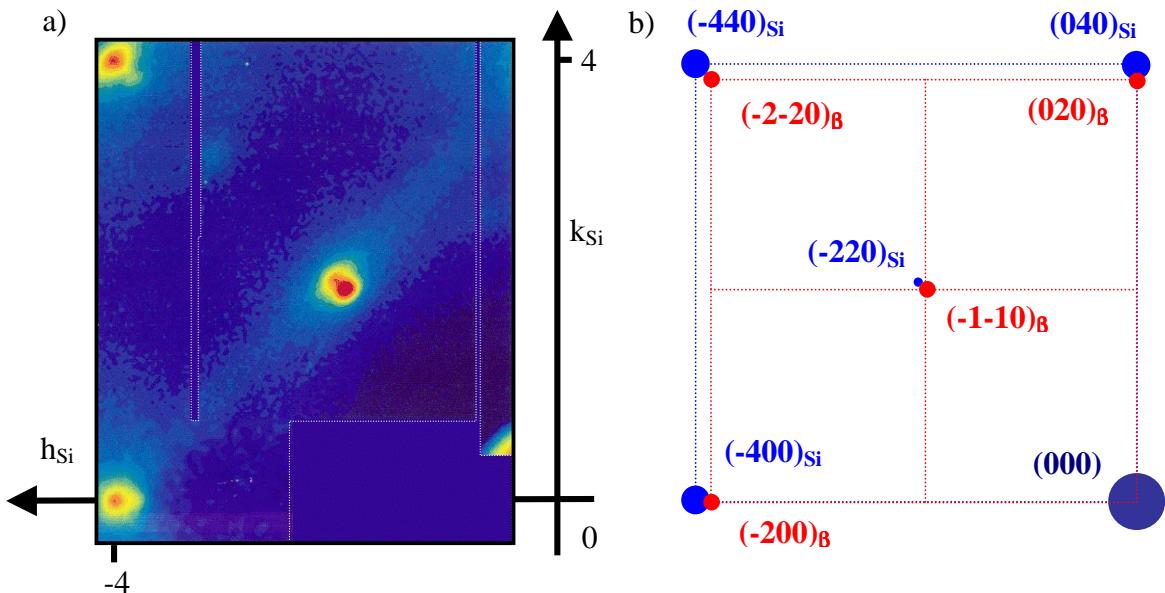


Figure II-35 : a) Cartographie X dans le plan de croissance $(00\lambda)_{Si}$, $\lambda \sim 0$, pour un dépôt de 1,5 nm de cuivre sur Si(001)-H. Les zones de couleur uniforme limitée en pointillées ont été artificiellement ajoutées et masquent des zones non explorées ou bruitées b) Représentation et indexation des réseaux de taches correspondant. L'indice β est utilisé pour indexer les taches de Bragg en accord avec la structure cubique centrée β Cu-Si.

On observe d'une part le réseau de taches de Bragg intenses associées à la structure diamant du substrat de silicium et d'autre part un deuxième réseau de taches correspondant à la structure cubique centré déjà observée par microscopie en transmission et en accord avec la structure de la phase β Cu-Si. Une mesure des paramètres de mailles dans le plan de croissance donne une valeur caractéristique de distance interplanaire $d(110)$ de 0,2000 nm et donc un paramètre de maille dans le plan de croissance de 0,2829 nm (paramètre évalué à partir de la tache du siliciure positionnée à la côte $h_{Si} = k_{Si} = 1.92$). La déformation dans le plan de l'interface définie par rapport au paramètre de maille libre de toute contrainte de la phase β $a = 0,2854$ nm serait alors $\epsilon_{//} = -0.89\%$.

A cette épaisseur on n'observe pas les taches de Bragg du cuivre. En effet, tout le cuivre s'adsorbant à la surface diffuse alors dans le silicium pour former la phase siliciure.

b) Mesure du paramètre de maille perpendiculaire au plan de croissance

Le paramètre hors du plan, c'est à dire suivant la normale au plan de croissance a été déterminé à partir d'une série de scans dans le réseau réciproque autour de la tache de Bragg 112 du siliciure β présumé. Tous les scans sont réalisés et indexés par rapport au réseau du silicium, c'est à dire en prenant les indices hkl du silicium comme dimensions de référence dans le réseau réciproque. La figure II.36 représente l'espace réciproque du silicium et le plan dans lequel ont été effectués les différents scans. Des omega-scans ont été enregistrés le long de la normale à l'interface pour différentes positions correspondant à une valeur d'indice L allant de 3.5 à 3.8 et les points expérimentaux composant chacun des spectres correspondent à une mesure d'intensité pour un doublet (HK) donné.

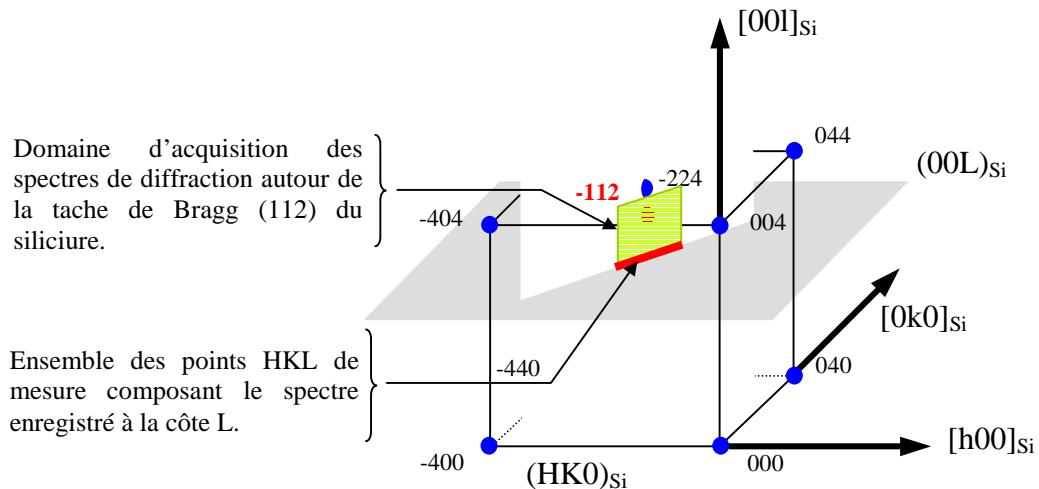


Figure II-36 : Représentation du réseau réciproque du silicium et de la zone d'acquisition des spectres de côte L autour de la tache de silicium.

Un exemple de spectre enregistré à la côte $L_{Si} = 3.65$ est représenté ci-dessous à la figure II.37.a ainsi que l'évolution de l'intensité intégrée de chacun des spectres enregistrés le long de la direction $[00L]_{Si}$ à la figure II.37.b.

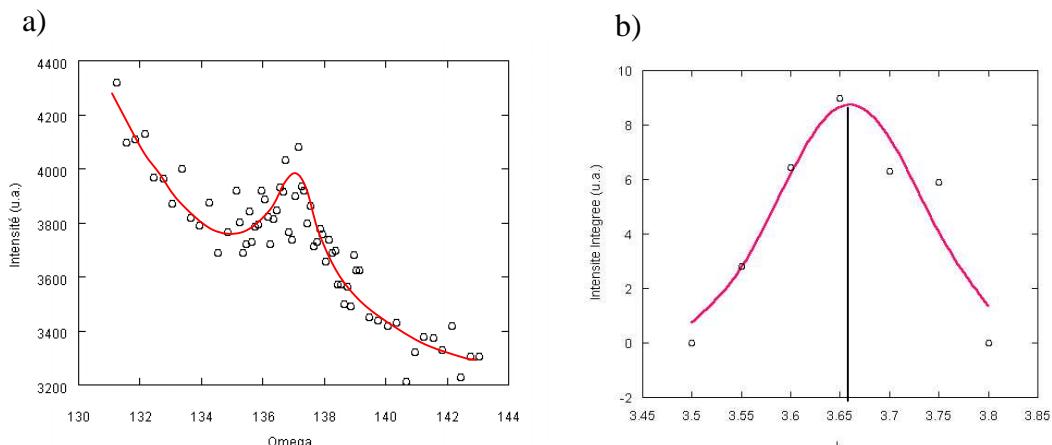


Figure II-37 : a) exemple d'omega-scan enregistré autour de la tache de silicium à la côte $L = 3.65$ et b) Evolution de l'intensité intégrée des pics enregistrés pour chaque omega-scan en fonction de L.

On observe bien la présence du pic de Bragg -112 du siliciure β autour de la position attendue, c'est à dire centré sur la côte $\{H_{Si} = 1,92, K_{Si} = 1,92, L_{Si} = 3.654\}$. Le paramètre hors du plan correspondant est $c = 0,2922 \text{ nm}$ alors qu'il est de $0,2854 \text{ nm}$ pour la phase β relaxée. La phase β en épitaxie sur le silicium serait alors en compression avec une déformation de sa maille perpendiculairement au plan de croissance $\varepsilon_{\perp} = +2,39\%$.

c) Discussion et conclusion sur la structure du siliciure

En tenant compte des déformations dans le plan et hors du plan, on peut déterminer le coefficient de Poisson ν correspondant et défini par la relation suivante :

$$\frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}} = \frac{a_{\perp} - a_0}{a_{\parallel} - a_0} = \frac{-2\nu}{1 - \nu}$$

où, a_{\perp} et a_{\parallel} sont respectivement les paramètres de maille mesurés perpendiculairement et parallèlement au plan de croissance, a_0 est le paramètre de maille de la structure libre de contrainte.

Avec $a_0 = 0,2854 \text{ nm}$ du siliciure β , la valeur trouvée $\nu = 0,57$ est trop importante. Elle doit être inférieure à 0,5 et généralement comprise entre 0,3 et 0,5 pour les métaux tel que le cuivre. **Le paramètre de maille du siliciure libre de toute contrainte n'est donc pas celui reporté dans les tables pour le siliciure β ($a \neq 0,2854 \text{ nm}$).**

Le tableau II.5 montre l'évolution du coefficient de poisson calculé en fonction du paramètre de maille du siliciure variant de 0,285 à 0,290 nm. En considérant une valeur raisonnable de $0,40 \pm 0,10$ pour le coefficient de poisson, **le paramètre de maille du siliciure est $a_0 = 0,287 \pm 0,001 \text{ nm}$. Les déformations parallèle et perpendiculaire recalculées à partir de ce paramètre sont respectivement $-1,4 \pm 0,3\%$ et $1,8 \pm 0,3\%$.**

a_0 (nm)	ν
0,285	0,63
0,286	0,50
0,287	0,39
0,288	0,29
0,289	0,21

Tableau II.5 : Evolution du coefficient de poisson ν calculé en fonction du paramètre de maille libre de contrainte a_0 du siliciure.

On peut remarquer que la déformation dans le plan de $-1,4 \pm 0,3\%$ est en accord avec la densité de dislocations estimée à l'interface Si/siliciure à partir de l'analyse des images de microscopie électronique (voir page 56 et 57). Le siliciure est en compression sur le silicium.

Les désaccords paramétriques entre les structures libres de contrainte aux interfaces sont :

- **f (interface siliciure/Si) = $5.7 \pm 0,3$ %**
- **f (interface Cu/siliciure) = - $10.9 \pm 0,3$ %**

II.4.3.4 Evolution des spectres en fonction de l'épaisseur de cuivre

Sur un autre substrat de silicium préparé de la même façon, une série de mesure de GIXRD a été réalisée autour de la tache 220 du silicium pour suivre l'évolution du signal en fonction de l'épaisseur de cuivre déposée, de 0 nm à 5 nm. Le repère de position dans l'espace réciproque se base toujours sur les indices hkl du réseau du silicium. Une partie des spectres enregistrés sont présentés à la figure II.38.

La figure II.38.a représente le pic de diffraction 002 du substrat de silicium (en échelle logarithmique). Ce pic de forme un peu particulière se décompose en un pic principal très fin et intense correspondant à la diffraction des plans 220 du substrat et en une contribution de diffusion diffuse (le pied du pic). La base du pic est due à la présence de défauts enterrés dans une couche de reprise d'épitaxie de silicium d'environ 100 nm effectuée avant hydrogénéation de la surface. La forme du pic restant inchangée sur les scans enregistrés pour les différentes épaisseurs de cuivre, on a volontairement supprimé le pic de Bragg intense du silicium sur les spectres des figures II.38.b-e. Seul le pied du pic de silicium est représenté.

On observe dès le début de la croissance un épaulement à gauche du pic du silicium correspondant à la formation du siliciure (Figure II.38.b). La forme du pic du siliciure varie légèrement avec l'épaisseur. Nous avons déconvoluer ce pic en deux contributions de type gaussiennes (Cu Si-1 en rouge et Cu Si-2 en orange sur les scans) pour rendre compte de cette évolution. Le pic principal du siliciure Cu Si-1 est à une position fixe $H_{Si} = K_{Si} = 1.92$ quelle que soit l'épaisseur de cuivre. La position du pic secondaire Cu Si-2 varie en fonction de l'épaisseur et est déterminée à partir de l'ajustement des points expérimentaux. Pour une épaisseur entre 1 et 3 nm de cuivre, on remarque également sur le scan de la figure II.38.d. l'apparition d'un léger épaulement à droite du pic du siliciure qui se superpose au pic du substrat à la côte $H_{Si} = K_{Si} = 2$. (Figure II.38.d). Cette contribution transitoire ajustée par un pic de forme gaussienne n'est plus visible après dépôt de 5 nm de cuivre.

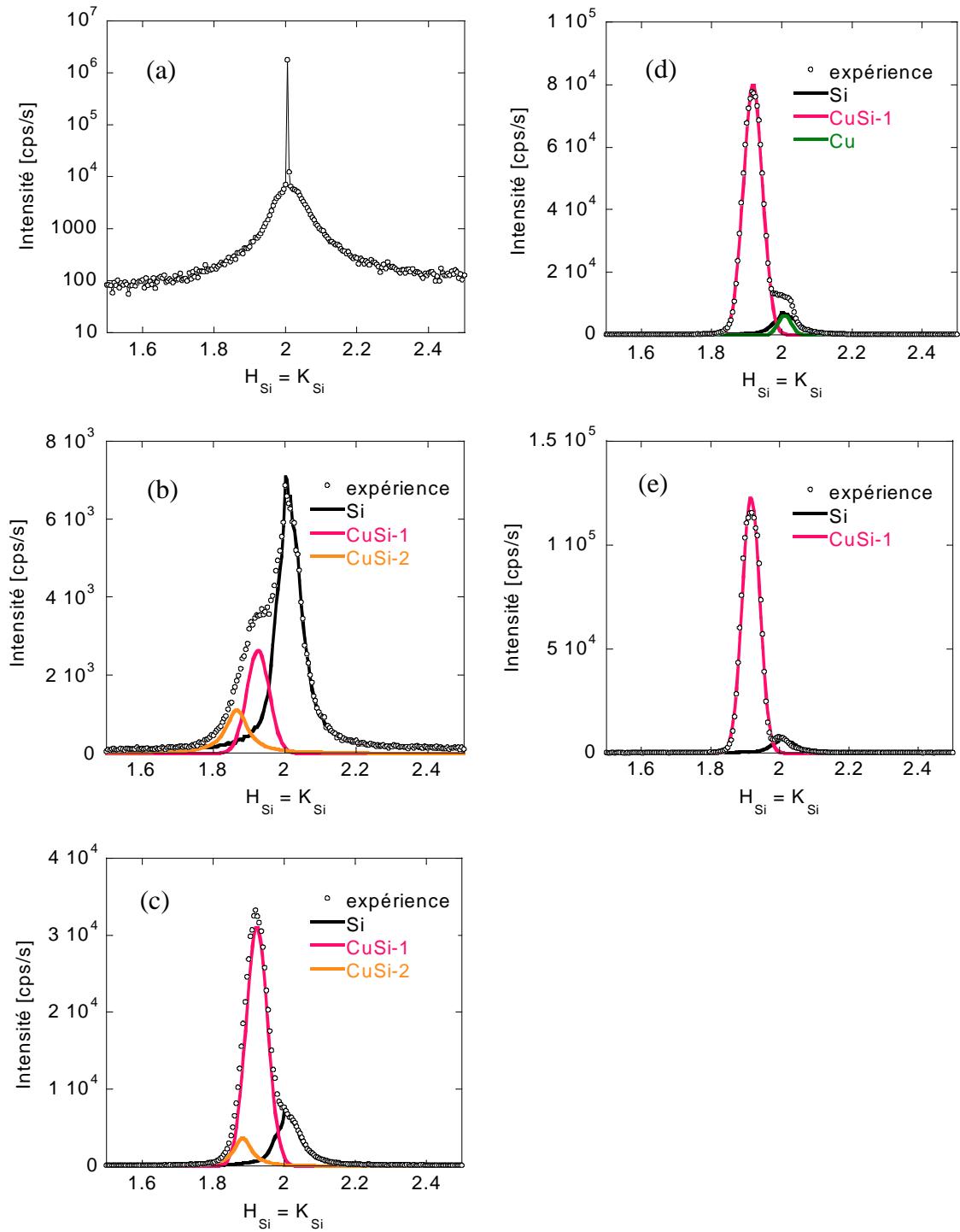


Figure II-38 : Evolution des spectres de GIXRD enregistrés autour de la tâche 220 Si en fonction de l'épaisseur de cuivre déposé : 0 nm(a), 0.4 nm (b), 1.2 nm(c), 3 nm(d), et 5 nm(e). Les courbes de couleur représentent les contributions de type Gaussiennes utilisées pour reproduire les spectres expérimentaux et sont associées au silicium (en rouge et orange) et au cuivre (en vert).

Après ajustement des scans expérimentaux illustré à la figure II.38, nous avons évaluée l'intensité intégrée de chacune des contributions pour en étudier l'évolution en fonction de l'épaisseur de cuivre déposé. Les courbes d'intensité obtenues sont représentées à la figure II.39.

Le pic principal de siliciure (Cu Si-1 en rouge) augmente en intensité jusqu'à un premier palier à environ 3 nm de Cu puis augmente de nouveau pour des épaisseurs plus importantes. D'après nos premières observations ce palier d'intensité apparaît pour une épaisseur en accord avec l'épaisseur de siliciure déduite des différentes expériences présentées précédemment dans les chapitres sur la spectrométrie Auger et la caractérisation de l'interface par TEM. Au-delà de 3 nm, on s'attend à observer une diminution de l'intensité du pic du siliciure et à l'augmentation rapide de l'intensité du pic de cuivre. La faible contribution attribuée au cuivre en épitaxie sur le silicium (le pic 200 du cuivre en vert sur les scans se superpose au pic du substrat) apparaît pour une épaisseur d'environ 1,4 nm et atteint cependant rapidement un palier de faible intensité avant de disparaître à une épaisseur d'environ 5 nm. La disparition du pic du cuivre est liée à la formation ininterrompue du siliciure observée jusqu'à 5 nm.

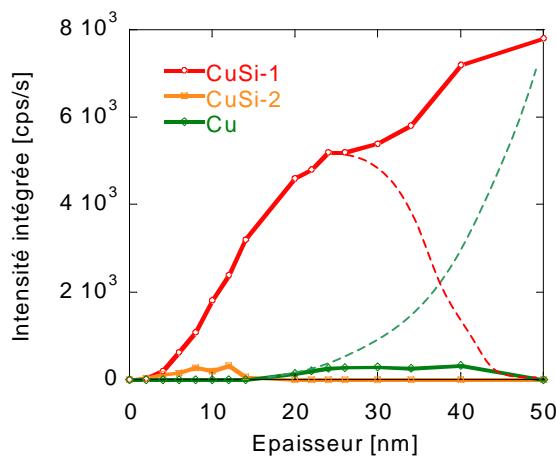


Figure II-39 : Evolution des intensités intégrées des composantes des spectres expérimentaux en fonction de l'épaisseur de cuivre. Les lignes en pointillé représentent les variations attendues pour une croissance maintenue à température ambiante.

Au-delà de 2,5 nm l'évolution des courbes d'intensité est un artefact lié aux conditions expérimentales. L'évolution observée s'explique par une élévation de la température du substrat au cours de l'expérience. En effet, la cellule d'évaporation a été maintenue à une température d'évaporation d'environ 1060°C pendant toute la durée de l'expérience, soit environ 6 heures. Même si la cellule placée à environ 30 cm de l'échantillon est masquée pendant l'enregistrement des spectres de diffraction, il est vraisemblable que la température du substrat se soit élevée progressivement pendant la durée de l'expérience. L'échauffement de l'échantillon a été vérifié a posteriori et la température du substrat atteinte pour les dépôts supérieurs à 3 nm a été estimée supérieure à environ 70°C. Jusqu'à une épaisseur de 2,5 à 3 nm de cuivre déposé, le siliciure épitaxié semble jouer un rôle de barrière de diffusion. Mais au-delà, la température continuant à augmenter, la diffusion du cuivre dans le silicium est de nouveau activée. Ceci explique alors la faible intensité du pic de cuivre qui apparaît à partir de 1,5 nm et qui finalement disparaît peu à peu au-delà de 3 nm. En prolongeant l'expérience jusqu'à une épaisseur de dépôt de 8 nm, on a effectivement constaté la seule présence du pic du siliciure. On peut cependant considérer que les mesures réalisées sur l'échantillon pour des épaisseurs de 0 à 2,5 nm caractérisent bien la croissance du cuivre à température proche de l'ambiante et qu'au-delà la croissance qui se fait à plus haute température est modifiée par rapport à ce qu'on devrait normalement observer. Le pic

du siliciure au delà de 2,5 nm devrait diminuer d'intensité et celui du cuivre devrait augmenter rapidement comme illustré par les lignes en pointillés sur la fig.II.39.

Intéressons nous maintenant à la variation du paramètre de maille du siliciure en fonction de l'épaisseur de cuivre présenté à la figure II.40. Ce paramètre est calculé à partir de la position moyenne du pic de siliciure qui correspond à la somme des positions des deux contributions Cu Si-1 et Cu Si-2 pondérées par leurs intensités intégrées.

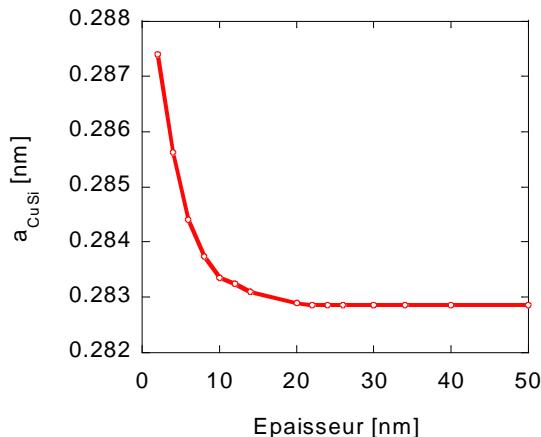


Figure II-40 : Variation paramètre de maille du siliciure en fonction de l'épaisseur de cuivre déposé..

En début de dépôt, le paramètre de maille dans le plan de croissance du siliciure est $a = 0,2875 \text{ nm}$ soit égale à la valeur de la structure libre de contrainte estimée précédemment au chapitre II.4.3.3. Ce paramètre diminue ensuite pour se stabiliser au-delà de 2,5 nm à une valeur $a = 0,283 \text{ nm}$ (en accord avec la valeur mesurée sur un dépôt de 1,5 nm page 63). L'évolution ne peut donc pas être expliquée à partir d'une simple relaxation des contraintes dans le siliciure. En effet on s'attend dans ce dernier cas à observer une augmentation progressive du paramètre de maille d'une valeur inférieure à 0,287 jusqu'à la valeur du paramètre libre de contrainte estimée à 0,287 nm. Or, nous observons ici l'inverse.

Pour interpréter cette courbe, il faut prendre en compte la dynamique de réaction à l'interface qui implique probablement un changement de composition et donc une modification des paramètres structuraux. La formation du siliciure se fait par un apport progressif de Cu qui diffuse d'abord préférentiellement en positions intersticielles dans le réseau de silicium près de la surface. L'augmentation nette de volume correspondant au paramètre de maille mesuré en début de dépôt ($a = 0,2875 \text{ nm}$) est d'environ 18 % avant relaxation. La surface est alors fortement contrainte et la stabilisation de la phase de siliciure riche en cuivre se ferait via l'expulsion où la ségrégation d'atomes de silicium (70 à 100 % des atomes Si en positions interstitiels). On observe alors une **relaxation chimique** de la structure qui se traduit par une diminution du paramètre de maille jusqu'à une valeur d'équilibre $a = 0,283 \text{ nm}$. Ce type de mécanisme a été rapporté notamment par Solberg [16] qui, à partir d'une étude structurale des phases polymorphes η -Cu₃Si, explique que les transformations de phases de η à η'' correspondent à une augmentation de l'ordre structural avec une diminution de la concentration en atomes de Si, et une diminution de lacunes.

II.4.4 Discussion et Conclusion

Nous avons montré à partir des caractérisations par RHEED et par spectrométrie Auger l'importance de la préparation des surfaces Si(001) pour l'épitaxie du cuivre à température ambiante. L'hydrogénéation des surfaces est une étape nécessaire pour une croissance du cuivre (001). En particulier, **l'hydrogénéation permet de diminuer de moitié l'interdiffusion et ainsi la formation contrôlée d'un siliciure épitaxié.**

Pour la première fois la structure de ce siliciure a été révélée à partir d'expériences de microscopie électronique en transmission et par diffraction de rayons X en incidence rasante. Si la formation de ce siliciure est associée à des mécanismes complexes de diffusion et de relaxation chimique pendant les premiers stades du dépôt, la structure stabilisée après environ 1,5 nm de dépôt de cuivre est **cubique centrée**. C'est à dire compatible avec la structure de la phase haute température β Cu-Si qui, en se basant sur de critères purement géométriques, est la plus favorable pour une épitaxie sur Si(001). Cette phase a notamment été identifiée par Elkajbaji et al. pour des précipités de cuivre dans du silicium massif [56]. Cependant le **paramètre de maille libre de contrainte estimé $a = 0,287 \pm 0,001$ nm** (à partir de mesures effectuées sur un dépôt de 1,5 nm de cuivre) est supérieur à la valeur reportée dans les tables ($a = 0,285$ nm). Cette structure de phase n'a encore jamais été observée dans les études similaires sur la croissance du cuivre à température ambiante.

La structure cubique centrée du siliciure est désordonnée et peut être déduite de la structure diamant du silicium en complétant tous les sites intersticiels octahédriques et tétraédriques et en remplaçant les atomes intersticiels de silicium par des atomes de cuivre. Une représentation de cette structure en épitaxie sur le silicium est donnée à la figure II.41.

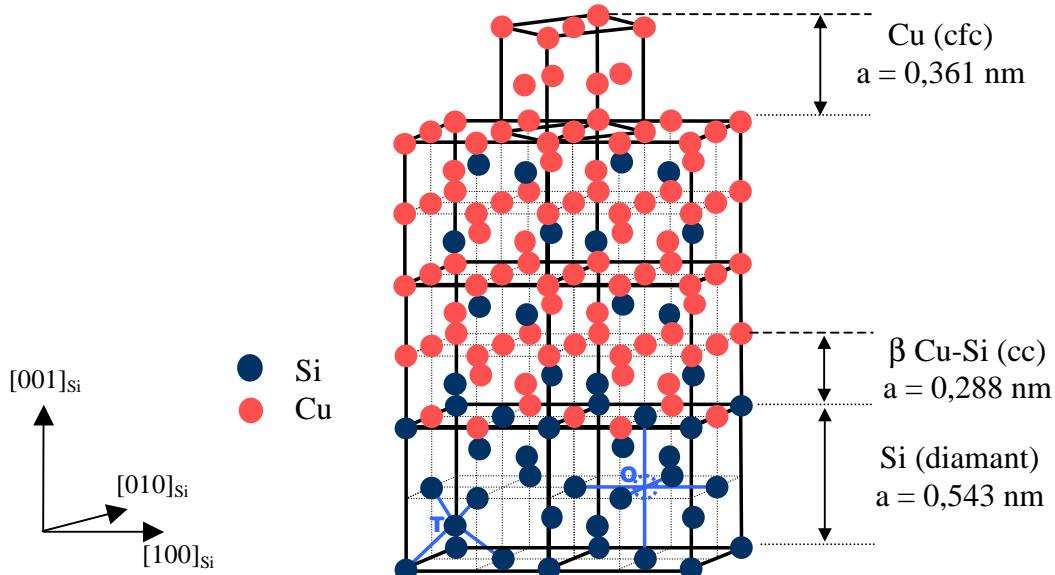


Figure II-41 : Représentation des réseaux de cuivre et de siliciure en épitaxie sur Si(001). Les positions d'atomes représentées dans la maille de siliciure sont arbitraires.

Il est difficile de déterminer expérimentalement la composition exacte de cette phase mais le dédoublement caractéristique du pic d'émission Auger du silicium à 92 eV indique une concentration supérieure à 70 % d'après Hiraki et al. [51].

Le siliciure se présente sous la forme de lentilles allongées dans le plan de croissance. Ces précipités sont de taille homogène, c'est à dire une longueur (diamètre) et une épaisseur moyenne respectivement d'environ 15 à 20 nm et 2 nm. Disposés le long de l'interface, ils forment une couche quasi-continue.

La forme particulière des précipités rappelle celle observée par Elkajbaji et al. Le cuivre précipite en formant des « colonies » de petits grains de forme régulière aux joints de grains [56]. La nucléation d'un premier germe de siliciure entraîne localement une expansion de volume et un champ de contrainte important. La relaxation de la structure ne se fait pas totalement ($\epsilon = -1,4\%$ pour 1,5 nm de cuivre déposé) et le champ de contrainte résiduelle induit une certaine distance de séparation pour la nucléation des germes voisins. Si la diffusion du cuivre dans le silicium se fait instantanément au tout début de la croissance, le cuivre diffuse peu ou plus lentement à travers la couche de siliciure. La croissance des précipités se fait alors préférentiellement le long de la surface.

Après environ 1,5 nm de dépôt, les germes de cuivre croissent épitaxialement préférentiellement au niveau des sillons formés entre les précipités, c'est à dire directement sur le silicium. Deux raisons principales peuvent être avancées :

- i) la forte rugosité de la surface liée à la formation des précipités induit une modification importante des potentiels chimiques locaux et la diffusion des atomes en surface se fait préférentiellement des « bosses » vers les « creux » (le potentiel chimique local est lié à la courbure de la surface [8]),
- ii) le désaccord paramétrique de mailles à l'interface Cu/Si est plus faible donc plus favorable qu'à l'interface Cu/siliciure, respectivement 5.7 % et -10.9 % .

Il est remarquable de constater que le cuivre conserve une croissance épitaxiale (001) lorsque l'on augmente l'épaisseur de dépôt malgré un désaccord paramétrique important avec le siliciure.

Une illustration des premiers stades de la croissance du cuivre et qui constitue un résumé de toutes nos observations est donnée à la figure II.42.

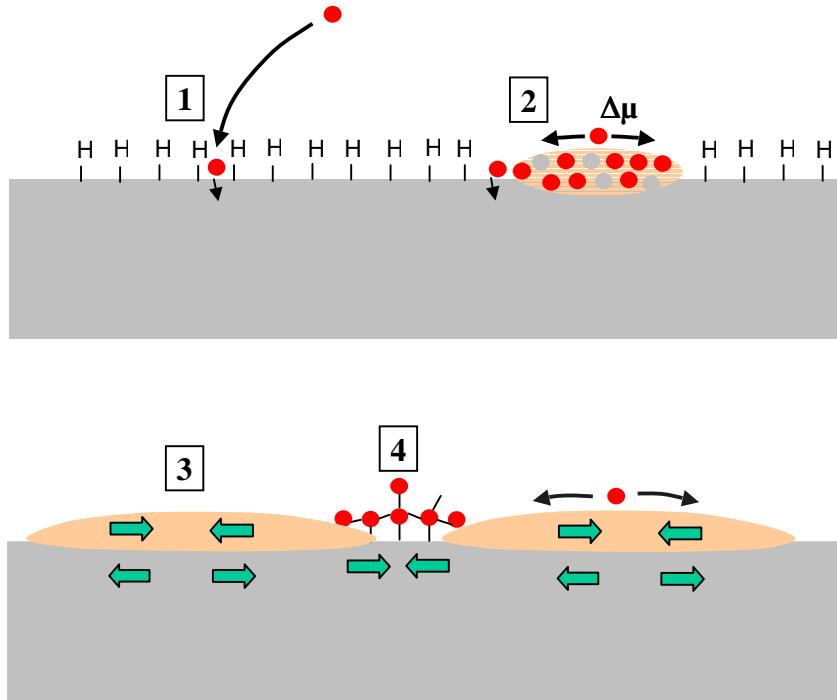


Figure II-42 : Illustration schématique des premiers stades de croissance du cuivre sur Si(001) hydrogéné :

1- un atome de cuivre arrive sur la surface. La diffusion en surface est limitée par la présence des terminaisons hydrogènes ; l'atome de cuivre se stabilise sous la surface du silicium,

2- le siliciure de cuivre formé joue un rôle de barrière chimique. La croissance des précipités se fait préférentiellement latéralement.

3- Les champs de contraintes liés à la formation d'un premier germe de siliciure induit une distance de séparation avec les germes voisins. La formation du siliciure s'arrête après dépôt d'environ 1,5 nm de cuivre. Le siliciure forme une couche quasi-continue de 2 nm d'épaisseur moyenne (réseau quasi-continu de lentilles). Les flèches représentent des états localisés de compression ($\rightarrow \leftarrow$) et de tension ($\leftarrow \rightarrow$) des structures.

4- le cuivre croît en épitaxie préférentiellement sur le silicium dans les sillons ainsi formés.

Ainsi les germes de cuivre métallique nucléent sur des positions prédéterminées par la structure du siliciure formé. Comment varie alors la morphologie du dépôt de cuivre ? Nous avons déjà pu observer par Microscopie Electronique la présence de sous-joints de grains perpendiculaires à l'interface séparant des pseudo-grains de cuivre faiblement désorientés par rapport à l'axe de croissance [001]. La texture de fibre {001} déjà présentie à partir des observations des clichés RHEED doit être intimement liée à la structure particulière du début de croissance. Nous allons dans la prochaine partie étudier l'évolution de cette morphologie en volume et en surface en utilisant la microscopie électronique en transmission sur des sections et la microscopie à effet tunnel pour différentes épaisseurs de dépôts.

II.5 Etude de la morphologie de croissance de Cu sur Si(001) hydrogéné

Malgré les nombreuses publications sur la croissance du cuivre sur Si(001) (voir chapitre II.2.2 page 27) très peu d'études concernent la morphologie de croissance. Ces études indiquent une forte texturation {001} des dépôts et une rugosité de surface relativement importante liée à une croissance tridimensionnelle. La surface du cuivre caractérisée par des techniques de microscopie en champ proche (STM, AFM) présente une structure d'îlots. Cependant l'étude même de l'évolution en cours de croissance de la morphologie des couches en surface et en profondeur n'a jamais été présentée. La formation initiale d'une couche de siliciure de cuivre caractérisée dans le chapitre précédent doit influencer la structure de croissance du cuivre métallique. A partir de caractérisations par microscopie à effet tunnel (STM) et par microscopie électronique en transmission, nous présentons ici une étude de l'évolution de la morphologie de croissance du cuivre sur Si(001)-(2×1)-H (« HF-Last »). Nous répondrons ainsi à deux principales questions :

- Y a t'il une corrélation entre la morphologie de surface et la texture de grains colonnaires révélée par RHEED (page 41) et par microscopie électronique (page 55 et 58)?
- Quel est le rôle du siliciure dans la morphologie de croissance du cuivre ?

II.5.1 Caractérisation de la morphologie de surface par STM

La morphologie de surface est étudiée à l'aide d'un Microscope à effet Tunnel (STM Omicron) situé dans une chambre d'analyse sous ultravide et directement connectée à la chambre d'évaporation du bâti d'épitaxie. Les couches de cuivre une fois déposées sont transférées sous ultravide vers la chambre du STM. Des images topographiques sont ainsi enregistrées pour des épaisseurs de dépôts allant de 0 à 50 nm. Une image de la surface de silicium avant dépôt est montrée à la figure II.8 (page 34). La surface présente une très faible rugosité $\sigma_{rms} \sim 0.1$ nm et se caractérise par la présence de terrasses atomiques de 50 à 100 nm de largeur.

Pour l'étude de l'évolution de la morphologie de la surface, nous ne prendrons en compte que les mesures effectuées sur les échantillons d'épaisseurs supérieures ou égales à 0,5 nm pour lesquels la vitesse de dépôt constante est de 0,1 nm/s. Les dépôts d'épaisseurs inférieures à 0,5 nm, ont été élaborés à une vitesse de 0,005 nm/s (la vitesse est volontairement plus faible pour un meilleur contrôle de l'épaisseur déposée). Dans ce dernier cas, la réactivité à l'interface et notamment la quantité de siliciure formée doit être sensiblement différente. La figure II.43 (de a à d) montre quelques exemples d'images obtenues sur des dépôts de cuivre d'épaisseurs 0.125, 0.25, 1 et 50 nm.

On observe une structure granulaire ou d'îlots dès les premiers stades de la croissance. Les îlots coalescent rapidement à partir d'une épaisseur d'environ 1 nm. Cette configuration perdure lorsque l'épaisseur augmente jusqu'à l'apparition du régime de formation de marches atomiques pour une épaisseur supérieure à 30 nm (en accord avec les observations des clichés RHEED page 41). Pour le dépôt de 0.125 nm de cuivre, c'est à dire environ 0.7 monocouche (MC), la surface présente une forte rugosité due à la formation du siliciure. La densité importante

d'îlots est alors d'environ 10^{13} îlots/cm². La forme caractéristique quasi-circulaire des îlots se conserve au cours de la croissance (jusqu'au régime de formation de terrasses atomiques). On observe une faible dispersion de tailles et une augmentation de la taille caractéristique avec l'épaisseur de dépôt.

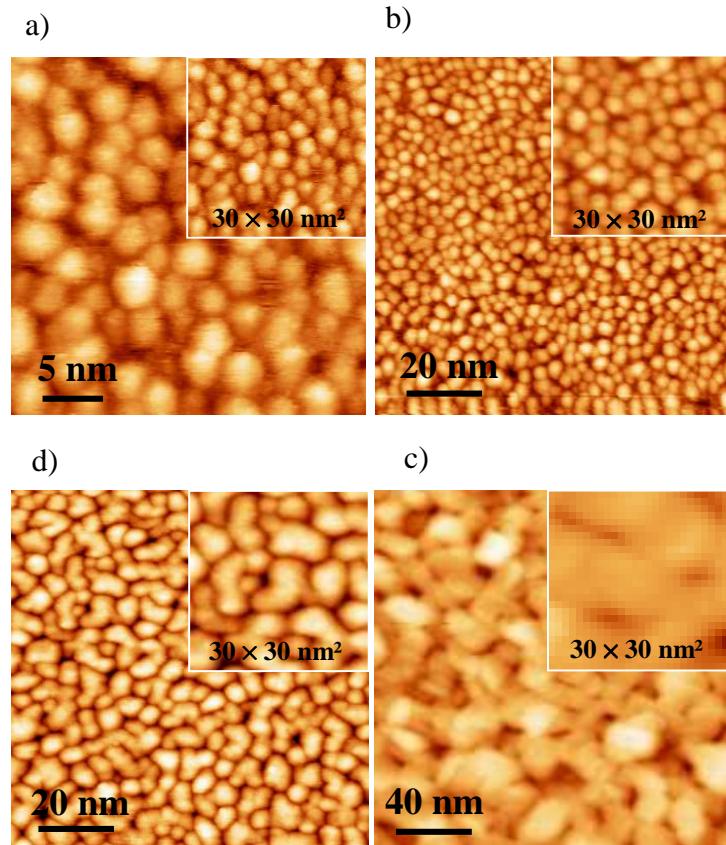


Figure II-43 : Images STM sur des dépôts de cuivre sur Si(001)-H pour des épaisseurs de 0,125 nm (a), 0,25 nm (b), 1 nm (c), 50 nm (d). Les rugosités σ_{rms} correspondantes sont respectivement 0,22, 0,27, 0,36 et 0,58 nm. Le contraste de couleurs correspond à un contraste de position suivant la normale à la surface. En insert sur chaque image, une zone à échelle constante de 30 nm × 30 nm.

Pour analyser et caractériser l'évolution de la morphologie de surface, nous avons calculé la rugosité RMS et la fonction d'auto corrélation moyenne radiale des hauteurs à partir des images enregistrées pour les différentes épaisseurs de cuivre [57].

Soit $h(\mathbf{r}, e)$ la fonction qui décrit l'évolution de la surface. Elle mesure à l'épaisseur moyenne e de cuivre déposé, l'écart de hauteur, h , par rapport à la hauteur moyenne de la surface en un point de la surface à la position \mathbf{r} . L'axe des hauteurs est perpendiculaire au substrat, c'est aussi la direction de croissance.

La fonction d'auto-corrélation des hauteurs normalisée s'écrit :

$$C(r) = \frac{\langle h(r)h(0) \rangle}{\sigma^2}$$

où r est la distance de corrélation qui est fixée pour le calcul de la moyenne spatiale (signifiée par $\langle - \rangle$), $\sigma = \sqrt{\langle [h - \bar{h}]^2 \rangle} = \sqrt{\langle h(0)h(0) \rangle}$ est la rugosité RMS de la surface ($\bar{h} = \langle h \rangle$).

Nous avons caractérisé la hauteur moyenne des îlots par la fluctuation σ_{rms} de la surface et la longueur caractéristique de corrélation latérale par $L(e) = 2r_c(e)$ où r_c est la valeur de première intersection de la courbe d'auto corrélation avec l'axe $C(r)=0$ pour une épaisseur e donnée.

Trois exemples de courbes d'auto corrélation calculées à partir des images enregistrées sur des couches de 0.5, 1 et 1.5 nm d'épaisseur sont représentés à la figure II.44.

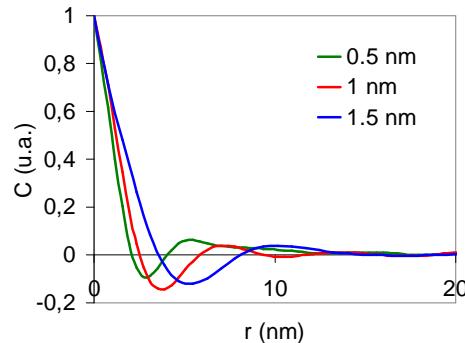


Figure II-44 : Courbes d'auto corrélation des hauteurs calculées à partir des images STM pour des épaisseurs de dépôt de cuivre de 0.5, 1 et 1.5 nm.

Les variations de la longueur L et de la rugosité en fonction de l'épaisseur sont montrées à la figure II.45.

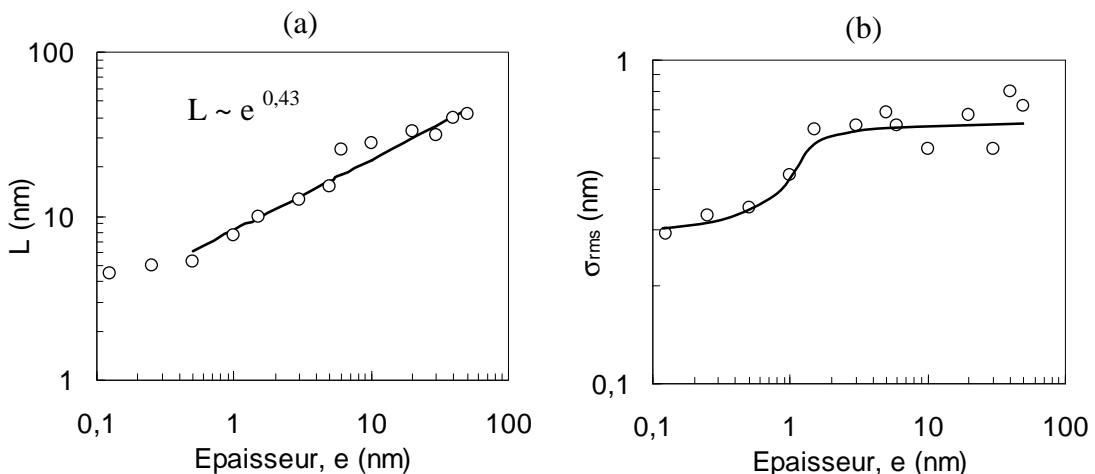


Figure II-45 : a) Evolution de la longueur L caractéristique de la taille des îlots (a) et de la rugosité RMS σ en fonction de l'épaisseur e de cuivre déposé

Dans la gamme d'épaisseur comprise entre 1 et 60 nm, la longueur varie suivant une loi de puissance $L \sim e^{0.43}$. L'existence de cette longueur de corrélation implique que ces surfaces ne sont pas de type self affine.

Dans la littérature, on trouve de nombreuses études expérimentales sur la croissance épitaxiale montrant une morphologie d'îlots avec une distance de séparation bien définie [57 et références incluses]. Les mécanismes de croissance pour l'épitaxie sont alors décrits à partir d'équations continues de la forme :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = F + G + \eta$$

où F caractérise les échanges avec la phase gazeuse (il mesure le flux incident moins le flux désorbé moyen),G ,qui peut regrouper plusieurs termes linéaires ou non linéaires est lié à des mécanismes de diffusion, de relaxation, et de désorption et η , est le terme stochastique [57,58]. La majorité des modèles existants sont utilisés pour décrire des cas idéaux de croissance et en particulier d'homépitaxie : on considère la surface de départ idéalement plane et les structures de croissance avec peu de défauts ;On ne tient alors pas compte de la réactivité d'interface, ni de formation de sous-structures (polycristaux, texture) au cours de la croissance. Une telle approche dans notre cas est alors fastidieuse car le système Cu-Si étant très réactif, le cuivre s'épitaxie sur une structure complexe fortement rugueuse et la structure de croissance présente de nombreux défauts (sous-joints de grains).

L'évolution de la rugosité de surface en fonction de l'épaisseur de cuivre déposé peut-être divisée en deux domaines (voir figure II.45.b) :

- Entre 0 et environ 1 nm d'épaisseur, on observe une augmentation rapide de la rugosité qui coïncide avec la formation de la couche de silicium d'environ 2 nm révélée par microscopie électronique (voir figure II.29 p 55).
- Au delà de 1nm, la rugosité fluctue autour d'une valeur d'environ 0,7 nm. La formation du silicium n'est plus alimentée. C'est le domaine de croissance du cuivre métallique.

II.5.2 Caractérisation de la morphologie de la couche Cu par TEM

La réalisation d'échantillons n'a pu se faire pour des épaisseurs de dépôts trop faibles pour des raisons pratiques. En effet, au cours de l'amincissement ionique, la pulvérisation préférentielle de l'interface limite notre étude à des épaisseurs de cuivre supérieures à 20 nm. Les images de microscopie obtenues sur des coupes transverses (axe de zone [1-10]) d'échantillons et pour des épaisseurs de dépôt de 19, 35, 42 et 70 nm sont montrées à la figure II.46.

La couche de cuivre quelle que soit l'épaisseur de dépôt présente une structure colonnaire de pseudo-grains très faiblement désorientés autour de l'axe de croissance [001] et séparés par des sous-joints de grains perpendiculaires à l'interface qui émergent à la surface du cuivre. Les domaines de contraste différents sur ces images correspondent en effet à des orientations différentes de quelques degrés. A partir des images de microscopie de la figure II.46, nous avons déterminé une taille moyenne (diamètre) de ces colonnes en fonction des épaisseurs. Les valeurs données dans le tableau II.6 ci-dessous ne sont que des estimations. Pour des valeurs plus fiables, il faudrait faire une analyse d'image sur des champs d'observations plus importants.

Epaisseur	19 nm	35 nm	42 nm	70 nm
d (nm)	20 nm	30 nm	40 nm	80 nm

Tableau II.6 : Diamètres des grains colonnaires en fonction de l'épaisseur estimés à partir des images MET de la figure II.46.

Le diamètre est systématiquement environ égal à l'épaisseur de la couche et la morphologie de la surface, c'est à dire l'ondulation de la surface coïncide avec la taille des grains. Les sillons en surface formés à la jonction des grains coïncident avec l'émergence des sous joints de grains [59].

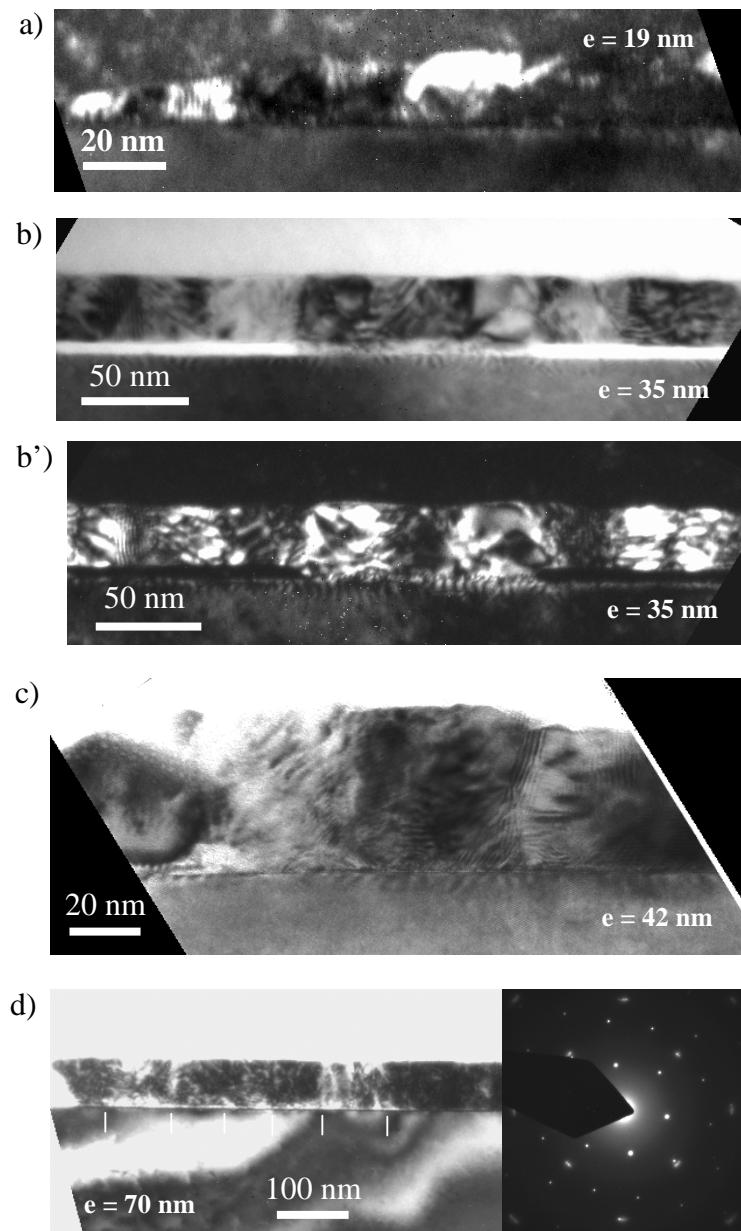


Figure II-46 : Images TEM en axe de zone $[1-10]_{\text{Si}}$ prises sur des échantillons d'épaisseurs différentes de dépôt : a) 19 nm (champ sombre sur la tache Cu 002), b) 35 nm (champ clair), b') 35 nm (champ sombre sur la tache Cu 002), c) 42 nm (champ clair) et d) 70 nm (champ clair et cliché de diffraction).

II.5.3 Discussion et conclusion

Nous avons présenté ici une étude de l'évolution de la morphologie des couches en surface par STM et en profondeur par microscopie électronique. La longueur d'auto corrélation caractéristique de la surface et le diamètre moyen des grains colonnaire augmentent en fonction de l'épaisseur. Cependant nous ne pouvons établir de relation directe entre ces deux paramètres. La longueur L qui suit une loi de puissance, $L \sim e^{0,43}$, varie plus lentement que la taille de grains en fonction de l'épaisseur e , $d \sim e$. Il y a probablement une corrélation entre ces deux paramètres pour les faibles épaisseurs ou la structure granulaire est bien mise en évidence sur les images STM. Cependant nous n'avons pu faire d'observation de la morphologie en microscopie pour des épaisseurs inférieures à 20 nm. Au delà d'environ 30 nm, on observe la formation de terrasses atomiques qui correspond à une annulation de l'angle de texture observé sur les clichés RHEED (page 41). La qualité structurale de la surface s'améliore avec l'épaisseur de dépôt, ce qui signifie probablement une décorrélation entre la morphologie de surface et la morphologie en profondeur.

La forme particulière du siliciure est à l'origine de la structure colonnaire observée. La formation du siliciure s'achève après environ 1,5 nm de dépôt. Le cuivre métallique se met alors initialement en épitaxie sur le silicium dans les sillons formés par les précipités de siliciure, c'est à dire avec une distance de séparation prédéfinie d'environ 15 à 20 nm correspondant à la largeur des précipités.

Ces germes sont désorientés de quelques degrés par rapport à l'axe idéal de croissance [001]. Ils forment alors à leur jonction des sous-joints de grains perpendiculaires à l'interface et émergeant à la surface du cuivre. Cette texture de fibres {001} a pour origine :

- La forte rugosité du substrat siliciuré ($\sigma \sim 0,7$ nm),
- L'inhomogénéité de la structure cristallographique de la surface. Le cuivre se trouve en épitaxie localement sur le silicium et majoritairement sur la structure du siliciure,
- Les désaccords paramétriques de mailles importants, 5.7 % à l'interface Cu/Si et surtout 11 % à l'interface Cu / siliciure.

La croissance de grains dans des films polycristallins recuits à hautes températures a fait l'objet de nombreux travaux [60]. En s'intéressant à l'évolution microstructurale de films épais (~ 1 μm) de cuivre polycristallins réalisés par électrodéposition, Detavernier et al. [61] ont répertoriés et quantifiés les différentes contributions ou forces motrices pour interpréter la cinétique de croissance spontanée des grains à température ambiante. La vitesse de déplacement des joints de grains mesurée est alors d'environ 100 à 200 nm/h. Dans notre cas, si on considère une vitesse de dépôt constante de 0,1 nm/s, la vitesse de déplacement des joints de grains est de l'ordre de 1 nm / s. Au cours du temps la structure évolue de façon à minimiser l'énergie libre du système, c'est à dire essentiellement le rapport surface sur volume.

Il en résulte une mobilité des joints de grains qui peut s'exprimer ainsi :

$$v = M \cdot \Delta G$$

avec M , la mobilité du joint de grain, et ΔG la force motrice.

Dans le cas de films épitaxiés, nous pouvons négliger les excès d'énergie associés aux fautes d'empilement, au blocage par des impuretés, et à la densité de dislocations. Si on néglige l'aspect dynamique de la croissance, les principales forces motrices sont l'énergie de joints de

grains et l'énergie élastique. Le tableau ci-dessous donne les ordres de grandeurs des valeurs ΔG calculées pour notre cas d'étude.

Source	Equation	Données	ΔG (J/cm ³)
Joints de grains	$E_{jg} = \frac{3\gamma_{jg}}{L}$	$L \sim 20 \text{ nm} ; \gamma_{jg} \sim 0.3 \text{ à } 1 \text{ J/m}^2$	$\sim 45 \text{ à } 150$
Déformation élastique liée au désaccord de maille à l'interface Cu / β Cu-Si	$E_{strain} \approx Y_l \epsilon^2$ $Y_l = C_{11} + C_{12} - \frac{2C_{12}^2}{C_{11}}$	$C_{11} \sim 170 \text{ MPa}$ $C_{12} \sim 120 \text{ MPa}$ $\epsilon \sim 11,4 \%$	~ 2

Tableau II.7 : Estimation des forces motrices ΔG pour une croissance de grains activée par l'excès de surface de joints de grains (γ_{jg} et L sont l'énergie de joints de grains et le diamètre moyen des grains) et par les déformations élastiques (Y_l est le module élastique biaxial exprimé pour l'orientation [001] du cuivre).

La principale contribution à la mobilité des joints de grains est alors l'excès d'énergie de joints de grains. Cependant à température ambiante si on estime la mobilité M des joints de grains de faible angle ($<15^\circ$) inférieure à $10^{-9} \text{ cm}^4/\text{Js}$ [61, 62], la force motrice permettant d'obtenir la vitesse de migration des joints de grain observée correspond à $\Delta G > 500 \text{ J/cm}^3$.

La force motrice liée à l'énergie générée par la présence des joints de grains ne permet pas d'expliquer à elle seule la cinétique de croissance observée.

Il faut alors probablement considérer les aspects dynamiques de la croissance hors équilibre thermodynamique. L'apport continu d'atomes de cuivre sur la surface rugosifie localement celle-ci et modifie donc fortement l'énergie de surface [63].

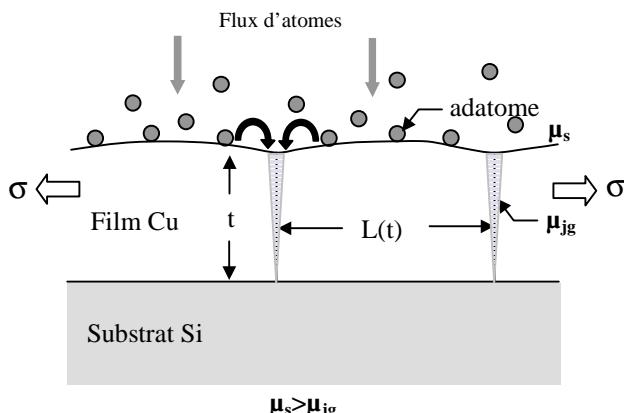


Figure II-47 : Pendant la croissance, la concentration importante d'adatomes implique un excédent d'énergie de surface ($\mu_s > \mu_{jg}$) qui entraîne la diffusion des adatomes de la surface dans les joints de grains. μ_s , μ_{jg} sont les potentiels chimiques de surface et de joint de grains, L et t , la taille de grain et l'épaisseur de dépôt et σ , la contrainte dans le dépôt lié à la relation d'épitaxie et au régime de coalescence des grains. D'après P.R. Guduru et al. [63].

Si à l'équilibre thermodynamique, un atome de cuivre en surface a le même potentiel chimique qu'un atome de cuivre situé au joint de grains, en cours de dépôt, c'est à dire hors

équilibre, le potentiel chimique de la surface saturée en adatomes est alors supérieur à celui des joints de grains. Cette différence de potentiel chimique entraîne alors une diffusion des atomes de cuivre de la surface dans les joints de grains illustrée à la figure II.48. Cette approche a notamment permis de modéliser la cinétique de mise en compression de couches minces polycristallines au cours de la croissance [63].

II.6 Conclusion sur la croissance de Cu sur Si(001)

Nous avons montré à partir des caractérisations par RHEED et par spectrométrie Auger l'importance de la préparation des surfaces Si(001) pour l'épitaxie du cuivre à température ambiante. L'hydrogénéation des surfaces est une étape nécessaire pour une croissance du cuivre (001). En particulier, **l'hydrogénéation permet de diminuer de moitié l'interdiffusion et ainsi la formation contrôlée d'un siliciure épitaxié**. L'étendue de la zone d'interdiffusion est d'environ 2 nm sur substrats hydrogénés et deux fois plus importante sur substrats non hydrogénés.

La structure du siliciure formé sur les substrats hydrogénés a été identifiée à partir de caractérisations par microscopie électronique et par diffraction de rayons X en incidence rasante. Elle ne correspond pas à la phase η -Cu₃Si reportée dans la littérature. Le siliciure a une structure cubique centrée proche de la structure de la phase haute température β Cu-Si du diagramme de phases à l'équilibre thermodynamique mais avec un paramètre de maille légèrement supérieur $a = 0,287 \pm 0,001$ nm. La formation du siliciure est alimentée pendant les 1 à 2 premiers nanomètres de dépôt du cuivre. Les précipités sont des lentilles allongées d'environ 15 à 20 nm de diamètre disposées le long de l'interface et formant ainsi une couche quasi-continue d'environ 2 nm d'épaisseur. Le siliciure est dans un état de compression sur le silicium ($\varepsilon_{\parallel} \sim -1,4\%$).

On constate que le cuivre se trouve alors en épitaxie sur une structure très rugueuse et inhomogène, c'est à dire sur le silicium et majoritairement sur le siliciure malgré un désaccord paramétrique de maille d'environ 11%. La morphologie particulière de ce siliciure conditionne alors la morphologie de croissance du cuivre qui suit. En effet, les germes de cuivre s'épitaxient initialement sur le silicium dans les sillons inter-précipités, c'est à dire avec une distance de séparation entre germes prédéfinie par la taille des précipités de siliciure. Les germes de cuivre croissent et forment à leurs jonctions un réseau de sous joints de grains perpendiculaires à l'interface et émergeants à la surface.

Nous avons également caractérisé la morphologie de croissance du cuivre en surface par microscopie à effet tunnel et en profondeur par microscopie électronique en transmission. La longueur d'auto corrélation caractéristique de la surface et la taille latérale homogène des pseudo grains colonnaires augmentent avec l'épaisseur du dépôt. Cependant nous ne pouvons établir de relation directe entre ces deux paramètres. La longueur L qui suit une loi de puissance, $L \sim e^{0.43}$, varie plus lentement que la taille de grains en fonction de l'épaisseur e , $d \sim e$.

La croissance latérale observée s'apparente à de la croissance normale activée par une minimisation de l'énergie de sous joints de grains en cours de dépôt.

**CHAPITRE III : CROISSANCE DE SYSTEMES
METALLIQUES A ANISOTROPIE MAGNETIQUE
PERPENDICULAIRE SUR Si(001) : Cu/Ni et ALLIAGE
ORDONNE FePd.**

III.1 Introduction

Depuis 1956, année de la commercialisation du premier disque dur à mémoire magnétique par IBM, la densité d'information des médias à enregistrement n'a cessé d'augmenter. Si aujourd'hui elle progresse toujours, il existe une limite physique à la réduction de la taille du bit d'enregistrement : pour des tailles de domaines très petites vient se poser en effet le problème des effets thermiques, qui peuvent déstabiliser l'aimantation dans la zone enregistrée, entraînant ainsi la perte de l'information. Pour approcher cette limite physique, et éventuellement la dépasser, de nombreuses études à caractère fondamental ont été réalisées depuis une dizaine d'années et continuent aujourd'hui.

La majorité des disques durs à mémoire magnétique utilise aujourd'hui le principe de l'enregistrement longitudinal, c'est à dire que la direction de l'aimantation est orientée dans le plan du disque. Afin d'obtenir des densités d'enregistrement plus fortes, il est nécessaire de stabiliser des particules de plus en plus petites, et donc d'utiliser des matériaux à plus forte anisotropie.

Actuellement les technologies les plus prometteuses pour les futurs médias d'enregistrement magnétique sont :

- L'enregistrement perpendiculaire avec l'utilisation de matériaux à forte anisotropie uniaxiale (alliages ferromagnétique ordonnés tel que FePd),
- L'utilisation de support d'enregistrement nanostructurés (un bit= un nanoélément magnétique).

L'utilisation de médias à aimantation perpendiculaire permettrait d'augmenter d'un facteur dix la densité d'information car dans cette configuration, les domaines magnétiques sont plus stables vis à vis de l'instabilité thermique. Dans ce contexte, de nombreux travaux ont été déjà réalisés sur la compréhension de l'origine de l'Anisotropie Magnétique Perpendiculaire. Si, en général, l'aimantation dans les couches minces magnétiques tend spontanément à être dans le plan de la couche sous l'effet du champ démagnétisant, il existe différentes sources d'anisotropie uniaxiale qui permettent de fabriquer des couches minces à aimantation perpendiculaire : l'anisotropie de surface et/ou d'interface, les effets magnétoélastiques ou encore l'anisotropie uniaxiale d'origine magnétocristalline que présentent certains matériaux.

Si pour ces nouvelles applications industrielles concernant l'enregistrement magnétique la pulvérisation cathodique est largement utilisée, l'Epitaxie par Jets Moléculaire reste couramment utilisée pour des recherches plus en amont sur la compréhension des propriétés des couches minces. De nombreuses études sur des systèmes épitaxiés et donc relativement proches d'une structure idéale avec peu de défauts, sont réalisées pour comprendre les relations entre structure de croissance et propriétés magnétiques.

Actuellement, on trouve deux principaux types de systèmes à anisotropie magnétique perpendiculaire : les multicouches métalliques Cu/Ni, Cu/Co et les alliages ordonnés tels que FePd et FePt. Le système Cu/Ni épitaxié sur Si(001) à contribué dans les années 1990 à la compréhension et la modélisation de l'anisotropie magnétique perpendiculaire, mais le faible moment magnétique atomique du Ni ($0.6 \mu_B$) et la nécessité d'utiliser alors des structures multicouches limitent les applications potentielles de ces structures à l'échelle nanométrique.

Les alliages ordonnés (FePd et FePt) qui ont fait l'objet de nombreuses études au sein du laboratoire Nanostructures et Magnétisme du CEA de Grenoble sont des candidats prometteurs pour la réalisation de média d'enregistrement à haute densité. En effet, les films minces d'alliages ordonnés présentent une forte anisotropie magnétique perpendiculaire qui en repoussant la limite super-paramagnétique, c'est à dire en rendant les bits magnétiques thermiquement plus stables, permettrait de diminuer la taille des grains nécessaires au stockage de l'information. On accroîtrait ainsi la densité d'enregistrement. La plupart des études réalisées sur les alliages ordonnés concernent des films minces épitaxiés sur des substrats Mg0(001). L'utilisation de ces substrats favorise la croissance de couches de bonne qualité structurale et est donc adaptée pour une approche fondamentale des propriétés de ces alliages. Cependant peu d'études ont été réalisées sur la faisabilité d'épitaxier ces alliages sur silicium. Pourtant, depuis quelques années, la nanostructuration des substrats de silicium, notamment l'élaboration de réseaux de plots (nanodots) à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres offre de nouvelles perspectives pour le développement des médias hautes densités et font du silicium le matériau encore incontournable pour la plupart des applications de la micro- et nanoélectronique.

Dans ce chapitre nous présentons deux études distinctes : L'une concerne le système Cu/Ni pour lequel on montrera les effets de la ségrégation du cuivre en cours de croissance sur les propriétés magnétiques de la couche. La deuxième étude montre la possibilité de faire croître pour la première fois sur Si(001) l'alliage ordonné L1₀-FePd présentant une forte anisotropie magnétique perpendiculaire en utilisant un siliciure métallique (le siliciure de cuivre étudié au chapitre précédent ou ζ_{β} -FeSi₂) comme couche d'accrochage pour la reprise d'épitaxie.

III.2 Système Cu / Ni épitaxié sur Si(001) : interdiffusion et magnétisme

Malgré les nombreuses études sur le système Cu/Ni et en particulier sur les propriétés d'anisotropie magnétique, il reste des controverses sur la chute importante de la valeur du moment magnétique mesuré pour de faibles épaisseurs de Ni. L'interdiffusion chimique à l'interface Ni/Cu en cours de croissance semble être une des explications les plus probables pour expliquer ces observations.

Aussi, l'objet de cette étude est de caractériser l'interdiffusion à l'interface du système Cu/Ni épitaxié sur Si(001) et de montrer à partir d'un modèle de ségrégation son effet sur les propriétés magnétiques de la couche.

Nous présenterons dans un premier temps le système Cu/Ni, les propriétés magnétiques des multicouches en exposant notamment les controverses sur les origines de l'abaissement du moment magnétique, et une introduction au phénomène de ségrégation. La seconde partie sera consacrée à la caractérisation de l'interdiffusion à l'interface Cu/Ni par Spectrométrie d'Electrons Auger. A partir des spectres expérimentaux et d'un modèle de ségrégation nous déduirons ainsi les profils de concentrations dans une couche Cu/Ni. Finalement, nous comparerons les valeurs du moment magnétique moyen des couches calculées à partir des profils de concentrations avec les mesures expérimentales reportées dans la littérature et avec nos mesures effectuées par Réflectivité de Neutrons (P.N.R.) au Laboratoire Léon Brillouin (L.L.B.) de Saclay.

III.2.1 Introduction au système Cu/Ni et aux propriétés magnétiques

III.2.1.1 Caractéristiques du système Cu-Ni en volume

Les principales caractéristiques des éléments purs cuivre et nickel à l'état massif sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Elément	Numéro atomique	Structure cristalline	Paramètre de maille [nm]	Energie de surface* (001) à T_f [J/m ²]	Propriétés magnétiques
Cu	29	CFC	0,361	1.640	Métal non magnétique
Ni	28	CFC	0,352	2.080	Métal ferromagnétique, $T_c=358^\circ\text{C}$

* énergie de surface à la température de fusion d'après W.R. Tyson [64]

Sur le diagramme de phases du système Cu-Ni présenté à la figure III.1, le liquidus et le solidus sont tirés de l'expérience. Pour le domaine des basses températures, le diagramme est issu d'une modélisation thermodynamique. Sachter et al. ont cependant montré expérimentalement l'existence de phases alliées à basse température sur des films d'alliages Cu-Ni [65].

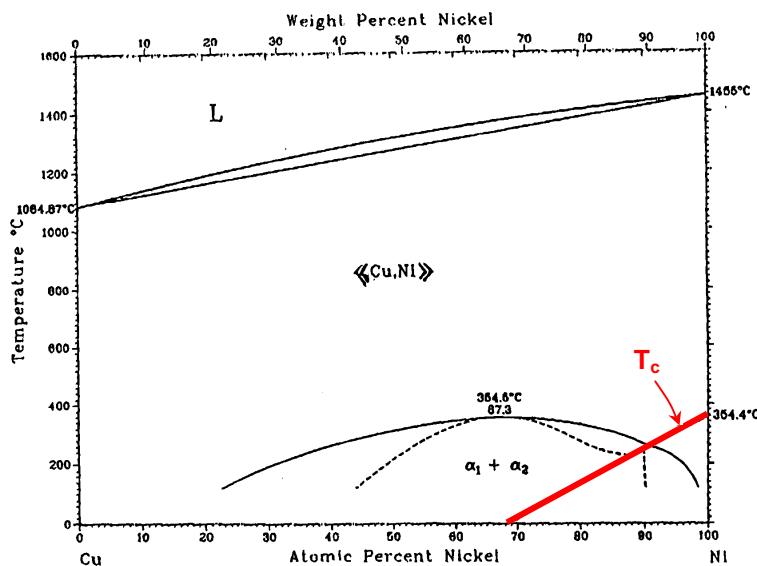


Figure III-1: Diagramme de phase à l'équilibre thermodynamique du système Cu-Ni et variation de la température de Curie, T_c , en fonction de la composition tiré de "Binary alloy phase diagrams", Massalski, ASM International.

III.2.1.2 Multicouches Cu(001)/Ni/Cu, un système à Anisotropie Magnétique Perpendiculaire (AMP)

Malgré le faible moment magnétique par atome de Ni, $0.6 \mu_B$, soit trois fois moins que pour le fer et une température de Curie relativement faible de 354°C , le système épitaxié Ni/Cu(001) reste particulièrement intéressant pour l'étude de l'anisotropie magnétique dans les couches minces [66].

Ceci pour trois raisons :

- Premièrement, le nickel a une densité d'énergie magnétostatique ou du champ démagnétisant K_{MS} relativement faible ($K_{MS}(\text{Ni})$ environ $1/10 K_{MS}(\text{Fe})$), celle-ci étant la principale composante de l'anisotropie défavorable à une aimantation perpendiculaire. $K_{MS} = -\frac{1}{2}\mu_0 M_s^2$ avec M_s l'aimantation saturée.
- Deuxièmement, la densité d'énergie de couplage magnétoélastique K_{ME} du Ni est élevée et favorise l'AMP. $K_{ME} = 2B_1\varepsilon(h)$ avec $B_1=6.2 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$ le coefficient de couplage magnétoélastique, $\varepsilon(h)$ la déformation élastique dans le plan en fonction de l'épaisseur h de Ni. Pour une déformation de désaccord paramétrique des mailles de 2% $K_{ME} \sim 10^5 \text{ J/m}^3$.
- Finalement, le système Cu(001)/Ni a un désaccord de maille relativement faible (2.6 %) qui permet ainsi une croissance cohérente pour une épaisseur raisonnable (de 0 à 1,8 nm) et donc une bonne épitaxie.

L'équation proposée jusque là pour décrire l'anisotropie magnétique dans le système sandwich Cu(001)/Ni/Cu épitaxié est donnée par [67] :

$$K_{\text{eff}} = -\frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 + 2B_1 \epsilon(h) + 2 \frac{B^s}{h} \epsilon(h) + 2 \frac{K^s}{h} \quad (\text{III.1})$$

Où en plus des termes d'anisotropie magnétique de volume (du champ démagnétisant et de couplage magnétoélastique) il faut ajouter les termes d'anisotropie des interfaces/surfaces : B^s et K^s sont respectivement les coefficients d'anisotropie magnétique de surface dépendant et indépendant de la déformation à l'interface Ni/Cu(001) ($B^s \approx -50 \text{ mJ/m}^2$ et $K^s \approx +0,85 \text{ mJ/m}^2$). B^s est appelé aussi coefficient de couplage magnétoélastique de surface. L'anisotropie magnétocristalline du Ni massif est négligeable et n'est pas prise en compte dans l'équation (III.1). Par convention K_{eff} est donc positif dans le cas d'une anisotropie d'aimantation perpendiculaire et négatif pour une anisotropie d'aimantation dans le plan de la couche.

Ce modèle vérifie les limites expérimentales du domaine d'épaisseur où l'on observe une AMP, c'est à dire de 2 à 13,5 nm. La figure III.2 montre la variation de $K_{\text{eff}} \cdot h$ en fonction de l'épaisseur h de Ni pour le système Cu(001)/Ni/Cu et pour le système Cu(001)/Ni. Le système Ni/Cu est actuellement celui pour lequel le domaine d'épaisseur d'AMP est le plus large. La limite supérieure de ce domaine est attribuée à l'augmentation du terme d'anisotropie magnétostatique, cependant quelques doutes subsistent quant à l'interprétation de la limite inférieure. Le passage d'une AMP à une anisotropie dans le plan à environ 2 nm serait attribué selon C.A. Ballentine et G. Bochi au terme négatif d'anisotropie magnétoélastique de surface moyenne des deux termes relatifs aux deux interfaces de la couche de Ni [66].

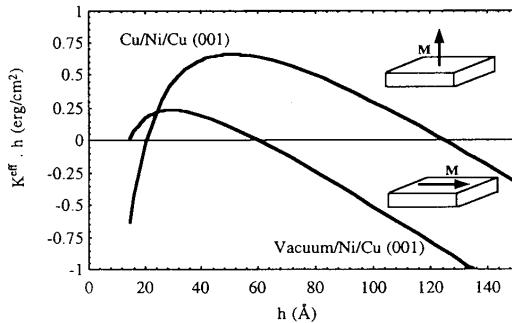


Figure III-2 : Variation de $K_{\text{eff}} \cdot h$ en fonction de l'épaisseur h de la couche de Ni, dans le système sandwich Cu(001)/Ni/Cu et Cu(001)/Ni/vide en accord avec l'équation. D'après Bochi et al. [67].

Un exemple de cycle d'hystérésis obtenu par mesure au SQUID à température ambiante sur un échantillon Cu(001)/Ni/Cu épitaxié sur Si(001) avec une épaisseur de 4,5 nm de Ni est représenté à la figure III.3. L'Anisotropie Magnétique Perpendiculaire est mise en évidence par le caractère de facile aimantation du cycle lorsque le champ est appliqué perpendiculairement à l'échantillon. Le retournement de l'aimantation dans la couche se fait brutalement. La forme penchée du cycle obtenu sous champ parallèle et la valeur élevée du champ à saturation indiquent que l'axe dans le plan de la couche correspond au contraire à un axe difficile d'aimantation.

Le moment par atome calculé à partir du moment à saturation de l'échantillon est d'environ $0.42 \pm 0.05 \mu_B$. On trouve de même que S. Hope et al. [68] une valeur du moment magnétique assez faible par rapport aux $0.6 \mu_B$ par atome de Ni normalement attendu.

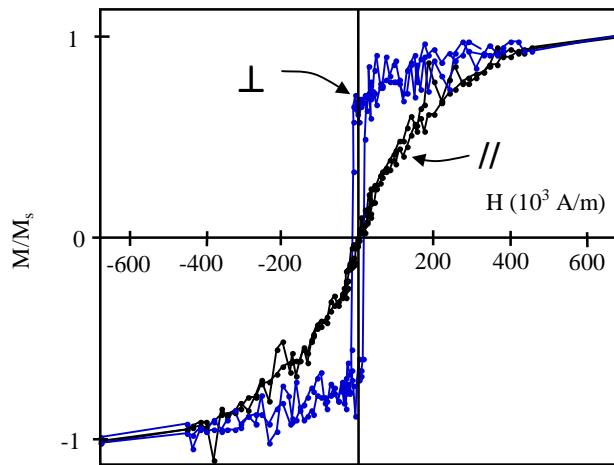


Figure III-3 : Cycles d'aimantation enregistrés par SQUID à température ambiante sur un échantillon Si(001)/Cu/Ni(4,5 nm)/Cu. Champ H appliquée // et \perp au plan du film.

Si l'anisotropie magnétique du système Cu/Ni a été intensivement étudiée et interprétée, l'abaissement du moment magnétique observé pour les couches de faible épaisseur fait toujours l'objet de controverses.

Différentes études effectuées récemment rapportent des conclusions assez différentes sur l'origine de l'abaissement du moment magnétique [69] :

- L'existence d'une **zone d'interdiffusion** due à une ségrégation des atomes de Cu dans les structures épitaxiées Si(001)/Cu/Ni/Cu pourrait être une des raisons. S. Hope et al. [68, 70], en s'appuyant notamment sur des expériences de P.N.R. et de caractérisation Auger, concluent cependant que s'il existe effectivement une interdiffusion, celle-ci est très faible et ne s'étend que sur quelques 0,1 nm. Ils suggèrent que pour des épaisseurs inférieures à 10 nm de nickel, la déformation induite dans la couche de nickel modifie l'anisotropie de la couche et son moment magnétique moyen. Cependant la déformation de la couche ne suffit pas à expliquer l'importante diminution du moment observée.
- Ney et al. [69] n'ont pas observé d'abaissement du moment magnétique pour des couches de nickel d'épaisseur comprise entre 4 et 20 MC déposées sur Cu(001). Cependant, pour une épaisseur inférieure à 5 MC, lorsque la couche de nickel est recouverte d'une couche de cuivre de 5 nm (capping layer), le moment magnétique mesuré est de $0.45 \mu_B$. Le **moment de la surface** libre du nickel serait supérieur à celui du nickel massif et serait compensé par un **moment à l'interface** Cu/Ni inférieur à celui du massif. Dans le cas d'une structure sandwich Cu/Ni/Cu, seules les contributions des interfaces interviennent. Le moment atomique moyen pour une faible épaisseur est alors abaissé. Si l'augmentation du moment de la surface libre du nickel est expliquée à partir d'une diminution du nombre de coordination des atomes en surface, il n'y a pas d'explication avancée pour interpréter l'abaissement du moment à l'interface Cu/Ni. Cependant ces

observations invalident l'hypothèse de ségrégation du cuivre et donc l'existence d'une zone d'interdiffusion.

Si le phénomène de ségrégation de surface du Cu dans les alliages Cu-Ni n'est plus à démontrer [71], une certaine incertitude persiste quant à la ségrégation (dynamique) du Cu au cours de la croissance dans les systèmes multicouches Ni/Cu. L'existence d'une couche « morte » du point de vue magnétique, due à une interdiffusion à l'interface Ni/Cu, semble pourtant pouvoir expliquer cette chute du moment magnétique. En effet, l'addition de Cu au Ni a pour effet de diluer les propriétés magnétiques de l'alliage comme le moment à saturation. L'incorporation de Cu entraîne ainsi une décroissance linéaire de la température de Curie de 630 K pour 0 % de Cu à 0 K pour 32 % de Cu (Figure III.1). La conséquence est une diminution linéaire du moment magnétique de $0.6 \mu_B$ dans le Ni pur à $0 \mu_B$ à 32 % de Cu. Une ségrégation du cuivre sur quelques monocouches affecterait ainsi fortement le moment atomique moyen.

III.2.2 Ségrégation de surface et ségrégation dynamique

Nous avons vu les états d'équilibre du système Cu-Ni en volume. Un autre champ d'investigation est l'étude des alliages de surface. Ces études peuvent se répartir en trois catégories :

- Etude de l'effet d'un recuit sur la composition en surface d'un alliage massif de composition initialement homogène (surface d'alliage).
- Etude de l'évolution en température de la composition d'une couche mince d'élément A déposée sur un substrat d'élément B (alliage de surface).
- Etude de la ségrégation en cours de croissance d'une couche mince d'un élément A sur un substrat d'élément B (ségrégation dynamique).

L'observation des phénomènes de ségrégation pour les deux premières catégories se fait sur des systèmes proches de l'équilibre thermodynamique.

La troisième catégorie d'étude quant à elle se fait sur un système hors équilibre thermodynamique où les aspects cinétiques de la croissance (vitesse des flux, diffusion de surface, de volume) doivent être pris en compte. Les études de ségrégation dynamique sont pour cela généralement complexes et peu de travaux existent à ce jour.

III.2.2.1 Ségrégation superficielle

Pour un alliage $A_{1-x}B_x$ à l'équilibre, la concentration près de la surface diffère généralement de celle de volume, ce phénomène étant couramment appelé ségrégation superficielle. De nombreuses études tant expérimentales que théorique ont été menées sur ce point. La plus grande partie des expériences sur le système Cu-Ni a été réalisée par des caractérisations Auger [72].

D'un point de vue thermodynamique, la ségrégation superficielle est régie par trois forces motrices [73] :

- l'énergie de surface qui tend à faire ségréger en surface l'élément possédant l'énergie de surface la plus faible (effet chimique).
- l'effet de taille, qui tend à faire ségréger le plus gros élément en surface (effet élastique).
- La solubilité et la tendance à la mise en ordre qui modifient la forme du profil de ségrégation.

III.2.2.2 Ségrégation dynamique

En ce qui concerne la ségrégation dynamique en cours de croissance, il existe, à notre connaissance, peu de modèles théoriques disponibles dans la littérature. Seules quelques études récentes traitent des systèmes métalliques : Ag/Ni [74] et Au/Ni [3, 75].

Si l'on compare les énergies de surface du cuivre et du nickel, respectivement 1.64 et 2.08 J/m² à la température de fusion d'après Tyson [64], on peut s'attendre à un effet surfactant des atomes de Cu lors de la croissance du Ni.

III.2.3 Elaboration d'échantillons pour les mesures Auger

Une représentation schématique de l'arrangement des mailles du cuivre et du nickel sur Si(001) est donnée à la figure III.4 qui est une projection dans le plan de croissance des différentes mailles. La croissance du nickel sur le cuivre est une croissance cube sur cube avec un désaccord paramétrique $f \sim -2.5\%$.

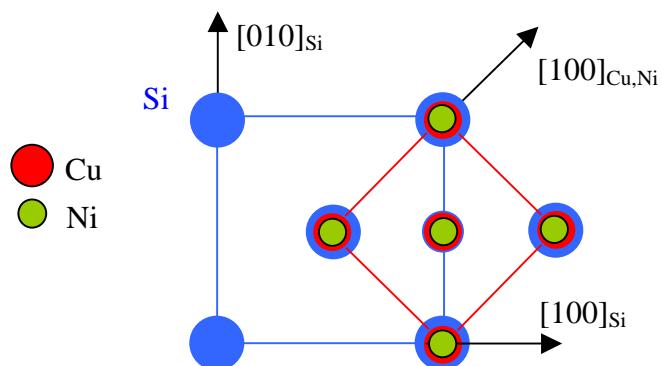


Figure III-4 : Schéma des mailles Si, Cu et Ni projetées dans le plan de croissance.

Les substrats Si(001) sont préparés pour cette étude par voie humide. Ils sont dans un premier temps dégraissés par un passage successif dans des bains de trichloroéthylène, acétone et

éthanol puis immergés dans une solution d'acide fluorhydrique dilué à 10% pour éliminer l'oxyde natif en surface.

La qualité du substrat est contrôlée *in situ* à l'aide du RHEED. Un exemple de diagramme RHEED obtenu dans le cas d'une bonne préparation de surface est représenté à la figure III.5. Le signal diffus est relativement faible et l'on peut observer des lignes de Kikuchi caractéristiques d'une bonne qualité cristalline de la surface.

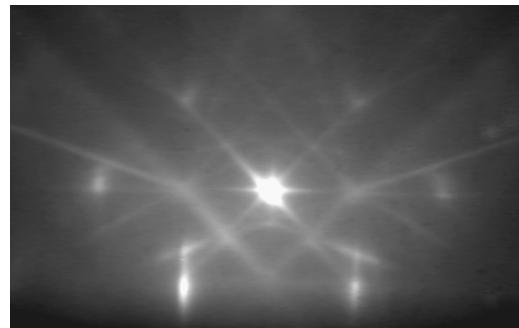


Figure III-5 : Diagramme RHEED sur substrat Si(001) suivant l'azimuth [100].

Une couche tampon épaisse de cuivre est déposée par EJM à une vitesse de 5 MC par seconde (1 nm/s) et jusqu'à une épaisseur d'environ 60 nm. Le diagramme RHEED obtenu sur le dépôt de cuivre montre des taches bien définies caractéristiques d'une structure 3D, donc d'une surface rugueuse (figure III.6.a).

Pour améliorer la morphologie de surface, et ainsi diminuer la rugosité, un recuit dit de lissage est effectué avant le dépôt de Ni. Le recuit permet d'augmenter la diffusion en surface des atomes de cuivre, et donc une réorganisation de la surface qui tend à se lisser. La température de recuit nécessaire est d'environ 200°C, c'est à dire très proche de la température critique de formation du siliciure (environ 260°C).

Au cours du recuit, le lissage de la surface induit un étirement des taches du diagramme RHEED suivant la normale à la surface [001]. La figure de diffraction tend alors progressivement vers une structure de bâtonnets comme on peut l'observer sur la figure III.6.b.

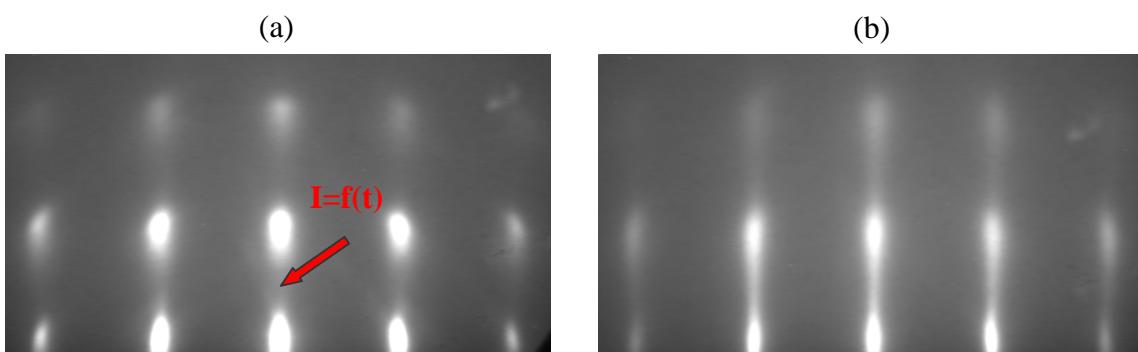


Figure III-6 : Diagrammes RHEED obtenus sur la couche tampon de Cu(001) avant (a) et après recuit (b). La flèche indique la zone ponctuelle où est effectuée la mesure d'intensité en fonction du temps de recuit.

Le contrôle du lissage est effectué par mesure de l'intensité du signal RHEED sur un écran vidéo à l'aide d'une fibre optique positionnée entre les deux taches centrale du diagramme (le point de mesure est indiqué par un flèche sur la figure III.6.a). La variation de l'intensité du signal en fonction du temps de recuit est représentée sur la figure III.7, qui correspond à un échantillon « raté ». On remarque en effet une augmentation de l'intensité qui tend vers une valeur asymptotique vers 200 secondes et qui chute brutalement en moins de 5 secondes. Cette perte d'intensité est due à la formation du silicide qui modifie le diagramme RHEED. La procédure normale pour un lissage optimal de la surface consiste à abaisser rapidement la température dès que le palier est atteint soit après un temps de recuit de quelques minutes.

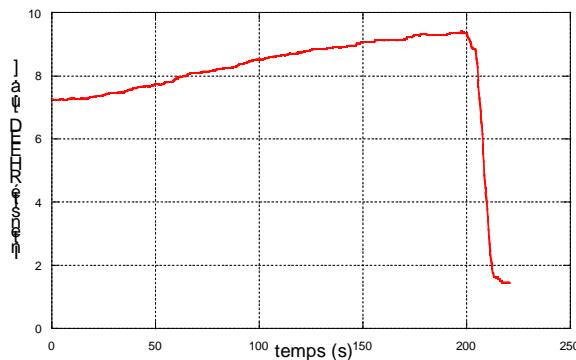


Figure III-7 : Evolution de l'intensité du signal RHEED sur une couche mince de Cu(001) épitaxiée sur Si(001). La chute de l'intensité après 200 secondes traduit un changement rapide (en quelques secondes) de la structure de la surface du Cu dû à la formation du silicide

Pour vérifier l'effet de lissage et avoir un aperçu de la topographie de la surface du dépôt de Cu, nous avons caractérisé la surface avant et après recuit par Microscopie à Effet Tunnel (STM). L'analyse des images obtenues (figure III.8) montre effectivement une réorganisation de la surface et une diminution de la rugosité.

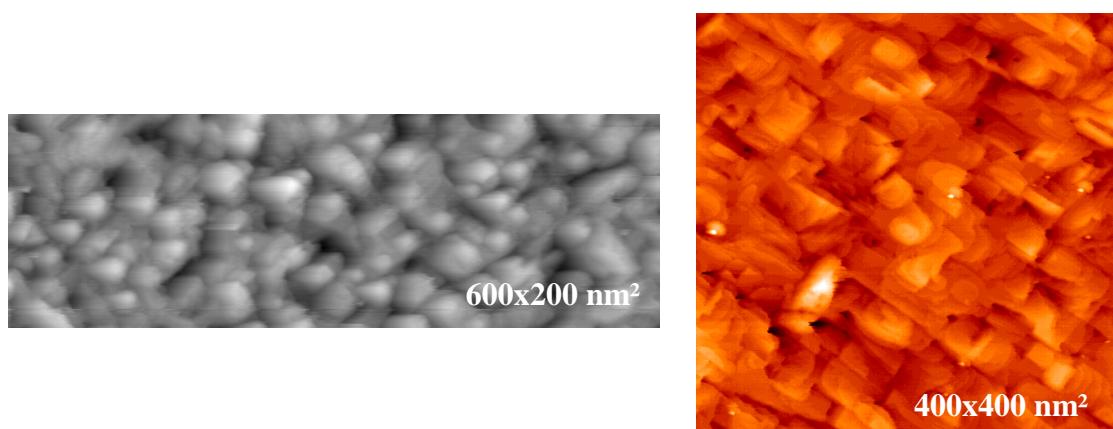


Figure III-8 : Images STM sur le dépôt de Cu(001) avant (à gauche) et après recuit (à droite).

Avant recuit la morphologie de la surface du cuivre se caractérise par une rugosité pic à pic relativement importante de l'ordre de 5 nm (1.4 nm pour l'écart quadratique moyen

ou RMS). Après recuit, les atomes de Cu se sont réorganisés de façon à former des terrasses atomiques, diminuant la rugosité de moitié (2.5 nm pic à pic et 0.8 nm RMS). On peut en effet observer sur les images l'apparition de terrasses rectangulaires caractéristiques de marches atomiques se formant préférentiellement selon les directions <100>.

La qualité de la surface étant optimisée, on effectue alors un coin de nickel, c'est à dire un dépôt présentant un gradient constant d'épaisseur comprise alors entre 0 et 5 nm (figure III.9). Cette géométrie particulière est obtenue en déplaçant un masque placé devant l'échantillon au cours du dépôt. De part et d'autre du coin de nickel nous avons une zone épaisse de cuivre non recouvert et un dépôt épais de nickel ($\sim 150 \text{ \AA}$) devant servir à l'enregistrement des spectres de références du cuivre et du nickel pour le traitement des données Auger.

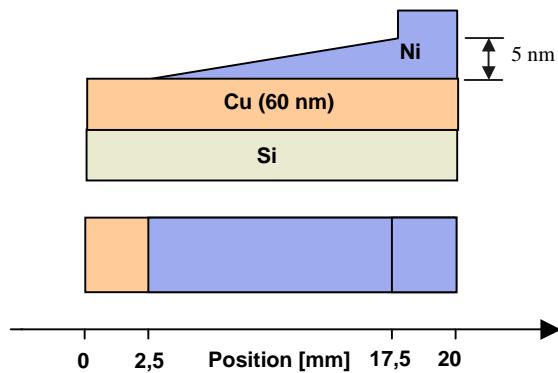


Figure III-9 : Schéma d'un échantillon coin de Ni sur un substrat de Si(001)/Cu pour la caractérisation Auger (vue en coupe et vue de dessus).

III.2.4 Caractérisation par spectrométrie Auger de l'interface Cu/Ni

A partir de l'enregistrement d'un grand nombre de spectres le long de l'échantillon coin de nickel déposé sur Si(001)/Cu, nous avons caractérisé l'interdiffusion à l'interface Cu / Ni. Les électrons incidents arrivent sur l'échantillon avec une énergie de 3 keV. L'intensité des électrons Auger émis par les atomes de cuivre et de nickel est recueillie par un analyseur CMA (Cylinder Miror Analyser). Nous avons suivi volontairement les signaux d'émission Auger pour deux gammes d'énergies différentes :

- Gamme hautes énergies avec les pics d'émission du cuivre et du nickel respectivement à 920 et 848 eV. Nous pourrons ainsi comparer nos résultats avec ceux de J. Lee et J.A.C. Bland [70].
- Gamme basses énergies avec les pics d'émission du cuivre et du nickel respectivement à 60 et 61 eV. A cette épaisseur la résolution en profondeur qui est liée à la longueur d'échappement des électrons Auger est bien meilleure par rapport au domaine de hautes énergies.

Les données sont traitées en utilisant une procédure originale de décomposition des spectres en composantes principales (ou analyse factorielle) qui est présentée dans l'annexe à la fin de ce rapport.

III.2.4.1 Gamme d'énergie 780-950 eV

La matrice de donnée constituée de l'ensemble des spectres enregistrés le long de l'échantillon Ni/Cu est représentée à la figure III.10. L'axe des abscisses correspond à la gamme d'énergie de mesure (780 eV à 920 eV), l'axe des ordonnées à la position du point de mesure sur l'échantillon ou l'épaisseur de dépôt et le contraste de l'image traduit l'amplitude du signal Auger. Le contraste de cette figure est à comparer avec les spectres de référence des éléments purs Cu et Ni (spectres mesurés et moyennés sur les zones de cuivre épais et de Ni épais aux extrémités de l'échantillon).

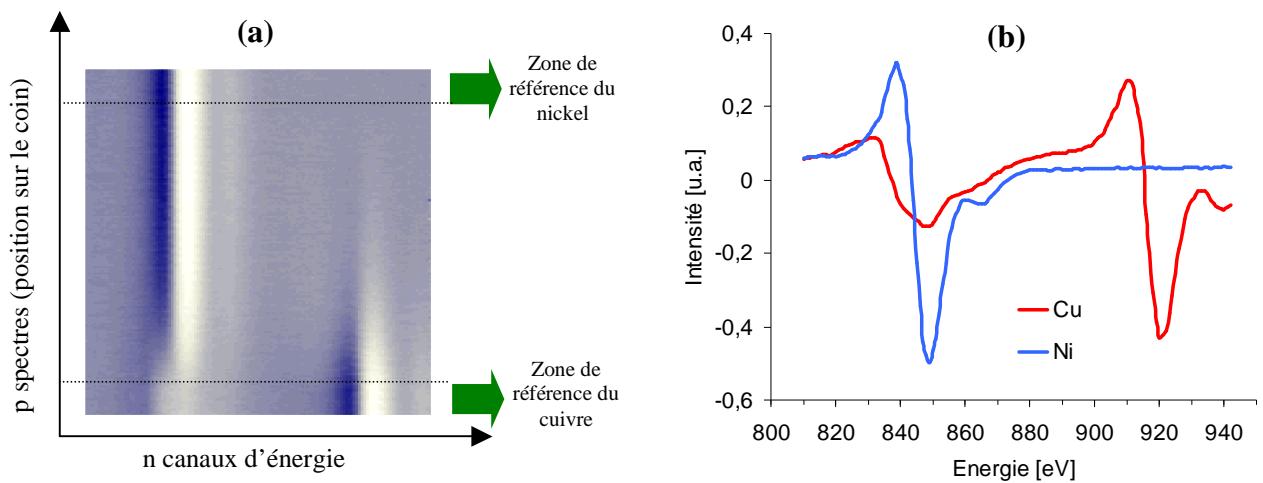


Figure III-10 : a) Représentation 2D des spectres Auger enregistrés sur l'échantillon coin de nickel sur Si(001)/Cu dans la gamme d'énergie 780-950 eV. La variation du contraste correspond à une variation de l'amplitude du signal Auger. b) Spectres de références du Cu pur et du Ni pur dans la gamme d'énergie 780-950 eV.

Les trois premières valeurs propres de la matrice sont : 287.256, 53.0008, 0.361435. La troisième valeur propre qui à priori semble négligeable est nécessaire cependant pour reproduire au bruit près les spectres expérimentaux. La figure III.11 rassemble l'ensemble des résultats issus de la décomposition des spectres en composantes principales : les spectres de références Cu, Ni et une troisième composante de faible intensité dont la nature sera discutée un peu plus loin (figure III.11.a), les intensités normalisées associées (figure III.11.b), et un exemple de spectre obtenu pour 6 MC de cuivre déposé ainsi que le spectre reconstruit à partir des spectres de référence du cuivre et du nickel seuls (figure III.11.c). On remarque bien dans cet exemple où l'on néglige la troisième composante (valeur propre) un écart entre le spectre expérimental et reconstruit.

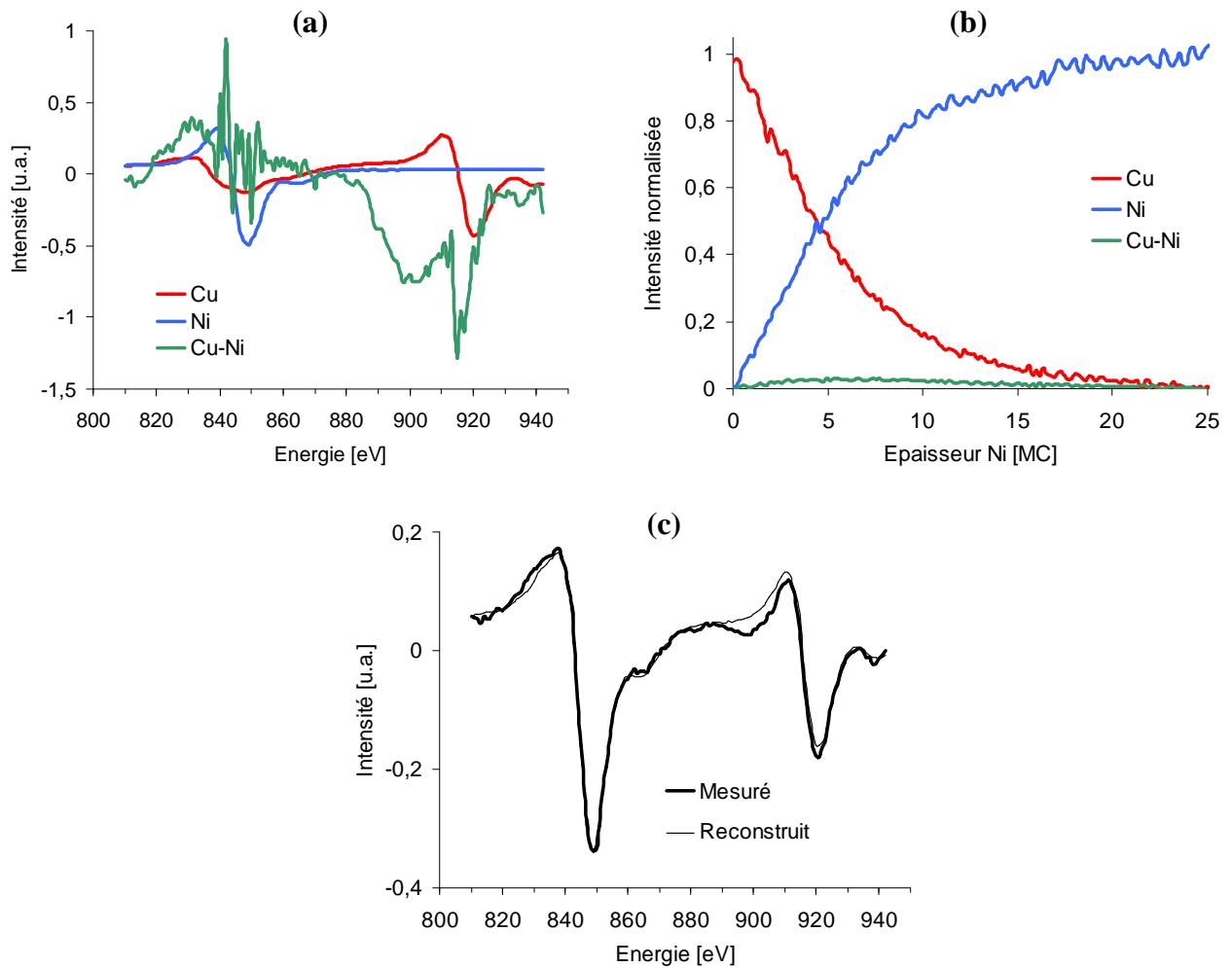


Figure III-11 : Résultats de l'analyse factorielle issus du traitement en composantes principales des spectres enregistrés sur le dépôt coin de nickel sur Si(001)/Cu pour la gamme d'émission Auger 780-950 eV : a) Spectres Auger des références Cu, Ni et de la troisième composante intitulée Cu-Ni, b) Intensités normalisées associées aux trois composantes Cu, Ni et Cu-Ni et c) Spectres expérimental et reconstruit à partir des 2 composantes principales pour une épaisseur de 6 MC de Ni.

La figure III.12 montre, après analyse des spectres, la décroissance du signal provenant des électrons Auger du Cu à 920 eV en fonction du nombre de monocouches de Ni déposées ainsi que la décroissance exponentielle théorique attendue dans le cas idéale où il n'y a pas d'interdiffusion.

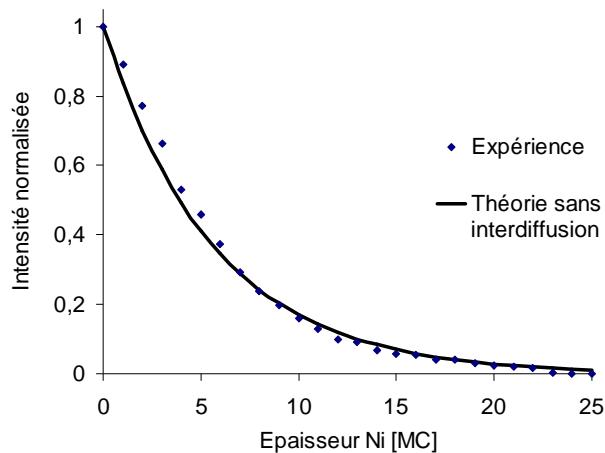


Figure III-12: Intensité normalisée du signal Auger Cu 920 eV en fonction du nombre de plans de Ni déposés sur la surface du Cu. Comparaison des valeurs expérimentales avec la courbe théorique sans interdiffusion.

A cette énergie, le libre parcours moyen des électrons, λ , est d'environ 6.5 MC (cf. annexe figure A.2 page 136), soit une longueur d'échappement, λ_e ($\lambda = \lambda_e \cos 30^\circ$), de 5.6 MC. On trouve une décroissance assez proche de la courbe théorique ($\exp(-z/\lambda_e)$), ce qui semble indiquer qu'il n'y a pas ou peu d'interdiffusion à l'interface Cu/Ni.

Cependant, comme il a été montré précédemment, il faut prendre en compte 3 composantes dans le traitement des données pour reproduire les spectres expérimentaux. S'il est difficile d'interpréter la forme du spectre associé (figure III.11.a), le profil d'intensité correspondant montre que le signal provient essentiellement de l'interface (figure III.11.b). L'intensité qui reste relativement faible par rapport aux autres composantes atteint un maximum pour environ 7 MC de nickel. Sur la figure III.11.c, on observe en effet une modification de la ligne de base autour du pic du cuivre à 920 eV. La modification de profil d'une raie Auger est généralement attribuée à un changement d'environnement chimique de l'espèce considérée. S'il est difficile d'obtenir une information quantitative sur cette interface, nous avons sans doute là la signature d'une zone d'interdiffusion entre Cu et Ni. L'épaisseur de cette couche alliée est estimée à 7 MC (1,2 nm).

J. Lee et J.A.C. Bland [70] concluent à l'issue d'une étude similaire dans la même gamme d'énergie, qu'il n'y a pas d'interdiffusion significative et que s'il existe un profil d'interdiffusion, celui-ci ne s'étend que sur 0,5 nm au maximum. Cependant à cette énergie la détection du signal intègre près de 17 MC, c'est à dire environ 30 nm (3 fois la longueur d'échappement des électrons Auger, λ). Les conditions ne sont donc pas optimales pour mettre en évidence l'interdiffusion sur une faible étendue inférieure à la résolution. Il convient alors de travailler dans une gamme d'énergie plus faible où le libre parcours moyen doit être le plus petit pour une sensibilité optimale.

III.2.4.2 Gamme d'énergie 20-100 eV

Les résultats de la décomposition en composantes principales (étude limitée à 2 composantes) sont rassemblés à la figure III.13 ci-dessous. Les figures III.13.a et III.13.b montrent respectivement les spectres de référence du cuivre et du nickel et la variation des intensités correspondantes en fonction de l'épaisseur de la couche de nickel. Un exemple de spectres expérimental et reconstruit est représenté sur la figure III.13.c. De même que pour les spectres hautes énergies, on détecte une modification de la ligne de base (autour de 30 eV). Pour reproduire au mieux les spectres expérimentaux, il faudrait alors également prendre en compte une troisième composante dans le traitement mathématique des données. Les résultats dans ce cas donnent une variation d'intensité de cette troisième composante semblable à celle montrée à la figure III.11.b. Ce changement observé pour les deux gammes d'énergie conforte l'hypothèse d'une zone d'interdiffusion.

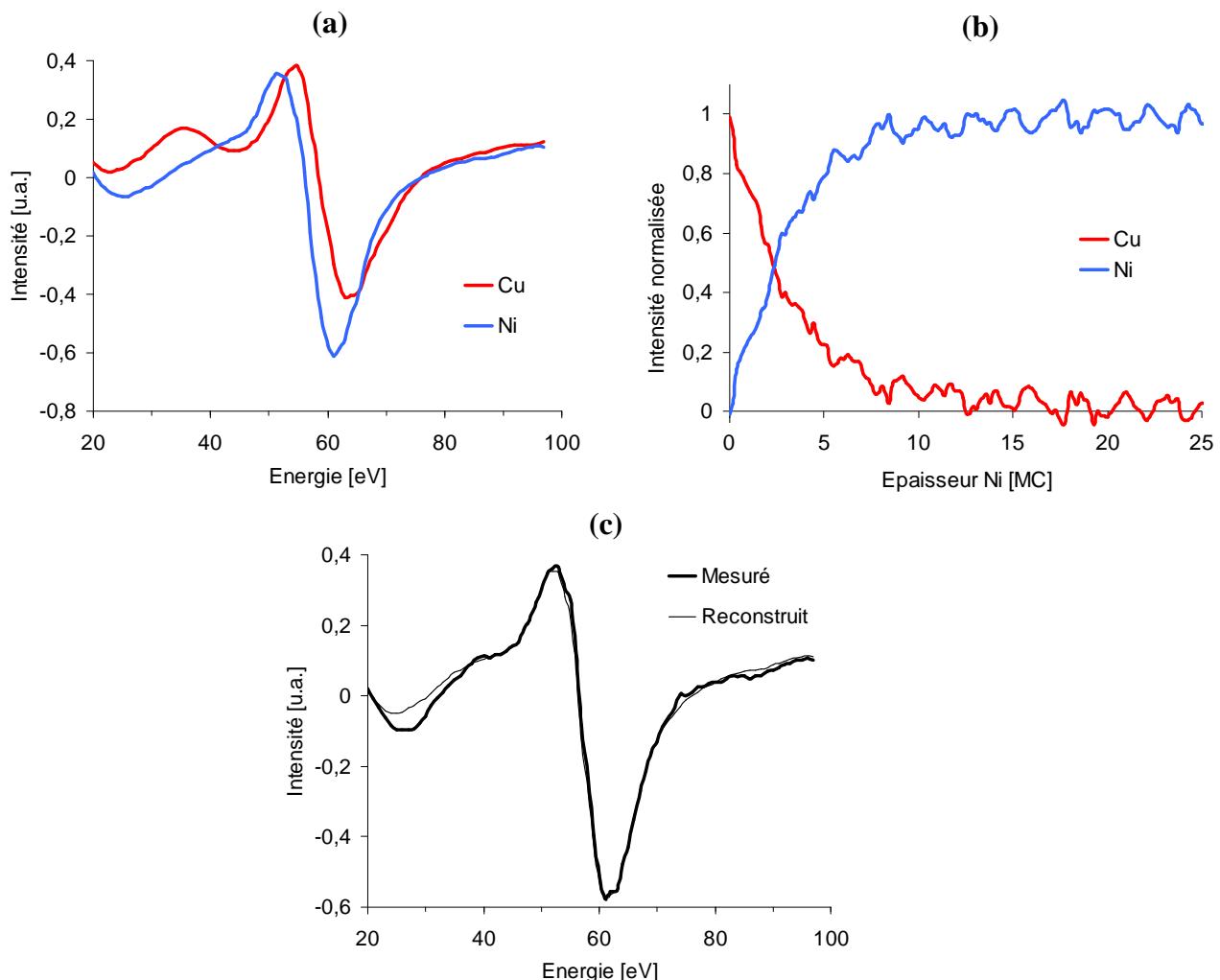


Figure III-13 : Résultats de l'analyse factorielle issus du traitement en composantes principales des spectres enregistrés sur le dépôt coin de nickel sur Si(001)/Cu pour la gamme d'émission Auger 20-120 eV : a) Spectres Auger des références Cu et Ni, b) Intensités normalisées associées aux 2 composantes Cu et Ni et c) Spectres expérimental et reconstruit à partir des 2 composantes principales pour une épaisseur de 6 MC de Ni.

A cette énergie, le libre parcours moyen des électrons est environ $\lambda = 2$ MC (voir figure A.2 de l'annexe), soit une longueur d'échappement effective $\lambda_e = \lambda \cdot \cos(30^\circ) = 1.7$ MC, ce qui signifie que le signal de la couche tampon Cu devrait, sans interdiffusion, disparaître après 10 MC de Ni. Or expérimentalement, pour 10 MC, le signal Auger de Cu est encore significatif puisque $I_n \approx 0.1$.

L'ajustement des valeurs expérimentales (figure III.14) avec une fonction exponentielle donne un libre parcours moyen équivalent de 4.8 MC, ce qui est en effet plus de deux fois supérieure à la valeur de 2 MC trouvée dans les tables. Il existe donc une zone d'interdiffusion à l'interface Cu/Ni.

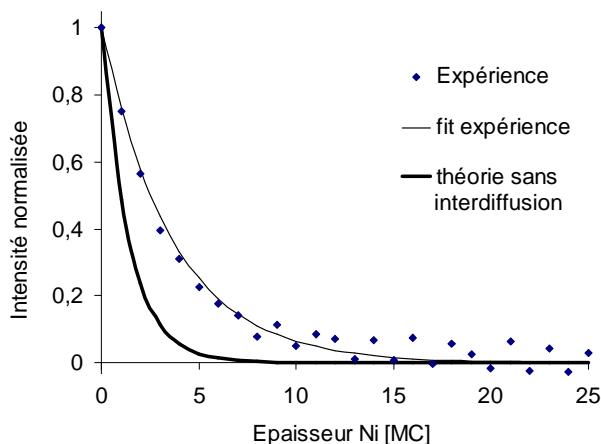


Figure III-14 : Variation de l'intensité normalisée du pic du cuivre en fonction de l'épaisseur de nickel. Points expérimentaux, courbe ajustée par une fonction exponentielle et courbe théorique sans interdiffusion.

III.2.5 Modèle de ségrégation dynamique

Pour quantifier les résultats précédents obtenus dans la gamme d'émission Auger aux basses énergies, nous avons utilisé le modèle de récurrence développé et utilisé par G. Abadias dans un cas similaire d'étude de la ségrégation de l'or dans le système Ni/Au(001) [3].

Pour le modèle, on fait les suppositions suivantes :

- Les échanges atomiques entre Cu et Ni sont limités aux deux premiers plans de la surface (c'est à dire à la monocouche de Ni déposée et les deux plans atomiques sous-jacents. Au-delà, la mobilité devient négligeable car il s'agit de diffusion en volume à température ambiante (inexistante pour les temps caractéristiques relatifs à l'EJM)).
- La croissance se fait couche par couche (rugosité négligeable).

Soit K et K' les fractions de plan atomique de Cu qui s'échange avec les atomes de Ni à chaque dépôt d'1 MC de Ni. Les signaux Auger du Cu sont calculés à partir des relations suivantes illustrées à la figure III.15.

- Pour une monocouche de Ni déposée, l'intensité peut s'écrire :

$$\begin{aligned} I_{Cu}^{1MC} &= C_1^1 I^* + A C_0^1 I^* + A^2 C_{-1}^1 I^* + A^3 I_{Cu}^\infty \\ I_{Cu}^{1MC} &= K I^* + A(1 - K - K') I^* + A^2(1 - K') I^* + A^3 I_{Cu}^\infty \end{aligned} \quad (\text{III.2})$$

avec,

C_i^n = concentration en cuivre dans le plan de la couche à i plans de la surface initiale (avant dépôt) et pour n monocouches de Ni déposé.

$A = \exp(-1/\lambda_e)$ = atténuation par une monocouche du signal émis

λ_e = profondeur d'échappement au voisinage de l'énergie d'émission des électrons Auger

K = fraction de monocouche échangée entre les 2 premiers plans de la surface

K' = fraction de monocouche échangée entre le 2^{ème} et 3^{ème} plan sous la surface

I^* = intensité du signal Cu émis par une monocouche Cu pleine en surface

$$I_{Cu}^\infty = \int_0^\infty \exp(-z/\lambda_e) dz = \lambda_e = \text{intensité du signal émis par une couche Cu semie-infinie.}$$

Or,

$$I^* = \int_0^1 \exp(-z/\lambda_e) dz = \lambda_e [1 - \exp(-1/\lambda_e)] = I_{Cu}^\infty (1 - A) \quad (\text{III.3})$$

Soit I_n l'intensité totale normalisée du signal Cu obtenu pour un dépôt de n monocouches de Ni,

$$I_n = I_{Cu}^{nMC} / I_{Cu}^\infty \quad (\text{III.4})$$

A partir de (III.2), (III.3) et (III.4) on obtient :

- Pour une monocouche de Ni déposé,

$$I_1 = (1 - A)K + A(1 - A)(1 - K + K') + A^2(1 - A)(1 - K') + A^3 \quad (\text{III.5})$$

- Pour deux monocouches de Ni déposé,

$$\begin{aligned} I_2 &= (1 - A)K^2 + A(1 - A)[K(1 - K) + (1 - K + K')K'] + A^2(1 - A)(1 - K + K')(1 - K') \\ &\quad + A^3(1 - A)(1 - K') + A^4 \end{aligned} \quad (\text{III.6})$$

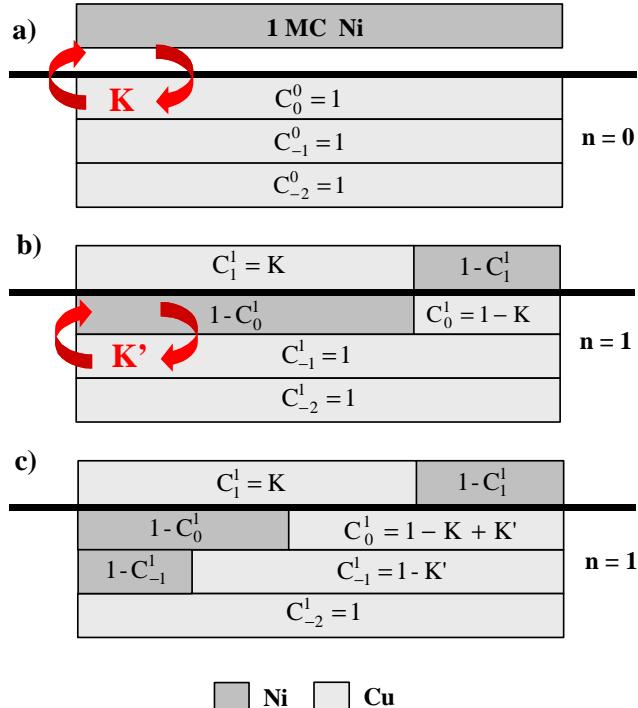


Figure III-15 : Représentation schématique du modèle de ségrégation utilisé pour rendre compte des mesures Auger. Les échanges sont limités aux 2 premiers plans de surface. Pour chaque plan on a indiqué les concentrations en Cu, notées C_j^n , où n est le nombre de plans Ni déposés et j l'indice de position du plan situé à j plan de la surface initiale d'indice $j=0$ (avant dépôt). Pour 1 MC de Ni déposée (a), une fraction K d'atomes Cu de la surface permute avec les atomes Ni (b), dans le modèle développé au deuxième ordre une fraction K' des atomes Cu du plan d'indice $j=n-2$ s'échange avec les atomes Ni du plan d'indice $j=n-1$ (c).

On montre par le calcul que I_2 peut être exprimé en fonction de I_1 ,

$$I_2 = AI_1 + (1-A)^2 [K^2 + AK'(1-K+K')] \quad (\text{III.7})$$

i) Modèle développé au premier ordre ($K'=0$) (G.Abadias [3]):

Si on limite les échanges aux deux premiers plans en surface, c'est à dire si $K'=0$, on trouve une relation de récurrence entre I_{n+1} et I_n :

$$I_{n+1} = AI_n + (1-A)^2 K^{n+1} \quad (\text{III.8})$$

et l'intensité I_n peut s'écrire sous la forme :

$$I_n = a_1 K^n + a_2 A^n, \quad a_1 = 1 - a_2 \quad (\text{III.9})$$

avec a_1 et a_2 deux coefficients dépendant de A et K et déterminés à partir de la relation de récurrence et de la condition initiale $I_0=1$.

Soit,

$$I^n = \frac{K(1-A)^2}{(K-A)} K^n + \frac{KA(2-A)-1}{(K-A)} A^n \quad (\text{III.10})$$

ii) Modèle développé au 2^{ème} ordre (K, K' non nuls):

On montre de même que I_n peut s'écrire sous la forme :

$$I_n = b_1 K^n + b_2 K'^n + b_3 A^n \quad (\text{III.11})$$

avec,

$$\begin{aligned} b_1 &= (1-A)^2 \left[1 - \frac{KA(1-K')}{(K-A)(K'-K)} \right] \\ b_2 &= (1-A)^2 \left[\frac{K'A(1-2K+K')}{(K'-A)(K'-K)} \right] \\ b_3 &= 1 + (1-A)^2 \left[\frac{K'A(1+A-2K)-K(K'-A)}{(K-A)(K'-A)} \right] = 1 - b_1 - b_2 \end{aligned}$$

On remarquera, qu'en posant $K'=0$, on retrouve bien les relations du modèle au premier ordre.

Les concentrations planaires dans un dépôt de n couches atomiques de Ni sont déterminées à partir des relations suivantes :

$$\begin{aligned} C_i^0 &= 1 \\ C_n^n &= K^n \\ C_{n-1}^n &= K^{n+1}(1-K) + C_{n-2}^{n-1} K \\ C_{n-2}^n &= C_{n-2}^{n-1}(1-K') \\ C_{n-i, i \geq 3}^n &= C_{n-i}^{n-1} \end{aligned} \quad (\text{III.12})$$

avec C_i^n la concentration en Cu dans le plan situé à i plans atomiques de la surface initiale (avant dépôt) et pour un dépôt de n couches de Ni. Ces relations sont valables également pour le modèle au premier ordre (avec $K'=0$).

III.2.5.1 Application du modèle de ségrégation au système Cu/Ni

On détermine A, K et K' à partir d'un ajustement de l'équation définissant I_n (III.11) sur les valeurs expérimentales de la courbe de la figure III.14 en utilisant la méthode des moindres carrés. Le meilleur ajustement est obtenu pour $K=0.80$, $K'=0.19$ et $A=0.57$, soit un libre parcours moyen de 2.1 MC en accord avec la valeur tabulée de 2 MC. La figure III.16, montre une superposition des points expérimentaux et des courbes ajustées avec le modèle de ségrégation à l'ordre 1 (modèle 1) et 2 (modèle 2). La superposition des deux courbes montre qu'un développement au premier ordre suffit à reproduire les mesures expérimentales (K' négligeable).

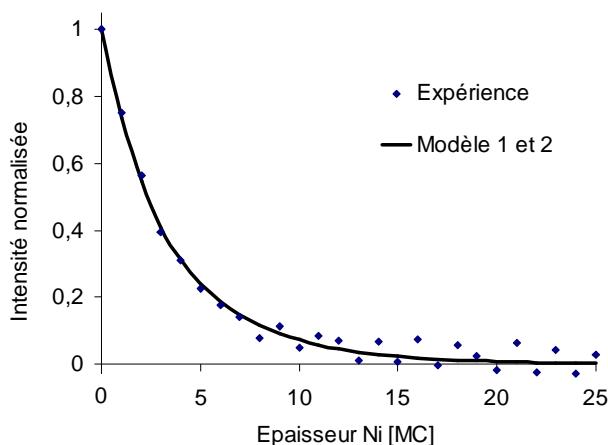


Figure III-16 : Intensité normalisée du signal Auger Cu 60 eV en fonction du nombre de plans de Ni déposés sur Cu(001). Valeurs expérimentales (•) et courbes simulées à partir du modèle de ségrégation au 1^{er} ordre (modèle 1) et au 2nd ordre (modèle 2).

L'évolution de la composition en Cu du premier plan de surface est représentée sur la figure III.17 en fonction du nombre n de couches de Ni déposées. L'effet de ségrégation est assez important. En effet, la concentration de Cu en surface s'annule pour un dépôt supérieur à 20 MC de Ni (environ 3,5 nm).

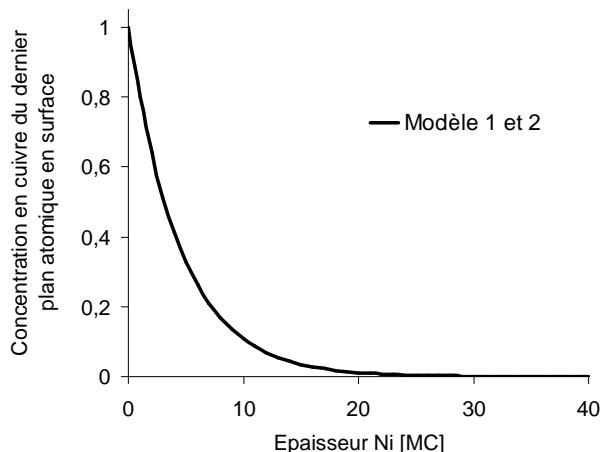


Figure III-17 : Evolution de la concentration en Cu du premier plan de la surface en fonction du nombre de couches de Ni déposées sur Cu(001). Evolution en K^n , avec n le nombre de monocouches Ni déposées.

A partir des formules III.12 de la page 100, nous avons calculé le profil de concentration en Cu dans une couche de 25 MC de Ni (voir figure III.18). A cette épaisseur la concentration en cuivre à la surface est quasiment nulle (<0.1%). On observe une zone d'interdiffusion d'environ 10 MC.

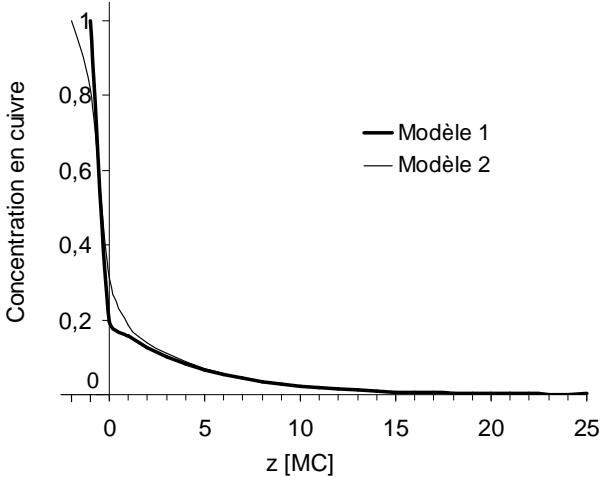


Figure III-18 : Profil de concentration en cuivre dans une couche Ni de 25 MC (4,5 nm) déposée sur Cu(001). La côte $z=0$ correspond à la position de la surface du cuivre avant dépôt. Profils calculés à partir des équations (III.12)

III.2.5.2 Application du modèle de ségrégation au système Cu/1 MC Au/Ni

Les études de ségrégation déjà réalisées sur le système Ni/Au ont permis d'observer une ségrégation importante des atomes d'or. G. Abadias met en avant la forte ségrégation de l'Au pendant des dépôts de nickel sur Au(001), soit un coefficient de ségrégation $K = 0,93$ [3].

Nous avons voulu étudier dans cette partie les effets sur l'interdiffusion d'un dépôt d'une monocouche d'or à l'interface Cu/Ni. On s'attend à remplacer l'effet surfactant des atomes de Cu par celui des atomes de Au lors du dépôt de la couche de Ni et donc à diminuer l'interdiffusion dans le système Cu/Ni ou la ségrégation du cuivre au cours du dépôt. La ségrégation de l'or est activée par l'effet de taille et la différence d'énergie de surface [3] (à la température de fusion, $\gamma_{Au} \sim 1.33 \text{ J/m}^2 < \gamma_{Cu} \sim 1.64 \text{ J/m}^2 < \gamma_{Ni} \sim 2.08 \text{ J/m}^2$ d'après Tyson [64]).

Les figures III.19.a et III.19.b montrent les spectres de référence de Cu, Ni et Au dans la gamme d'énergie de 20 à 120 eV et la décroissance du signal provenant des électrons Auger de Cu à 60 eV et de Au à 69 eV. A cette énergie, le libre parcours moyen des électrons pour le cuivre comme pour l'or, λ , est toujours d'environ 2 MC. Les courbes de la figure III.19.b montrent un écart important entre les intensités de Cu et Au et la courbe théorique sans ségrégation. Les signaux de Cu et Au disparaissent pour une épaisseur respectivement de d'environ 10 et 20 MC, bien au-delà du libre parcours moyen des électrons Auger. La ségrégation du cuivre semble légèrement diminuée par rapport à une interface Cu / Ni sans la monocouche d'or.

Appliquons maintenant le modèle de ségrégation pour ajuster les profils d'intensités expérimentaux. Les résultats sont montrés aux figures III.19.c et III.19.d. Si jusque là

l'ajustement des courbes pouvait se limiter à un modèle de ségrégation à l'ordre 1, on doit prendre en compte le paramètre ajustable K' (modèle à l'ordre 2) pour ajuster au mieux les points expérimentaux dans le cas de l'or.

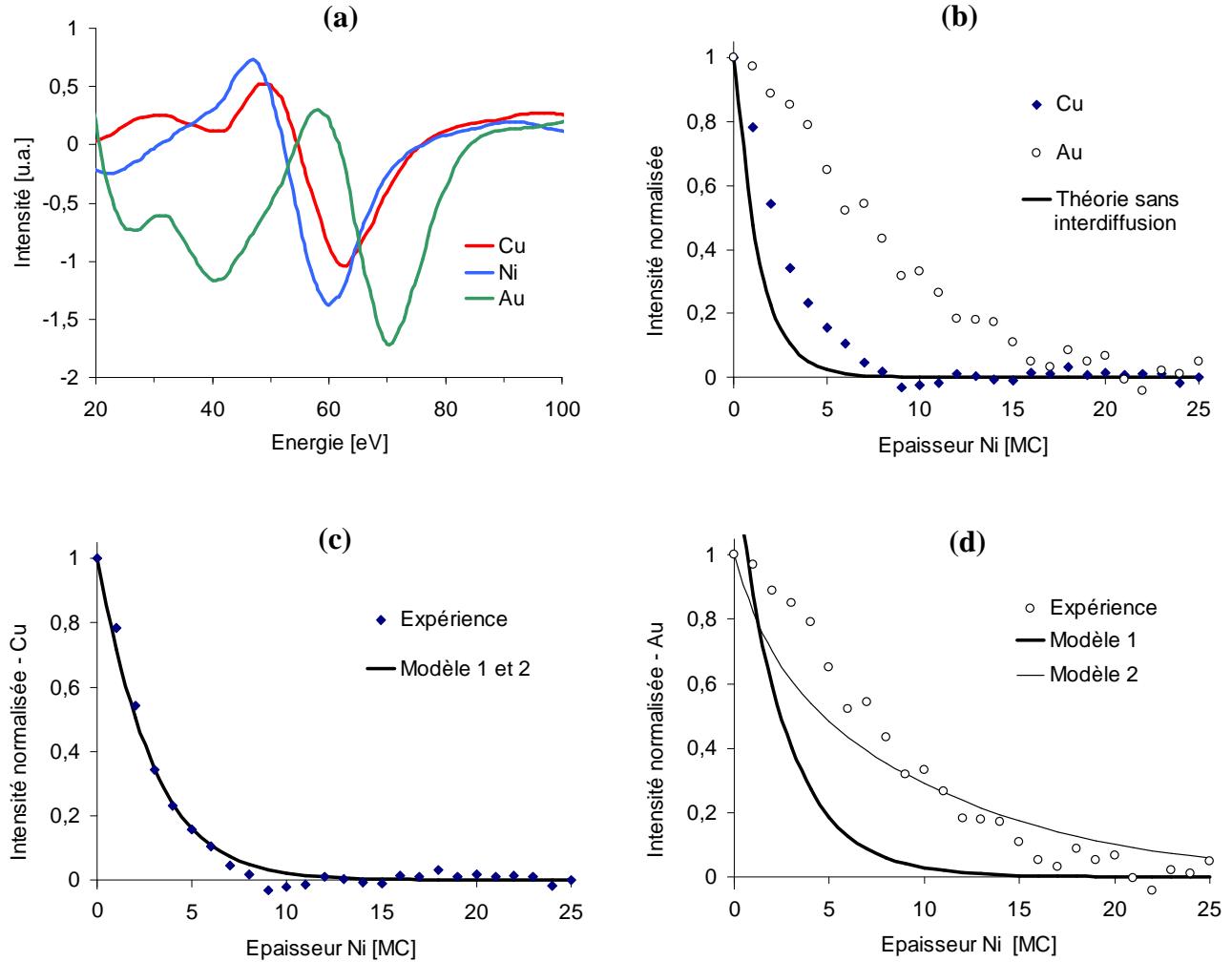


Figure III-19 : Résultats de l'analyse factorielle issus du traitement en composantes principales des spectres enregistrés sur le dépôt coin de nickel sur Si(001)/Cu/1MC Au pour la gamme d'émission Auger 20-120 eV : Spectres de référence Cu, Ni et Au (a), Profil d'intensité normalisée de Cu et Au en fonction de l'épaisseur de la couche de Ni et profil théorique sans interdiffusion (b), Ajustement des points expérimentaux d'intensité de Cu (c) et Au (d) avec le modèle de ségrégation d'ordre 1 (modèle 1) et 2 (modèle 2).

Les paramètres du modèle de ségrégation (K, K' et A) obtenus à partir de l'étude sur les deux échantillons, avec et sans la monocouche d'or, ainsi que ceux obtenus par G. Abadias [3] dans le système Au/Ni sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

	K	K'	A	λ (MC)
Cu dans Cu(001)/Ni	0.80	0.19	0.57	2.1
Cu dans Cu(001)/1 MC Au/Ni	0.51	0.37	0.61	2.3
Au dans Cu(001)/1 MC Au/Ni	0.88	0.86	0.61	2.3
Au dans Au(001)/Ni (G.Abadias [3])	0.93	-	0.57	2.1

Tableau III-1 : Ensemble des paramètres ajustés K, K' et A du modèle de ségrégation appliqué sur les systèmes Cu/Ni, Cu/IMC Au/Ni et Au/Ni [3]. Avec $A=\exp[-I/\lambda\cos 30]$

Les valeurs de λ ajustées sont toujours autour de 2 MC et donc en accord avec la valeur tabulée (2 MC). Le paramètre d'échange K pour le cuivre en présence d'une MC d'Au est de 0.5 et ainsi inférieur à $K= 0.8$ trouvé pour une interface sans Au. Le coefficient K' reste faible et donc négligeable. La monocouche d'or a pour effet de diminuer la ségrégation du cuivre.

La ségrégation de l'or est comme attendue importante et se caractérise par des coefficients d'échange K et K' relativement élevés, 0.88 et 0.86 respectivement. On retrouve sensiblement la même valeur de K que celle rapportée par G. Ababdias. Cependant il est ici nécessaire de considérer le terme K' (modèle de second ordre) pour ajuster au mieux la courbe des intensités. D'après le modèle, la valeur importante de ce paramètre, signifie au cours du dépôt des échanges atomiques non négligeables entre les 2 plans atomiques sous chaque nouvelle monocouche de nickel déposée.

L'addition d'une monocouche d'or permet de diminuer mais n'empêche pas l'interdiffusion ou la ségrégation du cuivre au cours du dépôt. Une diminution plus marquée serait probablement observée dans le cas idéal où la surface du cuivre serait parfaitement plane et la monocouche d'or continue. Or, la surface du cuivre est rugueuse ($\sigma_{rms} \sim 0,8$ nm) et la monocouche d'or certainement discontinue..

III.2.6 Interdiffusion et propriétés magnétiques

III.2.6.1 Mesures magnétiques : Réflectivité de Neutrons Polarisés (PNR)

La méthode de Réflectivité de Neutrons Polarisés (PNR) permet notamment de déterminer le moment magnétique par atome dans un système de couche mince magnétique avec une bonne précision. Cette technique est très sensible aux propriétés des interfaces, elle fournit ainsi des informations sur les épaisseurs moyennes des couches et sur les rugosités des interfaces. Nous ne présentons ici que le principe de base de la technique PNR et renvoyons le lecteur vers les ouvrages ou publications de référence pour une description plus détaillée [68, 76].

L'équation de Schrödinger appliquée à la fonction d'onde $\Psi(r)$ d'un neutron dans un solide peut s'écrire sous la forme générale :

$$\left[-\frac{\eta^2}{2m_n} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi(r) = E \Psi(r)$$

où, m_n et $V(r)$ sont la masse du neutron et l'énergie potentielle. Pour un échantillon multicouches comportant α couches homogènes dont une seule magnétique, l'énergie potentielle dans la $\alpha^{\text{ième}}$ région V_α peut s'écrire comme la somme d'un terme nucléaire et d'un terme magnétique :

$$V_\alpha = \frac{\eta^2}{2\pi m_n} \rho_\alpha b_\alpha - \mu_n \cdot B_\alpha$$

où μ_n , b_α , B_α , et ρ_α sont respectivement le moment du neutron, la longueur de diffusion nucléaire cohérente, le champ magnétique (du à l'aimantation de la région), et la densité atomique. Les propriétés de réflectivité sont ainsi dépendantes de l'orientation relative du spin du neutron incident et de l'aimantation de chaque couche magnétique. La figure III.20 donne un schéma de principe de la réflectivité de neutrons.

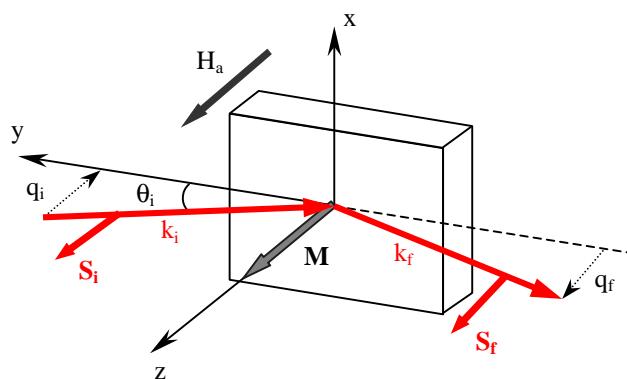


Figure III-20 : Schéma de principe de la réflectivité de neutrons polarisés. L'onde neutronique arrive sur l'échantillon avec un angle rasant d'incidence θ . La composante perpendiculaire du vecteur d'onde incident est $q_i = ks \sin \theta$. L'onde réfléchie a un vecteur d'onde k_f avec une composante perpendiculaire q_f égale en amplitude à la composante perpendiculaire du vecteur d'onde incident. Les états de spin incident S_i et réfléchi S_f sont parallèles (ou antiparallèles) au champ appliqué H_a et l'aimantation de l'échantillon M est aligné suivant H_a .

Cinq échantillons ont ainsi été caractérisés par PRN. Ils se composent chacun d'une couche tampon de cuivre d'environ 60 nm d'épaisseur puis d'une couche magnétique (Ni, ou Ni-Cu), et d'une couche de protection de 3 nm de cuivre. Pour quatre d'entre eux, la couche magnétique est une couche de Ni avec des épaisseurs d'environ 9.5, 7, 5 et 3 nm. Pour le dernier la couche magnétique est une couche de 10 nm présentant un gradient constant de concentration de 0 % de Ni à l'interface avec la couche tampon à 100 % de Ni à l'autre interface.

Au cours des expériences, les échantillons sont plongés dans un champ magnétique $H_a = 0.9$ T perpendiculaire au plan de la couche pour maintenir l'aimantation dans l'échantillon à saturation. Les dépôts de 3 à 9.5 nm de nickel présentent une anisotropie magnétique perpendiculaire (voir exemple de cycle d'aimantation obtenu pour un dépôt de 4,5 nm de nickel figure III.3 page 89).

Les résultats obtenus sur les quatre échantillons comprenant des épaisseurs de Ni différentes sont présentés à la figure III.21. On peut observer sur les courbes de réflectivité une différence de comportement en configuration de spin parallèle ($\uparrow\uparrow$) et antiparallèle ($\uparrow\downarrow$). L'aire

comprise entre les 2 courbes est représentative du magnétisme de la couche de Ni (c'est à dire à la contribution magnétique de l'énergie potentielle $2 \times \mu_n \cdot \mathbf{B}_0$). On remarque alors que cette aire et donc le moment magnétique de la couche diminue avec une diminution de l'épaisseur de Ni. Les battements caractéristiques des courbes sont liés à l'épaisseur des différentes couches.

Pour chaque échantillon, le signal de réflectivité est reproduit à partir d'un modèle de structure de couches pour lequel on ajuste les paramètres suivant : l'épaisseur des couches, le moment magnétique atomique moyen pour chaque couche et la rugosité des interfaces (autour de 1 nm ici quelle que soit l'interface). Dans le modèle le plus simple où l'on considère une couche magnétique unique, les courbes sont parfaitement reproduites pour des angles inférieurs à 1.5 degrés. Cependant pour des angles supérieurs à 1,5 degrés, les courbes reconstruites donnent une réflectivité systématiquement inférieure à celle observée. Il est alors nécessaire d'introduire une couche supplémentaire dans le modèle.

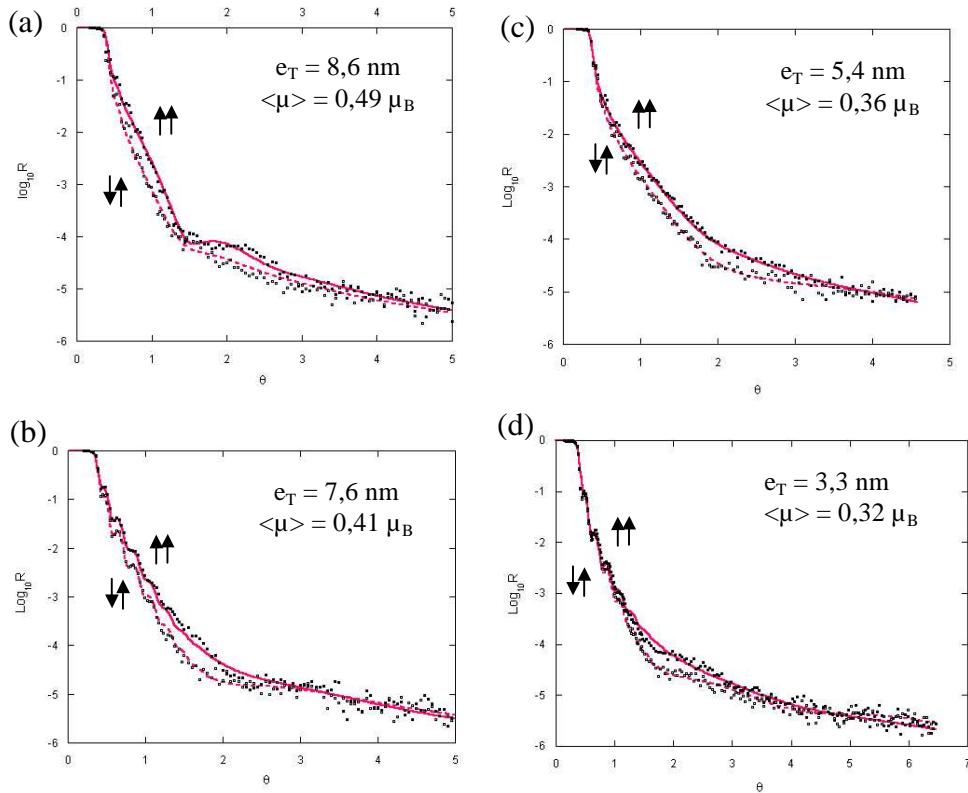


Figure III-21 : Courbes de réflectivité de neutrons en configuration de spins parallèle $\uparrow\uparrow$ et antiparallèle $\uparrow\downarrow$ à l'aimantation de la couche en fonction de la longueur de l'angle θ d'incidence pour des échantillons Si(001)/Cu(~60nm)/Ni/Cu(~3 nm) avec une épaisseur de Ni (mesurée à partir de la balance à quartz pendant le dépôt) de 9.5 nm (a), 7.5 nm (b), 5 nm (c) et 3 nm (d). Les points expérimentaux sont ajustés (courbe en trait plein) à partir du modèle de couches illustré à la figure III.22 Pour chaque échantillon, nous avons indiqué l'épaisseur totale e_T et le moment magnétique atomique moyen de la couche magnétique ainsi déterminés.

Dans la structure modèle, nous avons divisé la zone magnétique en deux couches (voir figure III.22) : l'une correspondant à une couche alliée Cu-Ni dont le moment magnétique atomique moyen ajusté, $\langle \mu \rangle_1$, est systématiquement inférieur à $0.6 \mu_B$ et l'autre à une couche de

Ni pur pour laquelle le moment atomique moyen, $\langle\mu\rangle_2$, est ajusté autour de la valeur théorique de $0.6 \mu_B$.

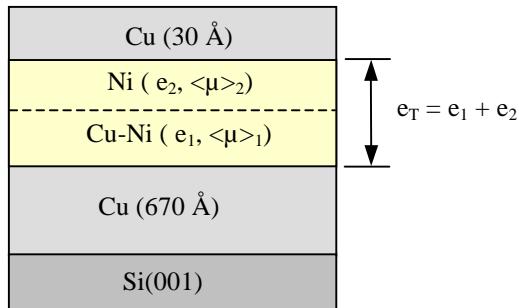


Figure III-22 : Représentation schématique de la structure modèle du système multicouche utilisée pour l'ajustement des courbes de réflectivité de neutrons. Les principaux paramètres ajustés sont pour les couches magnétiques les épaisseurs e_1 et e_2 , les moments atomiques moyens $\langle\mu\rangle_1$ et $\langle\mu\rangle_2$.

Les courbes d'ajustement sont superposées aux mesures expérimentales représentées à la figure III.21. Si ce modèle suffit pour reproduire les courbes expérimentales, il n'est pas représentatif de la structure réelle de l'échantillon. Il faudrait en réalité considérer un gradient continu de concentration. Les paramètres ajustés (épaisseurs et moments magnétiques atomiques moyens des deux couches du modèle) sont rassemblés dans le tableau III.2 ci-dessous.

Epaisseur Ni déposée (nm)	Epaisseur totale, $e_T = e_1 + e_2$ (nm)	couche 1		couche 2		Moment magnétique atomique moyen, $\langle\mu\rangle = \langle\mu\rangle_1 + \langle\mu\rangle_2$ (μ_B)
		e_1 (nm)	$\langle\mu\rangle_1$ (μ_B)	e_2 (nm)	$\langle\mu\rangle_2$ (μ_B)	
9,5	$8,4 \pm 0,2$	6,0	0,42	2,4	0,62	$0,48 \pm 0,05$
7,5	$7,6 \pm 0,2$	5,7	0,35	1,9	0,60	$0,41 \pm 0,05$
5	$5,4 \pm 0,2$	3,6	0,24	1,8	0,60	$0,36 \pm 0,05$
3	$3,4 \pm 0,2$	2,1	0,15	1,3	0,60	$0,32 \pm 0,05$

Tableau III-2 : Paramètres d'ajustage ($e_i, \langle\mu\rangle_i$) des courbes de réflectivité pour le modèle de bicouches magnétiques illustré à la figure III.22. Les rugosités aux interfaces qui sont ajustées également dans le modèle sont d'environ $1 \pm 0,4$ nm. Dans la première colonne, les épaisseurs de Ni sont déterminées à partir de la balance à quartz pendant le dépôt.

On observe une nette diminution du moment magnétique atomique moyen $\langle\mu\rangle$ avec une diminution de l'épaisseur totale e_T de la couche. La valeur du moment est systématiquement inférieure à $0.6 \mu_B$ le moment magnétique du Ni pur.

La figure III.23.a montre les courbes de réflectivité enregistrées sur l'échantillon présentant une couche Cu-Ni avec un gradient constant de composition de 0 à 100 % de Ni sur environ 10 nm. Le modèle utilisé pour ajuster les courbes expérimentales est une structure de quatre couches (voir schéma de la figure III.23.b) dont les paramètres ajustés sont donnés dans le tableau III.3.

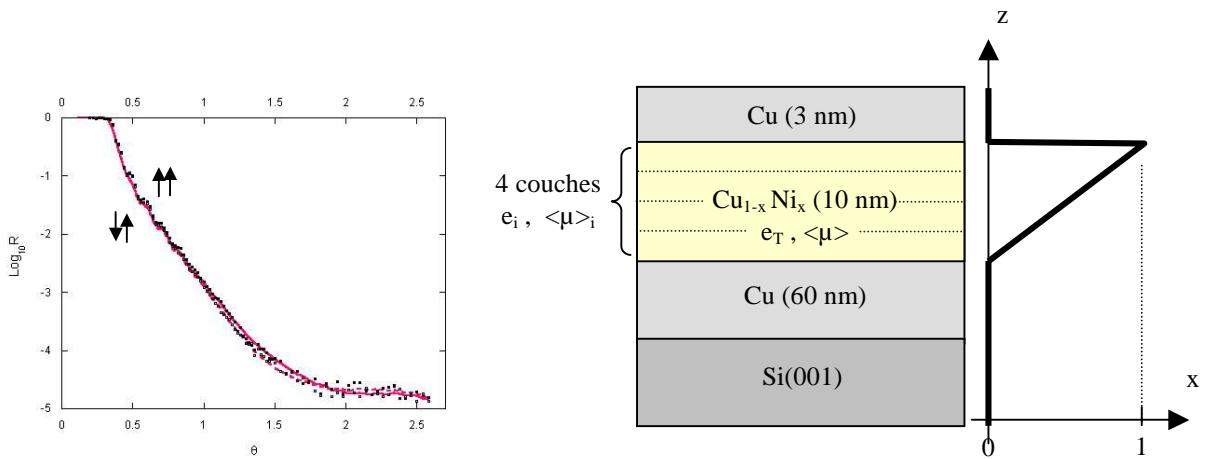


Figure III-23 : (a) Courbes de réflectivité de neutrons en configuration de spin parallèle $\uparrow\uparrow$ (ligne pleine) et antiparallèle $\uparrow\downarrow$ (ligne de tirets) à l'aimantation de la couche en fonction de la longueur de l'angle θ d'incidence pour un échantillon $(3\text{nm})\text{Cu}/(6\text{nm})\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x/(10\text{ nm})\text{Cu}/\text{Si}(001)$ avec x variant linéairement de 0 à 1 dans l'épaisseur de la couche (b) Schéma en coupe de la structure de l'échantillon. Pour tenir compte du gradient de concentration dans le modèle utilisé pour l'ajustement des courbes de réflectivité, la couche alliée Cu-Ni d'épaisseur totale e_T et de moment magnétique atomique moyen $\langle\mu\rangle$ est remplacée par une structure de quatre couches magnétiques, chacune d'épaisseur e_i et de moment magnétique atomique moyen $\langle\mu\rangle_i$.

Les deux courbes de réflectivités sont quasiment identiques. Le moment magnétique de $0,04 \mu_B$ déterminé à partir de l'ajustement des courbes est proche de celui estimé par le calcul ($0,1 \mu_B$) en considérant un gradient constant de concentration et une décroissance linéaire du moment magnétique entre les compositions $x = 1$ et $x = 0,7$ en Ni. Les résultats obtenus sur cet échantillon illustrent bien l'effet de l'interdiffusion sur les propriétés magnétiques de la couche.

	Epaisseur des couches, e_i (nm)	$\langle\mu\rangle_i$ (μ_B)
Couche 1	$3,4 \pm 0,2$	0
Couche 2	$3,2 \pm 0,2$	0
Couche 3	$2,2 \pm 0,2$	0,1
Couche 4	$2,4 \pm 0,2$	0,1

$$e_T = 11,2 \text{ nm et } \langle\mu\rangle = 0,04 \mu_B$$

Tableau III-3 : Paramètres d'ajustement des courbes de réflectivité pour le modèle de quatre couches magnétiques illustré à la figure III.23. Les rugosités rms aux interfaces qui sont également ajustées dans le modèle sont d'environ $1 \pm 0,4 \text{ nm}$.

III.2.6.2 Discussion

A partir du modèle de ségrégation, nous pouvons calculer le profil de concentration dans une couche de Ni d'épaisseur donnée. Il est alors possible d'estimer l'effet de ségrégation ou de l'interdiffusion sur le moment magnétique moyen de la couche. Pour cela, on considère que le moment atomique global est égal à la moyenne des moments atomiques calculés dans chaque plan atomique parallèle à l'interface initiale. On considère une décroissance linéaire du moment magnétique entre les compositions $c=1$ et $c=0.7$ en Ni.

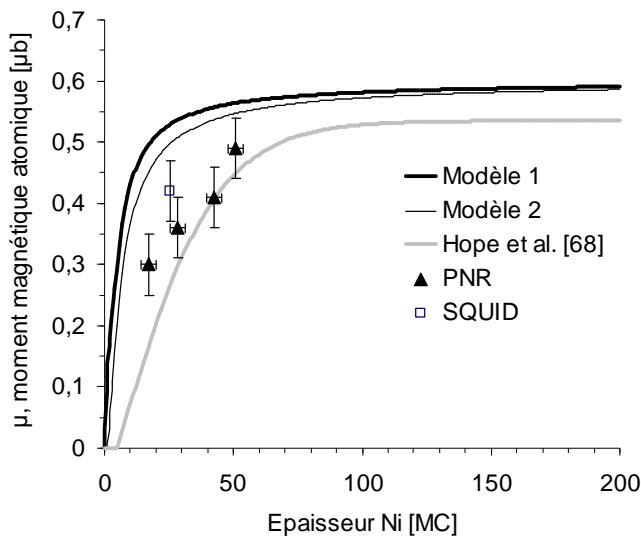


Figure III-24 : Moment magnétique atomique en fonction de l'épaisseur de la couche de Ni.

La figure III.24 montre l'évolution du moment magnétique atomique en fonction de l'épaisseur de la couche de Ni. Sur le même graphique, nous avons représenté les points expérimentaux obtenus par PNR et SQUID, la courbe moyenne des mesures expérimentales tirée des travaux de Hope et al. [68], ainsi que les courbes calculées à partir du modèle de ségrégation à l'ordre 1 et 2. Nos points expérimentaux montrent des valeurs de moment proches (légèrement supérieures) de celles de la courbe expérimentale de Hope et al. La courbe issue du modèle montre également une diminution importante du moment magnétique pour les faibles épaisseurs de Ni. Cependant la diminution calculée n'est pas aussi importante que celle mesurée expérimentalement : pour une couche de 3 nm (environ 17 MC) on calcule un moment de $0.46 \mu_B$, alors que le moment mesuré est d'environ $0.3 \mu_B$.

L'interdiffusion explique en grande partie la chute du moment magnétique observée pour les faibles épaisseurs des couches de nickel. Cependant, il est important de rappeler que les calculs des moments magnétiques moyens ont été réalisés en prenant en compte les profils de concentrations calculés à partir du modèle de ségrégation. Les concentrations correspondent ainsi à des concentrations dans le plan, c'est à dire limitées à 2 dimensions. La véritable concentration locale et donc le moment magnétique local doivent être calculés en prenant en compte un environnement 3D. Dans ce cas non traité ici, le moment magnétique devrait se rapprocher un peu plus des valeurs expérimentales mesurées.

III.2.7 Conclusion

Dans le but de mieux comprendre l'origine de la chute du moment magnétique observée pour les couches de nickel de faibles épaisseurs sur Cu(001), nous avons caractérisé l'interface Cu/Ni et en particulier estimé l'effet de l'interdiffusion sur les propriétés magnétiques des couches.

L'analyse des spectres Auger mesurés sur des échantillons coins de nickel épitaxié sur Si(001)/Cu met en évidence une interdiffusion à l'interface Cu/Ni sur une épaisseur d'environ 1,5 à 2 nm. A partir d'un modèle de ségrégation nous avons reconstruit les profils de concentrations et estimé la valeur des moments magnétiques atomiques moyens en fonction de l'épaisseur de la couche de nickel. Nous avons alors confronté la courbe d'évolution du moment magnétique avec nos mesures par reflectivité de neutrons et celles reportées dans la littérature. Les mesures expérimentales montrent une chute importante du moment des couches pour une épaisseur de nickel inférieure à 10 nm (60 MC). Les résultats issus de notre modèle, c'est à dire en tenant compte seulement de l'interdiffusion montrent une évolution similaire avec une chute importante à partir d'une épaisseur cependant plus faible de 4 nm (23 MC).

L'interdiffusion est en grande partie à l'origine de la diminution du moment magnétique des couches observée pour les faibles épaisseurs de nickel. Cependant, elle ne semble pas à elle seule pouvoir expliquer les faibles valeurs mesurées.

Aujourd'hui très peu d'études ont été réalisées sur l'effet de la morphologie de surface sur les propriétés notamment magnétiques des couches minces. L'analyse par STM de la surface du Cu avant dépôt du Ni montre cependant une rugosité de l'ordre de 1 nm rms, qui est du même ordre de grandeur que l'épaisseur de Ni en dessous de laquelle on observe une chute rapide du moment magnétique par atome. Si initialement pour cette étude, on a considéré que quelle que soit l'épaisseur déposée, on avait une couche homogène de Ni, il est possible pour des faibles épaisseurs que la croissance de la couche de Ni ne soit pas continue et qu'il se développe des îlots. Pour des épaisseurs plus grandes, on peut imaginer que ces îlots coalescent de manière à former une couche continue. Les propriétés magnétiques peuvent être alors très différentes de celles attendues dans le cas d'une couche d'épaisseur homogène. L'environnement chimique du Ni sous forme d'îlots serait alors globalement plus riche en Cu (les proches voisins d'un atome de Ni seraient alors partiellement des atomes de Cu) et le moment magnétique par atome serait alors bien plus faible que celui du Ni massif. Les termes d'anisotropie et notamment de surface, d'interface ou du champ démagnétisant sont dans ce cas probablement différents. De plus le comportement magnétique même de la couche pourrait s'en trouver modifié. Si une couche homogène de Ni à un comportement ferromagnétique, sous forme d'îlots celui-ci pourrait tendre vers un comportement de type superparamagnétique. On aurait alors là une autre explication que celle rapportée jusque là pour expliquer la limite inférieure d'épaisseur de Ni pour laquelle on observe l'AMP.

Pour vérifier l'hypothèse d'une influence de la structure de dépôt du nickel sur les propriétés magnétiques du système, on pourrait envisager une étude du système Ni/Cu(001) par caractérisation STM pour différentes épaisseurs de Ni, couplée avec une caractérisation magnétique des couches ou multicoques.

III.3 Alliage ordonné épitaxié sur Si(001) : Croissance et propriétés magnétiques

Si depuis le premier disque dur, la densité d'enregistrement a fortement augmentée, d'environ 10 bits/inch² en 1960 à 10¹¹ bits/inch² en 2003, cette progression rapide tend à ralentir depuis peu. Ceci pour deux raisons essentielles : un problème d'ordre technologique de lecture et d'écriture lié à la taille des domaines portant l'information magnétique et la stabilité thermique (limite superparamagnétique) des médias qui limite la taille des grains magnétiques. Les médias actuels sont réalisés à partir d'alliages à base de cobalt. Ces médias polycristallins sont constitués d'une assemblée de particules suffisamment petites (~environ 8 nm actuellement) pour être constituées d'un seul domaine magnétique. Pour éviter les instabilités thermiques, le volume V des grains et la constante d'anisotropie K_u doivent être tels que l'énergie de retournement d'une particule V×K_u soit bien plus forte que l'énergie thermique k_BT, soit $V \times K_u > 60 k_B T$ [77]. Dans le cas contraire la direction d'aimantation des particules ne peut pas être stabilisée, et le matériau devient superparamagnétique. Chaque bit d'information est constitué d'un ensemble de particules (~100 particules / bit), dont l'aimantation se situe dans le plan de la couche. Il est actuellement nécessaire que ce nombre de particules soit élevé pour compenser le bruit statistique lié à la dispersion de la direction des axes d'anisotropie des particules.

Différentes possibilités sont actuellement envisagées pour repousser cette limite superparamagnétique et augmenter ainsi la densité d'enregistrement :

- l'utilisation de matériaux à plus forte anisotropie ,
- passer d'un mode d'enregistrement dans le plan à un mode perpendiculaire ; il serait alors possible d'utiliser des volumes de grains plus grand pour une même densité d'information et des champs d'écriture plus intenses (actuellement < 10 kOe).
- Utiliser des supports d'enregistrement nanostructurés pour lesquels chaque nanoélément correspondrait à un bit. Diverses approches sont alors envisagées, allant de la nanolithographie à la nanostructuration naturelle de couches minces en passant par les dépôts sur substrats prégravés.

Les alliages ordonnés tels FePd, FePd à forte anisotropie magnétocristalline uniaxiale apparaissent alors comme des candidats potentiels en vue d'applications dans le domaine de l'enregistrement magnétique ultra haute densité [77]. Si de nombreux travaux ont été publiés ces dix dernières années sur les propriétés de ces couches minces sur des substrats de type MgO très peu d'études rapportent la croissance sur Si(001). Nous montrerons dans ce chapitre qu'il est possible d'épitaxier des couches minces d'alliage ordonné FePd de bonne qualité structurale et présentant une forte anisotropie magnétique perpendiculaire sur Si(001)-H à partir de la formation préalable d'un siliciure de cuivre ou de fer servant de couche d'accrochage.

III.3.1 Structure et ordre chimique des alliages L1₀-FePd

Le diagramme de phase du système Fe-Pd est présenté à la figure III.25 [15].

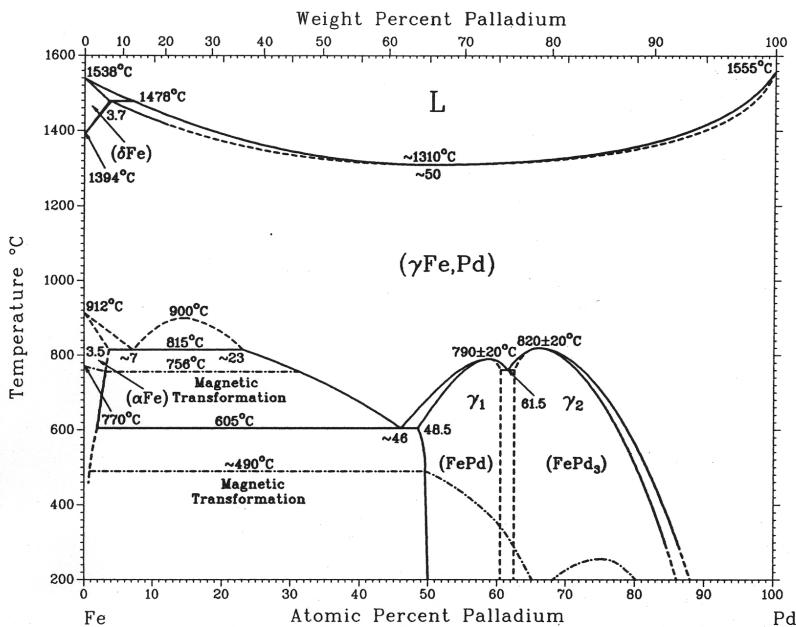


Figure III-25 : Diagramme de phase de l'alliage Fe-Pd extrait de [15].

A haute température, l'alliage $\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x$ se présente sous la forme d'une phase désordonnée c.f.c. dans laquelle les atomes de fer et de palladium sont disposés aléatoirement sur les sites du réseau. A température ambiante, la phase d'équilibre de l'alliage FePd est de type L1₀. La maille est quadratique, la structure cristallographique pouvant être décrite par un empilement de plans atomiques de fer et de palladium pur comme illustré à la figure III.26.

Il existe un axe quadratique le long de la direction [001], qui correspond à un axe de facile aimantation magnétique. Il y a trois variants de cette structure, correspondant aux trois directions <100> de ce cristal.

Entre les deux états désordonné et parfaitement ordonné, il existe à température ambiante toute une gamme d'états métastables correspondant à des degrés d'ordre différents.

On peut définir un paramètre d'ordre à longue distance S relatif à l'un des variants de la phase ordonnée $L1_0$. Pour un variant donné on note n_{Fe} (n_{Pd} respectivement) le taux d'occupation des atomes de fer (de palladium) sur des sites du sous-réseau du Fer (du sous-réseau de Palladium). S s'écrit :

$$S = |n_{Fe} - n_{Pd}|$$

Ce paramètre varie entre 0 pour un alliage totalement désordonné et 1 pour un alliage parfaitement ordonné selon le variant considéré.

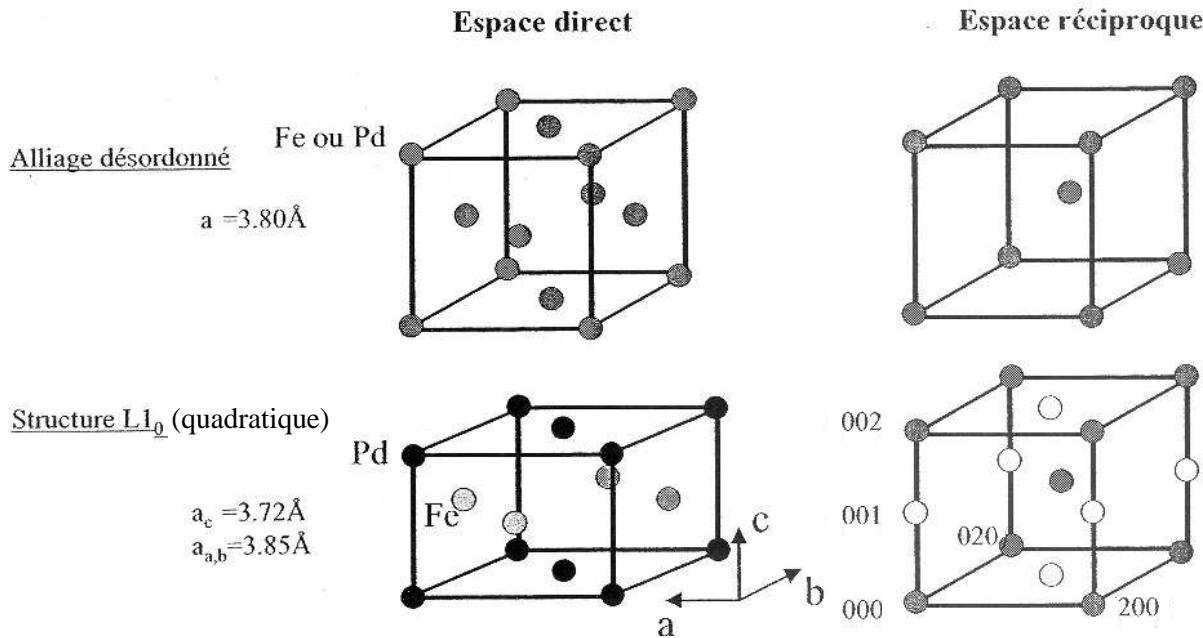


Figure III-26 : Structures cristallographiques des alliages FePd désordonné et ordonné $L1_0$. Dans le réseau réciproque de la structure ordonnée, les taches de surstructure sont représentées en blanc.

III.3.2 Etat de l'art des couches minces de FePd (FePt)

La grande majorité des études rapportées concernent des alliages FePd déposés sur des substrat MgO(001). Notamment de nombreux travaux ont été réalisés sur ce système au sein du laboratoire Nanostructure et Magnétisme du CEA de Grenoble. Les substrats MgO(001) sont particulièrement adaptés pour l'épitaxie de couche de très bonne qualité cristalline et ainsi pour une approche fondamentale des propriétés structurales et magnétiques. Nous ne ferons ici qu'un bref rappel des principaux résultats obtenus par V. Gehanno sur la croissance des alliages FePd [78]. L'obtention d'une aimantation perpendiculaire au plan de la couche mince passe par l'établissement de la structure ordonnée $L1_0$ avec le variant selon l'axe z, perpendiculaire au plan d'épitaxie (001).

Les études réalisées par V. Gehanno ont montré que lors de l'Epitaxie par Jets Moléculaires du FePd par codépôt, la mise en ordre dépendait de la température de croissance [78].

Les dépôts effectués à température ambiante ne font apparaître aucune mise en ordre ($S \sim 0$). Par contre, les couches élaborées à 300°C présentent une mise en ordre presque totale selon le variant z ($S \sim 0.8$). Cette mise en ordre s'expliquerait en partie par la ségrégation du palladium pendant le dépôt, d'après D.Halley [79]. Enfin, une mise en ordre partielle peut être obtenue à température ambiante en réalisant un dépôt alterné correspondant à un plan atomique de fer puis un plan atomique de palladium et en répétant cet empilement qui correspond à l'un des variants de la structure $L1_0$. L'intérêt d'une telle technique d'élaboration est d'éviter le chauffage de l'échantillon. Cependant, la mise en ordre ainsi obtenue s'avère insuffisante pour développer une anisotropie perpendiculaire forte et induire une aimantation perpendiculaire au film.

Une représentation schématique des échantillons élaborés au laboratoire sur MgO(001) est donnée à la figure III.27. Le rôle de la couche tampon est d'adapter le paramètre de maille entre le substrat (MgO) et la couche épitaxiée (FePd $L1_0$). En effet le désaccord de maille passe

de -8.5 % sans la couche tampon à -1 %. La couche tampon permet ainsi la croissance d'un film de bonne qualité cristalline

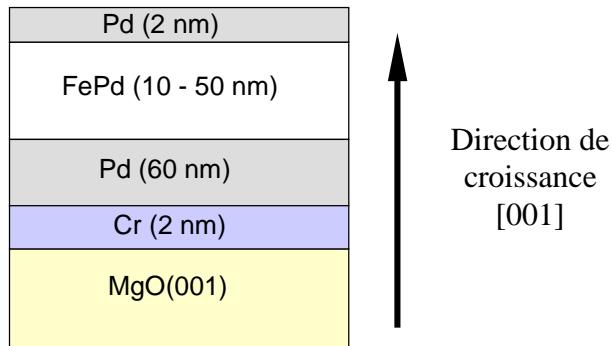


Figure III-27 : Représentation schématique d'un échantillon type de FePd réalisé par EJM sur MgO(001).

La croissance de l'alliage ordonnés FePd ou FePt sur substrat de silicium en revanche a été très peu étudiée. Le système FePt présente également une phase ordonnée L₁₀ quadratique avec les paramètres de maille $a_c = 0,379$ nm et $a_{a,b} = 0,386$ nm. A ma connaissance, les seuls travaux de référence sur silicium sont ceux de Yu-Nu Hsu et al. [80] sur l'étude de la croissance et des propriétés magnétiques de films minces de FePt(001) sur Si(001). Les dépôts sont réalisés par pulvérisation cathodique. Les films déposés directement sur le substrat Si ont une forte texture {111} et une structure cfc désordonnée. En revanche, en déposant une couche intermédiaire d'Argent, on favorise la mise en ordre. Le variant (001) de l'alliage ordonné L₁₀ est prépondérant pour une température de dépôt de 300°C et une couche de 5 nm d'épaisseur. Cependant les couches ne présentent pas d'anisotropie perpendiculaire.

III.3.3 Croissance par EJM de couches minces FePd sur Si(001)

III.3.3.1 Choix d'une couche tampon :

Les films minces présentés dans ce chapitre ont été déposés sur Si(001) hydrogéné par le procédé «HF-Last » présenté au chapitre II.3.1.2 page 34. Le désaccord de maille entre Si et la phase ordonnée FePd est idéalement faible ~ 0.3 % avec la relation d'épitaxie Si(001)[110] || FePd(L₁₀)(001)[100]. Cependant le dépôt de la couche FePd doit être réalisé à une température d'environ 300°C pour obtenir la phase L₁₀ avec une bonne qualité cristalline (S proche de 1). A cette température la croissance directe d'un système métallique sur silicium est critique et conduit le plus souvent à une réaction d'interface. La croissance est alors polycristalline ou présente une forte texture {111}. Il est cependant possible de contrôler la formation d'un siliciure épitaxié sur une faible épaisseur pour jouer un rôle de barrière de diffusion au cours des croissances successives. Pour cette étude, on utilise un siliciure de cuivre (étudié au chapitre précédent) ou un siliciure de fer (FeSi₂) comme couche d'accrochage pour la

reprise d'épitaxie d'une couche de fer et de platine. Ces structures servent alors de couches tampons pour l'épitaxie de l'alliage ordonné FePd.

1) Elaboration de la couche tampon Si(001)/FeSi₂/Fe/Pt

Une représentation schématique de la couche tampon élaborée ainsi que les paramètres structuraux sont donnés à la figure III.28.

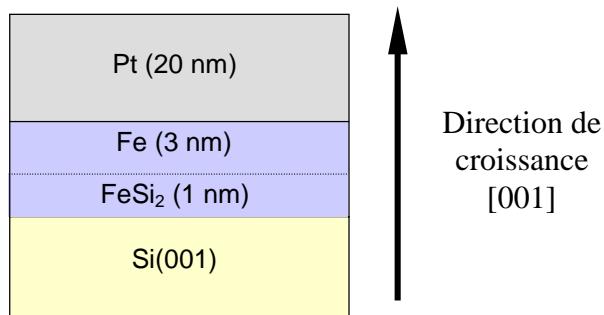


Figure III-28 : Représentation schématique d'une couche tampon Pt/(Fe)/FeSi₂/Si(001). Structures : Pt (cfc, $a = 0.392 \text{ nm}$), Fe (cc, $a = 0.287 \text{ nm}$), FeSi₂ (orthorhombique, $a = 0.779 \text{ nm}$, $b = 0.783 \text{ nm}$, $c = 0.986 \text{ nm}$), Si (diamant, $a = 0.543 \text{ nm}$).

D.R Peale et al. qui ont étudié la croissance de la phase ζ_{β} -FeSi₂ sur Si(001) ont montré qu'il était possible de former une couche continue de 1 nm de très bonne qualité cristalline [81]. Cette couche a notamment été utilisée par Bertoncini et al. pour la reprise d'épitaxie du fer [82]. Le siliciure est obtenu en recuisant à 560°C pendant environ 20 secondes une couche de 0,39 nm de Fer déposée à température ambiante. L'épaisseur moyenne de la couche continue ainsi formée correspond à une maille de siliciure. La relation d'épitaxie illustrée à la figure III.29 est :

Si(001)[110] || ζ_{β} -FeSi₂(001)[100] avec un désaccord paramétrique de maille de ~ 1.7 %.

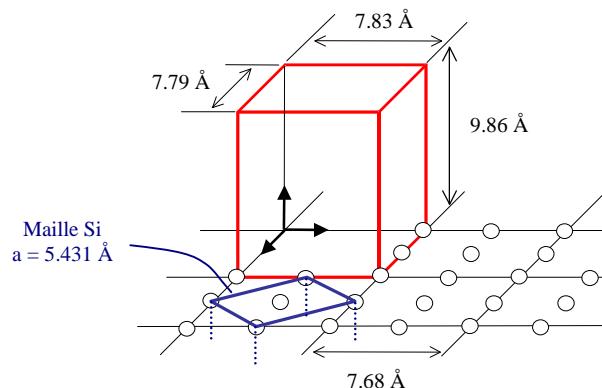
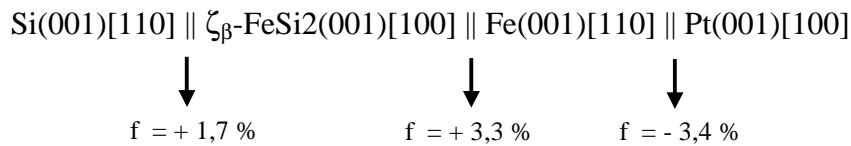


Figure III-29 : Représentation schématique de la structure ζ_{β} -FeSi₂ en épitaxie sur Si(001) d'après Peale [81].

Les différentes étapes d'élaboration de la couche tampon Si(001)/FeSi₂/Fe/Pt sont :

- dépôt à température ambiante d'une couche d'environ 0,4 nm de Fer (0,02 nm/s),
- recuit à 570 °C de la couche de Fer pendant 15 mn,
- dépôt d'une couche de 3 nm de Fer (0,1 nm/s),
- recuit de lissage à 450°C pendant 15 mn : le contrôle de la surface par spectrométrie Auger n'indique pas de changement de composition ou la formation d'un siliciure pendant le recuit,
- dépôt à température ambiante d'une couche de 20 nm de Pt (0,1nm/s)
- recuit de lissage à 500 °C pendant 15 mn.

Les relations d'épitaxie et les désaccords paramétriques de maille aux interfaces dans cette structure sont :



Au cours des différentes étapes un suivi de la qualité cristallographique de croissance est effectué à partir des observations des clichés RHEED représentées à la figure III.30. La formation du siliciure $\zeta_{\beta}\text{-FeSi}_2$ est l'étape critique pour l'élaboration d'une couche tampon de platine de bonne qualité. Comme on peut le voir sur les diagrammes RHEED relevés sur le substrat, la présence de lignes de Kikuchi ainsi que des tiges de reconstruction (2×1) est révélatrice de la bonne qualité de la surface Si(001) (qualité structurale et bonne planéité). Après dépôt de 0,4 nm de fer, la disparition des taches du silicium sur le diagramme RHEED indique que la couche de fer est continue et qu'elle recouvre totalement la surface du substrat. Au cours du recuit à 570°C, on voit apparaître les tiges caractéristiques de la structure $\zeta_{\beta}\text{-FeSi}_2$. Les clichés RHEED enregistrés à l'issue des différentes étapes de dépôts et de recuits montrent une bonne qualité structurale des surfaces et en particulier une faible rugosité qui se traduit par une allongement prononcé des taches dans la direction de croissance [001]. Notamment, les clichés RHEED sur la couche de platine révèlent une reconstruction (5×1) et montrent ainsi une qualité du dépôt comparable à celle habituellement obtenue sur MgO(001).

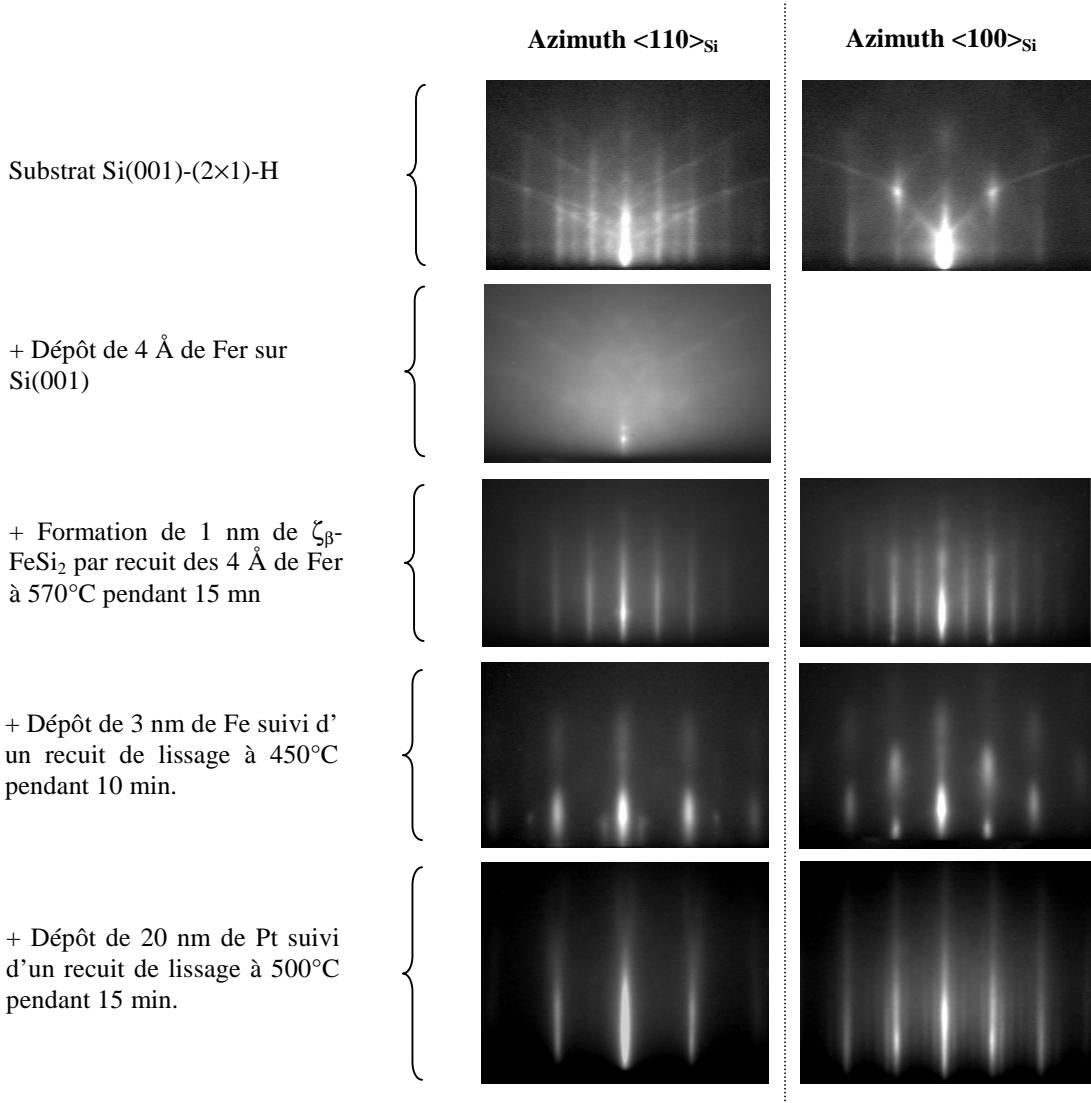


Figure III-30 : Clichés RHEED enregistrés au cours des différentes étapes d’élaboration de la couche tampon Si(001)/ $\text{FeSi}_2/\text{Fe}/\text{Pt}$.

2) Elaboration de la couche tampon Si(001)/Cu-Si/Fe/Pt

Une représentation schématique de la couche tampon élaborée ainsi que les paramètres structuraux sont donnés à la figure III.31.

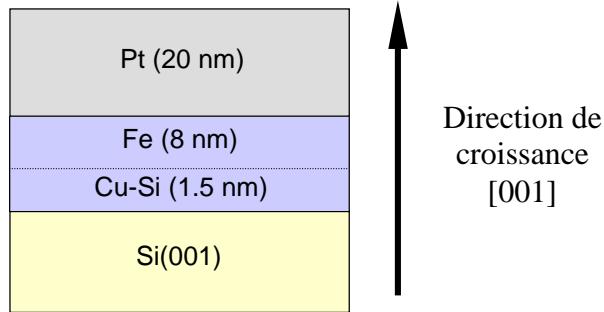


Figure III-31 : Représentation schématique d'une couche tampon Si(001)/Cu-Si/Fe/Pt. Structures : Pt (cfc, $a = 0.392 \text{ nm}$), Fe (cc, $a = 0.287 \text{ nm}$), Cu-Si (cc, $a = 0.288 \text{ nm}$), Si (diamant, $a = 0.543 \text{ nm}$).

Les différentes étapes d'élaboration de la couche tampon Si(001)/Cu-Si/Fe/Pt sont :

- dépôt à température ambiante d'une couche d'environ 1,5 nm de Cu (à 0,05 nm/s) qui diffuse spontanément dans le réseau de Silicium pour former une couche quasi continue de la phase Cu-Si identifiée au chapitre II,
- dépôt à température ambiante d'une couche de 8 nm de Fer (0,1 nm/s),
- recuit de lissage de la couche de Fer à 350°C pendant environ 15 mn : le contrôle de la surface par spectrométrie Auger n'indique pas de changement de composition ou la formation d'un siliciure pendant le recuit,
- dépôt à température ambiante d'une couche de 20 nm de Pt (0,1 nm/s),
- recuit de lissage de la couche tampon de Pt à 500 °C pendant 15 mn.

Les relations d'épitaxie et les désaccords de mailles dans cette structure sont :

$$\text{Si}(001)[110] \parallel \text{Cu-Si} (001)[110] \parallel \text{Fe}(001)[110] \parallel \text{Pt}(001)[100]$$

$$\downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow$$

$$f = 6 \% \quad f = -0,3 \% \quad f = -3,4 \%$$

L'ensemble de clichés de RHEED relevés au cours de l'élaboration est présenté à la figure III.32. La couche de siliciure sert de couche de mouillage pour l'épitaxie des couches métalliques successives. Elle a pour avantage par rapport au siliciure $\zeta_{\beta}\text{-FeSi}_2$ de se former spontanément et de façon beaucoup plus reproductible. Les diagrammes RHEED observés après le dépôt de 1,5 nm de Cu indiquent la formation spontanée du siliciure identifié au chapitre précédent. Le dépôt de fer de 8 nm d'épaisseur présentent de nombreux défauts de type macles qui étaient également observés sur l'échantillon précédent. Finalement la couche de platine obtenue est de même qualité que sur la structure précédente.

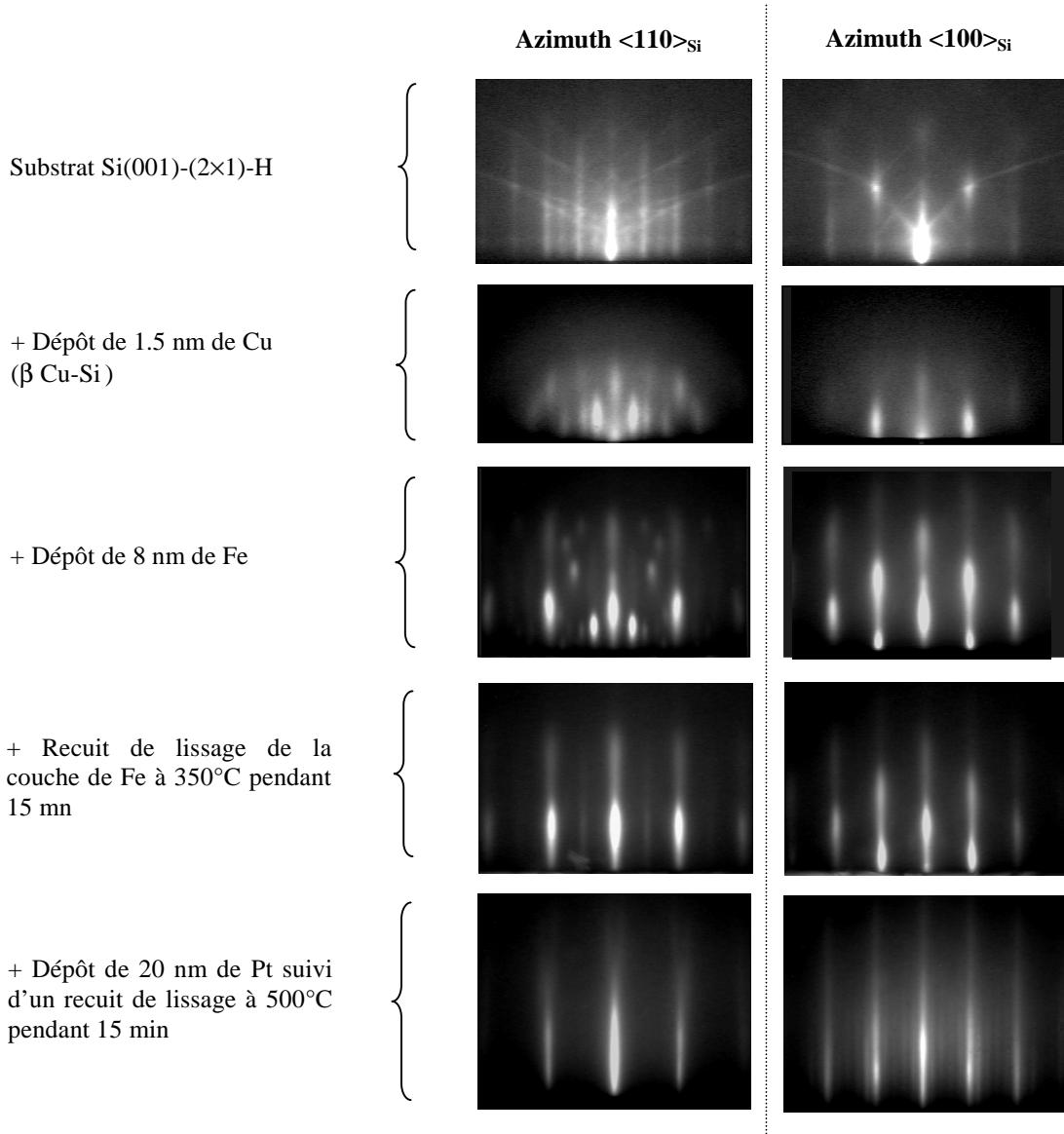


Figure III-32 : Clichés RHEED enregistrés au cours des différentes étapes d’élaboration de la couche tampon Si(001)/Cu-Si/Fe/Pt.

III.3.3.2 Croissance de l'alliage ordonné $L1_0$ -FePd

L'alliage FePd est élaboré par codéposition, c'est à dire par évaporation simultanée du fer et du palladium sur la surface tampon de Pt. La vitesse de dépôt est environ 0,1 nm/s. La température du substrat est maintenue à 350°C, température optimale pour une bonne mise en ordre d'après les travaux de D. Halley [79]. L'observation des diagrammes RHEED sur la couche de FePd de 35 nm d'épaisseur montrent une très bonne qualité cristalline de la couche (voir figure III.33).

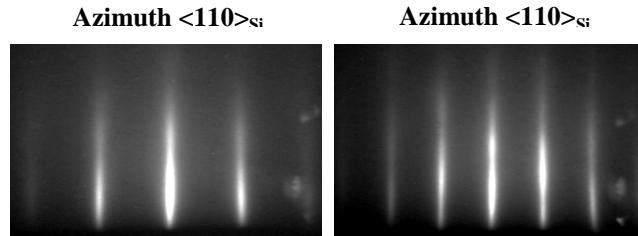


Figure III-33 : Clichés RHEED relevés sur une couche de 35 nm d'alliage FePd déposée sur la couche tampon Si(001)/Cu-Si/Fe/Pt.

La relation d'épitaxie entre l'alliage et la couche tampon de platine est :

$$\text{Pt}(001)[100] \parallel \text{L}_1\text{-FePd}(001)[100], \text{ avec un désaccord de maille de } -1.8\%.$$

Une couche de protection de 2 nm de palladium est ensuite déposée sur la structure pour les caractérisations ex-situ.

III.3.4 Propriétés structurales et Magnétiques

Cette partie est consacrée à la caractérisation structurale et magnétique des couches minces d'alliage FePd déposées sur Si(001)-H. Nous avons vu précédemment, que les deux types de structures de couche tampon élaborées conduisent à une même qualité structurale de la surface de platine sur laquelle on dépose l'alliage. Ainsi nous présentons seulement les résultats obtenus sur la couche tampon Si(001)/Cu-Si/Fe/Pt en considérant que des résultats similaires seraient obtenus en utilisant l'autre couche tampon Si(001)/FeSi₂/Fe/Pt.

III.3.4.1 Microscopie électronique

Une image de haute résolution de l'échantillon Si(001)/Cu-Si/Fe/Pt/FePd(35nm)/Pd est montrée à la figure III.34. On observe un seul variant L₁₀ sur toute l'épaisseur de la couche avec l'axe c perpendiculaire à la couche. Le diagramme de diffraction correspondant à cette image révèle en effet seulement des taches de surstructure du type [001].

Entre la couche de platine et le substrat de silicium on observe une large zone d'environ 10 nm d'épaisseur avec une structure cubique ne correspondant pas à celle attendue pour le fer. En effet, la distance interplanaire caractéristique mesurée est d'environ 0,4 nm. Cette distance est en accord avec la distance d(110) de la phase de silicide $\beta\text{-Fe}_2\text{Si}$ (à différencier de $\zeta_\beta\text{-FeSi}_2$) de structure cubique et de paramètre de maille égal à 0,281 nm. On observe également dans le silicium, des précipités de silicide de cuivre correspondant sans doute au composé $\eta\text{-Cu}_3\text{Si}$. Les recuits successifs au cours de l'élaboration de la structure sont à l'origine de l'apparition de ces phases.

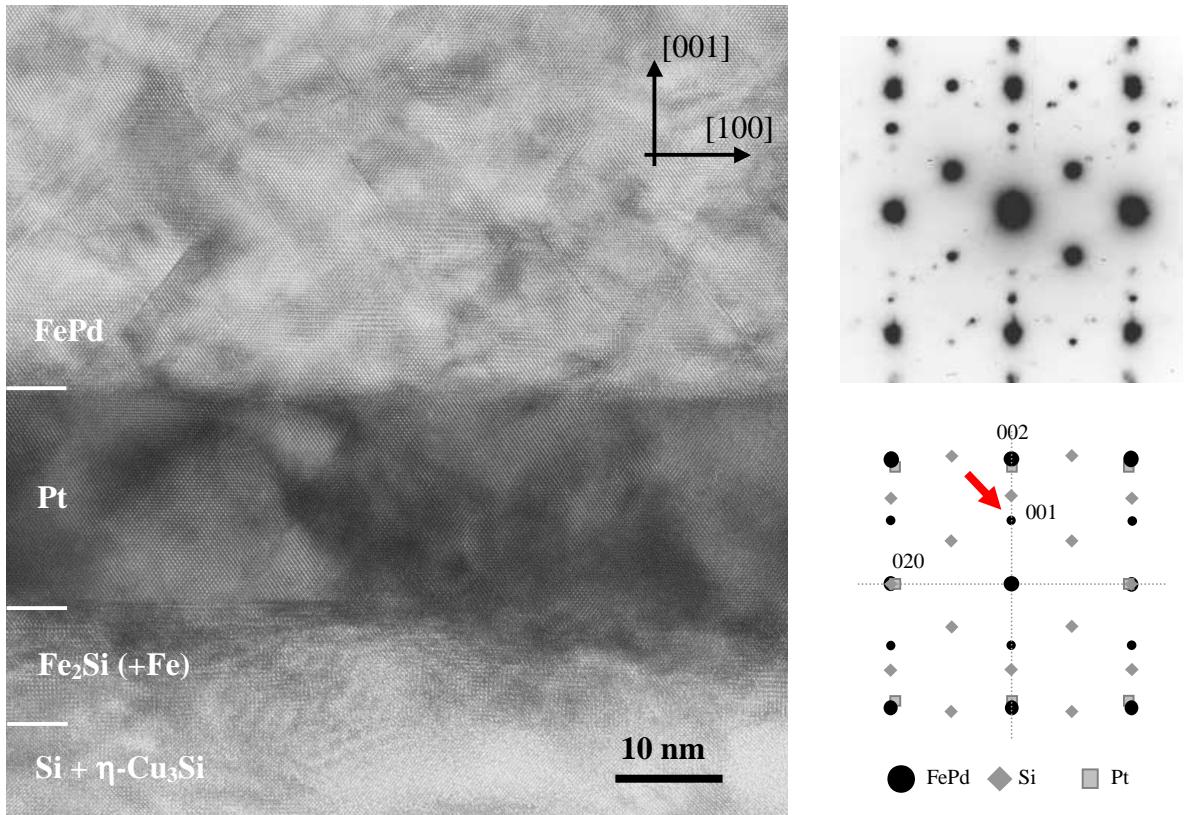


Figure III-34 : Image de haute résolution d'une section de l'échantillon Si(001)/Cu-Si/Fe/Pt/FePd (35nm)/Pd suivant l'axe de zone [1-10]_{Si} et cliché de diffraction correspondant. Les taches de surstructure de la phase L1₀ sont indiquées par une flèche.

Il est intéressant de remarquer que l'on a pu former la phase haute température β -Fe₂Si stable normalement pour une température au-dessus de 1000°C en réalisant des recuits ne dépassant pas les 500°C. La forte diffusion du cuivre à cette température, et la géométrie en couches ultra-minces sous contrainte permet de diminuer la température de formation du siliciure Fe₂Si. M. Ronay et R.G. Schad ont observé sur un système différent également un abaissement de la température de formation d'un siliciure ReSi₂ [83]. La température de formation à partir d'une couche de Rhénium déposée directement sur Si(001) est de 900°C et diminue à 550°C si on intercale une couche de cuivre à l'interface. La formation du siliciure η -Cu₃Si riche en cuivre entraîne l'expulsion d'atomes Si hors de leur plan d'origine qui alimentent la formation d'un autre siliciure avec la couche métallique adjacente.

III.3.4.2 Diffraction de rayons X

L'échantillon Si(001)/Cu-Si/Fe/Pt/FePd(35nm)/Pd a été caractérisé par diffraction de rayons X en mode θ -2 θ . Le diffractogramme obtenu est donné à la figure III.35. On peut y observer les pics du substrat Si, de la couche tampon Pt et de la couche de protection Pd, ainsi que ceux de l'alliage ordonné FePd.

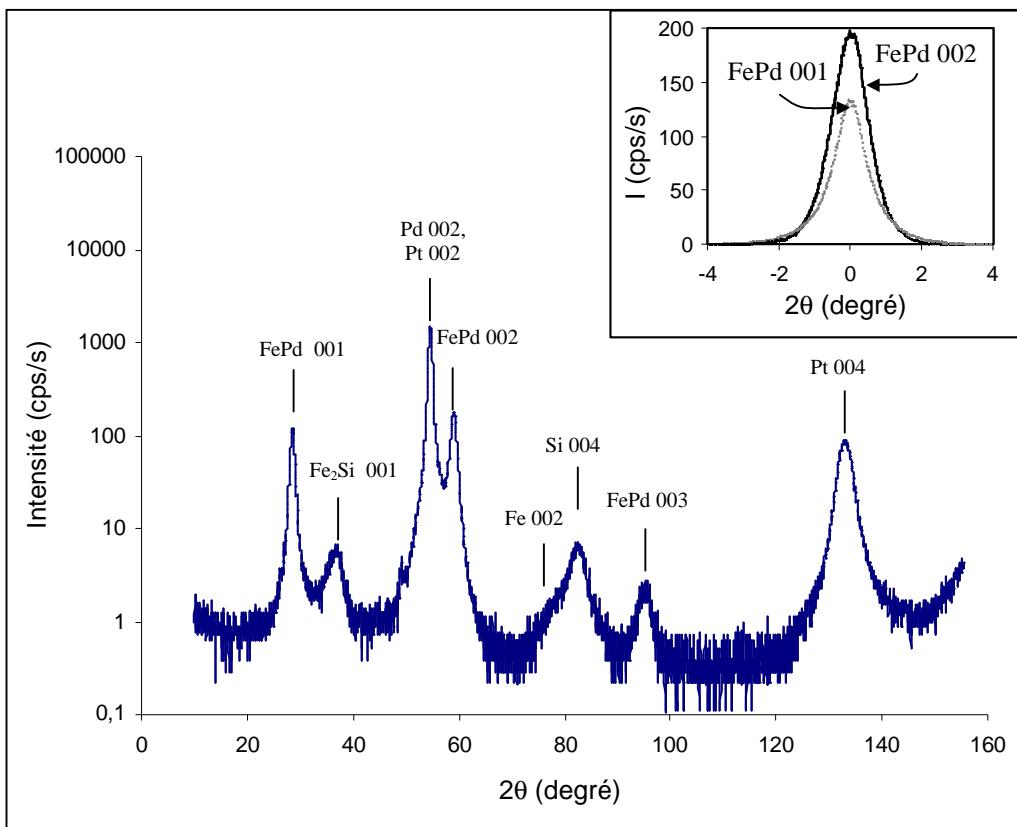


Figure III-35 : Spectre $\theta\text{-}2\theta$ ($\lambda = 0.178897 \text{ nm}$) sur $\text{Si}(001)/\text{Cu-Si}/\text{Fe}/\text{Pt}/\text{FePd}(35\text{nm})/\text{Pd}$. L'échantillon est désaxé de 0.1° par rapport à l'axe perpendiculaire au substrat Si de façon à diminuer l'intensités des pics du substrat. En insert, les pics fondamental 002 et de surstructure 001 après soustraction du pic Pt-Pd 002 sont représentés. Le rapport de leurs intensité intégrées donne un paramètre d'ordre $S = 0.74 \pm 0.10$.

Le pic du fer est de faible intensité. Comme nous avons pu l'observer sur l'image de microscopie de la figure II.34, le fer est consommé pendant la phase de recuit de la couche de platine pour former le silicide Fe_2Si . On observe en effet le pic 001 de ce silicide à l'angle $2\theta = 37$ degrés. Le pic de faible intensité observé pour un angle $2\theta = 49.3$ degrés correspondrait également à la formation de la phase $\eta\text{-}\text{Cu}_3\text{Si}$.

La couche magnétique de l'alliage ordonné FePd se caractérise par trois pics de diffraction : un pic fondamental 002 de plus forte intensité, et deux pics de surstructures 001 et 003 caractéristique de la mise en ordre de l'alliage. A partir des intensités intégrées de ces pics, il est possible de déterminer le paramètre d'ordre S à longue distance.

La procédure d'évaluation de paramètre d'ordre S est identique à celle décrite par V. Gehanno [78] : l'intensité totale des différentes raies est mesurée par intégrations lors de balayages en ω (« rocking curve »). L'intensité des raies 002 fondamentale I_f et 001 de surstructure I_s s'écrivent, en fonction des facteurs de diffusion atomique :

$$I_f = 4 \frac{LP(\theta_f)}{\sin(\theta_f)} \left[(f_{Fe} \cdot e^{-M_f} + f_{Pd} \cdot e^{-M_f})^2 + (\Delta_{Fe} \cdot e^{-M_f} + \Delta_{Pd} \cdot e^{-M_f})^2 \right]$$

$$I_s = 4S^2 \frac{LP(\theta_s)}{\sin(\theta_s)} \left[(f_{Fe} \cdot e^{-M_s} - f_{Pd} \cdot e^{-M_s})^2 + (\Delta_{Fe} \cdot e^{-M_s} - \Delta_{Pd} \cdot e^{-M_s})^2 \right]$$

où $M_{f,s} = b \cdot \left(\frac{\sin(\theta_{f,s})}{\lambda} \right)^2$, b étant le facteur de Debye-Waller ; f_{Fe} , f_{Pd} , Δ_{Fe} , Δ_{Pd} , sont les parties réelles et imaginaires des facteurs de diffusion atomiques pour le fer et le palladium. LP est le facteur de polarisation et de Lorentz. Sin θ est un facteur géométrique qui tient compte de la variation de l'aire éclairée par le faisceau incident en fonction de l'angle d'incidence θ . Le paramètre de Deby-Waller étant inconnu, nous avons fixé sa valeur à $b = 0.02 \pm 0.01 \text{ nm}^2$ [78].

Le paramètre d'ordre ainsi évalué est égal à 0.74 ± 0.10 . La qualité structurale de la couche FePd, c'est à dire la mise en ordre mais également la présence d'un variant L1₀(001) unique, est comparable à ce qui est observé sur les couches de FePd élaborées sur substrat MgO. En effet, le paramètre d'ordre pour un échantillon FePd de 50 nm déposée à 350°C sur MgO(001)/Pd est de 0.8 ± 0.1 [78].

III.3.4.3 Propriétés magnétiques

Le matériau est caractérisé par son aimantation à saturation M_s et par sa constante d'anisotropie uniaxiale K_u . La direction de facile aimantation est déterminée par le signe de la constante d'anisotropie uniaxiale effective : $K_{eff} = K_u - \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2$.

- Dans le cas d'une anisotropie uniaxiale telle que $K_{eff} > 0$, l'axe de facile aimantation est perpendiculaire au plan de la couche mince. Le vecteur aimantation est dirigé suivant la normale au plan de la couche.

- Dans le cas d'une faible anisotropie uniaxiale telle que $K_{eff} < 0$, l'axe de facile aimantation est dans le plan de la couche mince. Le vecteur aimantation est dans le plan de la couche.

Un raisonnement thermodynamique simple montre que la valeur de K_{eff} peut-être évaluée à partir des courbes d'aimantation mesurées dans un champ magnétique appliqué dans le plan et perpendiculairement à la couche mince. Le travail nécessaire pour aimanter un échantillon de l'état désaimanté ($M=0$) à la saturation ($M=M_s$) est égal à :

$$W = \int_{M=0}^{M=M_s} H \times \delta M$$

Ce travail est égal à l'aire entre l'axe des ordonnées, la ligne $M=M_s$ et la courbe d'aimantation (Figure III.36).

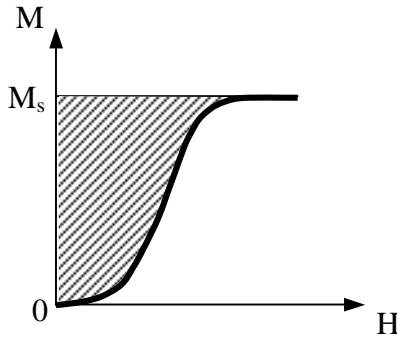


Figure III-36 : Le travail requis pour saturer l'échantillon correspond à l'aire hachurée comprise entre l'axe des ordonnées, la ligne $M=M_s$ et la courbe d'aimantation.

La différence d'énergie ΔE entre les états saturés parallèles et perpendiculaire, c'est à dire l'aire comprise entre les courbes d'aimantation en champ parallèle et perpendiculaire correspond ainsi à la constante d'anisotropie K_{eff} recherchée.

Les courbes d'aimantation ont été mesurées en utilisant un magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). La figure III.36 représente les courbes d'aimantation obtenues avec un champ extérieur appliqué dans le plan et perpendiculairement au plan de l'échantillon Si(001)/Cu-Si/Fe/Pt/FePd(35 nm)/Pd.

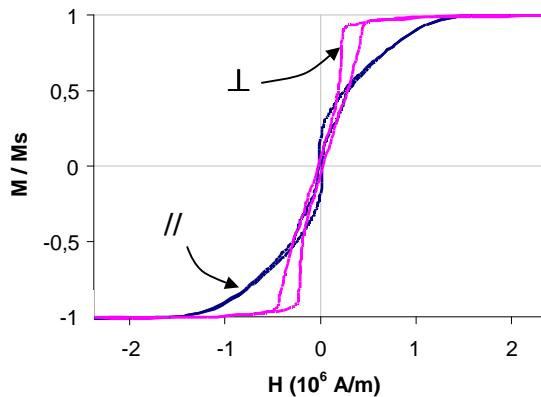


Figure III-37 : Courbes d'aimantation mesurées au SQUID en champ parallèle (//) et perpendiculaire (⊥) sur l'échantillon Si(001)/Cu-Si/Fe/Pt/FePd (35 nm)/Pd

Ce cycle montre que l'axe de facile aimantation est perpendiculaire au plan de la couche ; l'aimantation augmente plus rapidement à l'approche de la saturation pour un champ extérieur appliqué perpendiculairement au plan de la couche. L'aimantation à saturation mesurée est $M_s = 9,9 \cdot 10^5 \text{ A/m}$ et la constante d'anisotropie uniaxiale $K_u = 8 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$. Le facteur de qualité correspondant est $Q = K_u / \frac{1}{2}\mu_0 M_s^2 \sim 1.3$. Ces valeurs sont proches de celles obtenues pour des dépôts FePd sur MgO(001). Pour un dépôt d'épaisseur légèrement supérieure, 50 nm, V. Gehanno rapporte les valeurs suivantes : $M_s = 10,3 \cdot 10^5 \text{ A/m}$, $K_u = 10^6 \text{ J/m}^3$, $Q \sim 1.5$ [78]. Les couches élaborées sur silicium présentent donc une qualité structurale (S élevé) et une anisotropie magnétique perpendiculaire comparables à ce que l'on observe sur les meilleures couches sur MgO.

La figure III.38 montre une image des domaines magnétiques mesurée par MFM (Microscopie à Force Magnétique) sur ce même échantillon. L'image est enregistrée sur l'échantillon tel qu'il est après élaboration, c'est à dire sans traitement magnétique préalable et sans champ magnétique appliqué. On observe une structure de rubans alignés dans le plan d'observation. Le contraste alternativement clair et foncé correspond à des domaines d'aimantation perpendiculaire au plan de la couche et de sens opposés.

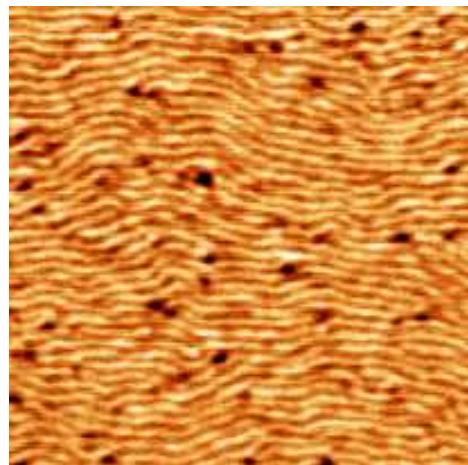


Figure III-38 : Image MFM (taille $3 \times 3 \mu\text{m}$) sur l'échantillon Si(001)/Cu-Si/Fe/Pt/FePd (35 nm)/Pd

III.3.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté une étude sur la croissance par Epitaxie par Jets Moléculaires d'alliage ordonné FePd sur substrat Si(001) hydrogéné. Pour la première fois nous avons démontré la faisabilité d'élaborer des couches de l'alliage ordonné L1_0 FePd épitaxié sur Si(001). Pour cela deux types de couches tampon d'environ 30 nm ont été élaborées : Si(001)/Cu-Si/Fe/Pt et Si(001)/ FeSi_2 /Fe/Pt. L'utilisation d'une couche d'accrochage de silicium de cuivre permet d'une part de limiter la température de formation d'une barrière chimique de silicium de fer (350°C) et une meilleure reproductibilité dans l'élaboration d'une couche de platine de bonne qualité. Les couches magnétiques présentent des caractéristiques comparables à ce que l'on obtient pour les meilleures couches sur MgO(001) : une bonne mise en ordre avec un paramètre d'ordre S de 0,74 avec un seul variant perpendiculaire à la couche et une forte anisotropie magnétique perpendiculaire.

CONCLUSION GENERALE et PERSPECTIVES :

Dans ce mémoire nous avons présenté différentes études sur la croissance par épitaxie par jets moléculaires de systèmes métalliques sur Si(001). Ce travail peut être synthétisé de la manière suivante :

1) Etude la croissance du cuivre par Epitaxie par Jets Moléculaires à température ambiante sur Si(001)-H :

L'objectif de cette étude était de mieux comprendre les mécanismes de croissance, en particulier de valider ou non la formation d'un siliciure et alors de clarifier son rôle dans l'épitaxie du cuivre.

Pour la première fois nous avons observé par RHEED la formation d'un siliciure épitaxié aux premiers stades du dépôt sur Si(001) hydrogéné. La formation contrôlée de ce siliciure est nécessaire pour l'épitaxie du cuivre métallique. L'étape de préparation des surfaces s'avère alors être la clé pour une bonne épitaxie du cuivre. Si une bonne propreté et une bonne planéité sont des critères avérés, nous avons démontré le rôle important de l'hydrogénéation de la surface. Elle permet de diminuer d'un facteur deux la diffusion du cuivre dans le silicium et de stabiliser la formation d'un siliciure épitaxié. Ce siliciure se trouve sous la forme de lentilles allongées de 15 à 20 nm de diamètre disposées régulièrement le long de l'interface et formant ainsi une couche quasi-continue de 2 nm d'épaisseur moyenne. La structure cristallographique du siliciure ne correspond pas à la phase η -Cu₃Si habituellement reportée dans la littérature. Elle est cubique centrée avec un paramètre de maille de $0,288 \pm 0,001$ nm, c'est à dire proche de la structure de la phase haute température β -Cu_{0,84}Si_{0,16}.

La morphologie particulière de ce siliciure conditionne alors la morphologie de croissance du cuivre qui suit. Le cuivre métallique croît initialement sur le silicium dans les sillons formés à la « jonction » des précipités de siliciure. L'étude par microscopie électronique de la morphologie de croissance de la couche de cuivre révèle une forte texture de pseudo grains colonnaires faiblement désorientés par rapport à l'axe de croissance [001] (quelques degrés). Les germes de cuivre croissent et forment à leurs jonctions un réseau de sous joints de grains perpendiculaires à l'interface et émergeants à la surface. Ces pseudo grains conservent une taille latérale caractéristique homogène qui augmente quasi linéairement avec l'épaisseur dépôt. La croissance latérale observée s'apparente à de la croissance normale activée par une minimisation de l'énergie de sous-joints de grains en cours de dépôt.

2) Etude de l'interdiffusion dans le système Cu/Ni épitaxié sur Si(001) et de ses effets sur les propriétés magnétiques :

Au cours de cette étude nous avons caractérisé par spectrométrie Auger le système Ni/Cu(001) expitaxié sur Si(001). L'analyse des spectres enregistrés sur un coin d'épaisseur de nickel et l'utilisation d'un modèle de ségrégation dynamique concluent à l'existence d'une zone d'interdiffusion de l'ordre de 1 à 2 nm. En reconstruisant les profils de concentrations, nous avons calculé la courbe d'évolution du moment magnétique atomique moyen de la couche en fonction de l'épaisseur de nickel. L'évolution observée est en accord avec les mesures expérimentales réalisées pour cette étude par réflectivité de neutrons polarisés et les mesures reportées dans la littérature. L'interdiffusion à l'interface Ni/Cu explique en grande partie la chute du moment magnétique observée expérimentalement pour les faibles épaisseurs de Ni.

3) Etude de la croissance de l'alliage ordonné FePd sur Si(001):

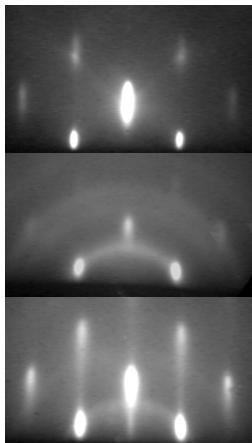
Si on trouve de nombreuses publications sur la croissance de cet alliage sur substrat MgO(001), très peu d'études ont été réalisées jusque là sur la faisabilité d'élaborer de telles structures sur Si(001). Nous avons montré ainsi pour la première fois la possibilité d'épitaxier sur Si(001) des couches d'alliage ordonné L₁₀-FePd(001). Pour cette étude, deux types de couches tampons d'environ 30 nm ont été élaborées : Si(001)/Cu-Si/Fe/Pt et Si(001)/FeSi₂/Fe/Pt. Les caractérisations structurales sur la couche magnétique montrent une très bonne mise en ordre de la couche FePd ($S=0.74$) avec des caractéristiques identiques à celles obtenues pour les meilleures couches sur MgO(001). La couche présente un seul variant suivant l'axe c perpendiculaire au plan de la couche et une forte anisotropie magnétique perpendiculaire.

Si la forte réactivité des métaux avec le silicium s'avère depuis longtemps être un obstacle au développement de structures métalliques sur Si(001), nous avons illustré ici la possibilité d'épitaxier des structures métalliques de bonne qualité structurale sur Si(001). Pour le système Cu/Si(001), la formation spontanée à température ambiante d'un siliciure sur une faible épaisseur est à l'origine de l'épitaxie du cuivre métallique. En transposant ce constat sur le système Fe/Si(001), nous avons pu épitaxier le fer métallique sur une couche d'adaptation de siliciure de fer. L'élaboration de structures métalliques épitaxiées sur Si(001) implique dans ces deux cas l'élaboration préalable d'une barrière de diffusion et d'une couche tampon de bonne qualité cristalline. Les siliciures semblent être de bons candidats. Un grand nombre de systèmes métalliques semblent alors pouvoir être épitaxiés sur Si(001). C'est ce que nous avons voulu démontrer en rapportant pour la première fois la possibilité d'épitaxier des films de l'alliage L₁₀- FePd bien ordonné.

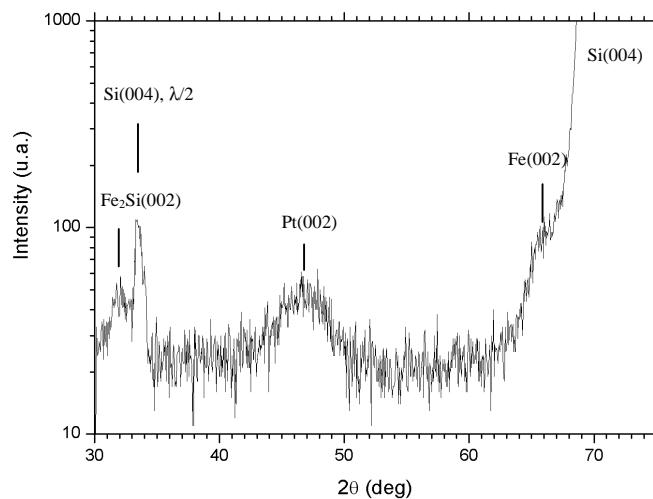
Il est important de rappeler que la qualité des couches est fortement dépendante de la qualité de la préparation des surfaces du silicium. En particulier, nous avons montré le rôle prépondérant de l'hydrogénéation dans la formation contrôlée du siliciure de cuivre. Il semble que ce type de surface modifie les propriétés de diffusion en surface et la réactivité à l'interface. Il paraît alors intéressant de faire d'autres études comparatives, c'est à dire de la croissance d'autres métaux /siliciures sur substrats hydrogénés et non hydrogénés.

Les configurations auto-assemblées sont amenées à jouer un rôle de plus en plus important dans la réalisation des nouveaux composants nanométriques de la microélectronique ou du nanomagnétisme. Le développement important des techniques de préparation des surfaces de silicium nous offre aujourd'hui la possibilité d'élaborer des substrats nanostructurés présentant des réseaux de plots avec des tailles de quelques dizaines de nanomètres. La maîtrise des dépôts des métaux sur ce type de surface constituerait une véritable avancée pour le développement notamment des médias d'enregistrement, de l'électronique moléculaire. Dans cette perspective, et dans la continuité de ce travail, une première étude sur l'épitaxie de dépôts métalliques sur des substrats nanostructurés Si(001) est en cours. Les premiers résultats montrés ci-dessous pour un dépôt Si(001)/Cu(1 nm)/Fe(6nm) sont encourageants. Après optimisation de cette couche d'adaptation la prochaine étape sera l'épitaxie de l'alliage ordonné FePd sur ce type de structure.

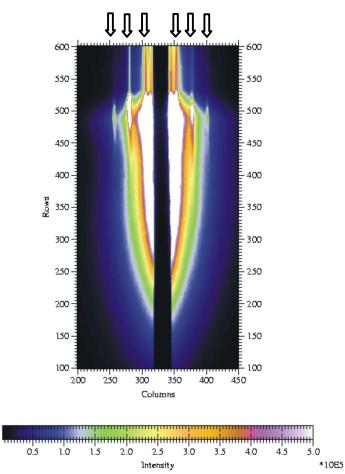
a) RHEED



b) Diffraction de RX (θ - 2θ)



c) GISAXS



Résultats de caractérisation d'un dépôt Cu(1 nm)/Fe(6 nm)/Pt(2 nm) sur substrat Si(001) nanostructuré (réseau de plots de 50 nm) :

- Clichés RHEED obtenus sur la surface Si(100) avant dépôt, après un dépôt de 1nm de Cu, puis de 6 nm de Fe recuit à 350°C pendant 15 minutes,
- Diffractogramme de rayons X (θ - 2θ),
- Caractérisation par GISAXS de la structure périodique de l'échantillon ; les rods (repérés par des flèches sur la figure) sont observables jusqu'à l'ordre 3 et indiquent une bonne périodicité du réseau de plots (période de 48 nm).

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] A. Marty et S. Andrieu, *J. Phys. IV C7*, 3 (1996).
- [2] John R. Arthur, *Surf. Sci.* **500**, 189-217 (2002).
- [3] G. Abadias, Thèse de Doctorat « *Etude théorique et expérimentale de la métastabilité d'alliages AuNi déposé par Epitaxie par Jets Moléculaires* », Institut National Polytechnique de Grenoble (1998).
- [4] J.E. Mahan, K.M. Geib, G.Y. Robinson, et R.G. Long, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**(5), 3692 (1990).
- [5] U. Dahmen, *Acta Metall.* **30**, 63 (1982).
- [6] M. Kato, M. Wada, A. Sato, et T. Mori, *Acta Metall.* **37**, 749 (1989).
- [7] J. M. Bermond, *Metallic Multilayers* (Eds. A. Chamberod et J. Hillairet), Materials Science Forum **59 & 60**, p1 (1990).
- [8] J. Villain et A. Pimpinelli, *Physique de la croissance cristalline*, Editions Eyrolles et CEA 1995.
- [9] K-N. Tu, J. W. Mayer, et L. C. Feldman, *Electronic Thin Film Science : For Electrical Engineers and Materials Scientists*, Macmillan Publishing Company (1992).
- [10] F.Y. Génin, *J. Appl. Phys.* **77**(10), 5130 (1995).
- [11] J. Tersoff et F.K. LeGoues, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3570 (1994).
- [12] J. W. Matthews et A. E. Blakeslee, *J. Crystal Growth* **27**, 118-125 (1974).
- [13] G. Bochi, C.A. Ballentine, H.E. Inglefield, C.V. Thomson et al., *Phys. Rev. B* **52**(10), 7311 (1995).
- [14] F.C. Frank et J.H. van der Merwe, *Proc. R. Soc. London, A* **198**, 205 (1998).
- [15] *Binary Alloys Phase Diagrams* (vol. 1), American Society for Metals, 1986.
- [16] J. K. Solberg, *Acta. Cryst. A***34**, 684 (1978).
- [17] *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, P. Villars et L.D. Calvert, American Society for Metals, 1985.
- [18] D.Gupta et P.Ho, dans le chapitre I de « *Diffusion Phenomena in Thin Films and Microelectronic Materials* » (1988).
- [19] W. Frank, U. Gösele, H. Mehrer, et A. Seeger, « *Diffusion in Crystalline Solids* », édité par G. Murch et A. S. Nowick, Academic Press, Orlando, FL, (1984).
- [20] A.A Istratov, C. Flink, H. Hieslmair, S. A. McHugo, et E. R. Weber, *Mat. Sci. and Engin. B***72**, 99 (2000).

- [21] S. Q. Hong, C. M Comrie, S. W. Russell, et J. W. Mayer, *J. Appl. Phys.* **70** (7), 3655 (1991).
- [22] W.J. Ward et K.M. Carroll, *J. Electrochem. Soc.* **129**, 227 (1982).
- [23] J. G. M. Becht, F. J. J van Loo, et R. Metselaar, *Reactivity of solids* **6**, 45 (1988).
- [24] A. Taleb-Ibrahimi, V. Mercier, C. A. Sebenne, D. Bolmont et P. Chen, *Surf. Sci.* **152/153**, 1228-1238 (1985).
- [25] F.J. Walker, E.D. Specht, et R.A. McKee, *Phys. Rev. Lett.* **67**(20), 2818 (1991).
- [26] E. Daugy, P. Mathiez, F. Salvan et J. M. Layet, *Surf. Sci.* **154**, 267 (1985).
- [27] H. Kemmann, F. Müller et H. Neddermeyer, *Surf. Sci.* **192**, 11-26 (1987).
- [28] Z. H. Zhang, S. Hasegawa, S. Ino, *Surf. Sci.* **415**, 363 (1998).
- [29] G. Rossi, T. Kendelewicz, I. Lindau et W. E. Spicer, *J. Vac. Sci. Technol. A.* **1**(2), 987 (1983).
- [30] F. Ringeisen, J. Derrien, E. Daugy, J. M. Layet, P. Mathiez et F. Salvan, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1**(3), 546 (1983).
- [31] T. Ikeda, Y. Kawashima, H. Itoh et T. Ichinokawa, *Surf. Sci.* **342**, 11-20 (1995).
- [32] C.-A Chang, J. C. Liu et J. Angilello, *Appl. Phys. Lett.* **57**(21), 2239 (1990).
- [33] M. Hanbücken et G. Le Lay, *Surface Sci.* **168**, 122 (1986).
M. Hanbücken, J.J. Métois, P. Mathiez, et F. Salvan, *Surf. Sci.* **162**, 622 (1985).
- [34] I. Hashim, B. Park et H. A. Atwater, *Appl. Phys. Lett.* **63**(20), 2833 (1993).
- [35] B. G. Demczyk, *J. Appl. Phys.* **75**(4), 1956 (1994).
- [36] C.-A Chang, *J. Appl. Phys.* **67**(1), 566 (1990).
- [37] C.S. Liu et L.J Chen, *Appl. Surf. Sci.* **92**, 84-88 (1996).
- [38] M. Sakurai, C. Thirstrup, et M. Aono, *Phys. Rev. B* **62**(23), 16167 (2000).
- [39] M. Yoshimura, I. Ono, et K. Ueda, *Appl. Surf. Sci.* **130-132**, 276 (1998).
- [40] Shin'ichi Higai et Takahisa Ohno, *Phys. Rev. B* **65** (16), 165309 (2002).
- [41] W. Kern, *Semicond. Int.* 94 (April 1984).
- [42] K. Arima, K. Endo, T. Kataoka, Y. Oshikane, H. Inoue, et Y. Mori, *Appl. Phys. Lett.* **76**(4), 463 (2000).
- [43] G.S. Higashi, R. S. Becker, Y. J. Chabal, et A. J. Becker, *Appl. Phys. Lett.* **58**(15), 1656 (1991).
- [44] S. S. Iyer, M. Arienzo, et E. de Frésart, , *Appl. Phys. Lett.* **57**(9), 893 (1990).

- [45] P. J. Grunthaner, F. J. Grunthaner, R. W. Fathauer, et al., *Thin Solid Thin* **183**, 197 (1989).
- [46] J. C. Bean, G. E. Becker, P. M. Petroff, et T. E. Seidel, *J. Appl. Phys.* **48**, 907 (1977).
- [47] R. E. Thomas, M. J. Mantini, R. A. Rudder, D. P. Malta, S. V. Hattangady, et R. J. Markunas, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**(4), 817 (1992).
- [48] N. Benouattas, A. Mossé, et A. Bouabellou, *Mat. Sci. And Engineering A* **288**, 253 (2000).
- [49] A. Abbadie, J.M. Hartmann, P. Hollinger, M.N. Sémeria, P. Besson, et P. Gentile, *Appl. Surf. Sci.* **225**(1-4), 256 (2004).
- [50] M.C. Hersam, N.P. Guisinger, J.W. Lyding, D.S. Thompson, et J.S. Moore, *Appl. Phys. Lett.* **78** (7), 886 (2001).
- [51] A. Hiraki, A. Shimizu, M. Iwami, T. Narusawa, et S. Komiya, *Appl. Phys. Lett.* **26** (2), 57 (1975).
- [52] K. Tsutsumi et Y. Nagasawa, « Peak Deconvolution Analysis in Auger Electron Spectroscopy II », *JEOL News* **38**(1), 41 (2003).
- [53] P. Mathiez, E. Daugy, F. Salvan, J.J. Metois et M. Hanbücken, *Surf. Sci.* **168**, 158 (1986).
- [54] W.F. Banholzer et M.C. Burrell, *Surf. Sci.* **176**, 125-133 (1986).
- [55] Odile Robach, Thèse de Doctorat « Etude *in situ* de la croissance de Ag sur MgO(001) et de Ni/Ag(001), et de la nitriration de GaAs par diffusion de Rayons X en Incidence Rasante », Université Joseph Fourier de Grenoble (1997).
- [56] M. Elkajbaji, J. Dessus, et J. Thibault, *Phil. Mag. A* **66**(6), 873 (1992).
- [57] J. A. Stroscio, D. T. Pierce, M. D. Stiles, A. Zanwill et L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett.* **75**(23), 4246 (1995).
- [58] M. Laguës et A. Lesne, « Invariances d'échelle : des changements d'états à la turbulence », p233-p271, Editions Belin, 2003.
- [59] W. W. Mullins, *J. Appl. Phys.* **28**(3), 333 (1957).
- [60] C.V. Thompson, *Scr. Metall. Mater.* **28**, 167 (1993).
- [61] C. Detavernier, S. Rossnagel, C. Noyan, S. Guha, C. Chabral, Jr. et C. Lavoie, *J. Appl. Phys.* **94**(5), 2874 (2003).
- [62] A.P. Sutton et R. W. Balluffi, « Interfaces in crystalline Materials », Oxford Science Publications, 1995.
- [63] P.R. Guduru, E. Chason et L.B. Freund, *J. Mechanics and Physics of Solids* **51**, 2127-2148 (2003).
L.B. Freund et E. Chason, *J. Appl. Phys.* **89**(9), 4866-4873 (2001).
- [64] W.R. Tyson, W.A. Miller, *Surf. Sci.* **62**, 267-276 (1977).

- [65] W.M.Sachter et G.J.H. Dorgelo, *J. Catalysis* **4**(6), 654 (1965).
- [66] G. Bochi, C.A. Ballentine et al., *Phys. Rev. B* **52**, 7311 (1995).
- [67] G. Bochi, C.A. Ballentine et al., *Phys. Rev. B* **50**, 2043 (1994).
- [68] S. Hope, J.A.C. Bland, et al., *Phys. Rev B* **55**, 11422 (1997).
- [69] A. Ney, A. Scherz, P. Poulopoulos, et al., *Phys Rev. B* **65**, 024411 (2001).
- [70] J. Lee et J.A.C. Bland, *Surf. Sci.* **382**, L672-L677 (1997).
- [71] Z. Erdélyi, Ch. Girardeaux, Zs. Tokei, D. L. Beke, Cs. Cserhati et A. Rolland, *Surf. Sci.* **496**, 129 (2002).
J. Lindner, P. Poulopoulos, F. Wilhlem, M. Farle et K. Baberschke, *Phys. Rev. B* **62**(15), 104031 (2000).
- [72] P.R. Webber, C.E. Rojas et P.J. Poisson, *Surf. Sci.* **105**, 20-40 (1981).
- [73] P. W. Wynblatt et R. C. Ku, *Surf. Sci.* **65**, 511 (1997).
Y. Lee et H. I. Aaronson, *Surf. Sci.* **95**, 227 (1980).
- [74] B. Legrand, A. Saul et G. Treglia, *Materials Science Forum* **155-156**, 349 (1994).
- [75] B. Aufray, H. Giordano, B. Legrand et G. Tréglia, *Surf. Sci.* **307**, 531 (1994).
- [76] J.A.C Bland dans « *Ultra Thin Magnetic Structures* » vol. I, Springer-Verlag 1994.
- [77] D. Weller, A. Moser, L. Folks, M-E. Best, Wen-Lee, et al., *IEEE Trans. Magn.* **36**, 10 (2000).
- [78] V. Gehanno, Thèse de Doctorat « Anisotropie Magnétique Perpendiculaire de Couches Minces épitaxiées d'Alliages Ordonnés FePd », Institut National Polytechnique de Grenoble (1997).
- [79] D. Halley, Thèse de Doctorat « *Croissance, Mise en Ordre Chimique et Relaxation des Contraintes Epitaxiales dans des Alliages FePd et FePt* », Université Joseph Fourier de Grenoble (2001).
- [80] Y-N. Hsu, S. Jeong, D. E. Laughlin et D. N. Lambeth, *J. Magn. Magn. Mater.* **260**, 282 (2003).
- [81] D. R. Peale, R. Haight et F. K. LeGoues, *Thin Solid Films* **264**, 28 (1995)
- [82] P. Bertoncini, D. Berling, P. Wetzel, A. Mehdaoui et al., *Surf. Sci.* **454-456**, 755-760 (2000).
- [83] M. Ronay et R. G. Schad, *Phys. Rev. Lett.* **64**(17), 2042 (1990).

ANNEXE :

Caractérisation par Spectrométrie d'Electrons Auger (AES)

Bibliographie :

- [A1] D. Brigg et M.P. Seah, *Practical Surface Analysis*, J. Wiley & Sons, Chichester (1988).
- [A2] J. Eymery, Thèse « *Relations d'épitaxies et Modélisations numériques dans le système Au-Ni* », annexe 2, CEA/DRFMC Grenoble (1992).

A.1 Principe de l'AES

On ne détaillera pas ici les aspects techniques de la spectrométrie Auger, bien décrits dans l'ouvrage référence de D. Briggs et M.P. Seah [A1].

La technique de Spectroscopie d'Electrons Auger (AES) consiste à analyser en énergie cinétique les électrons émis par un échantillon sous l'effet de l'irradiation par un faisceau d'électrons dans le cas de l'A.E.S ou de photons X ou UV dans le cas des spectrométries X.P.S. ou U.P.S.

La transition Auger se produit entre un état initial une fois ionisé, caractérisé par un trou sur une sous-couche K, et un état final deux fois ionisé caractérisé par deux trous sur des sous-couches L et M pouvant être éventuellement identiques. La figure A.1 illustre les différentes étapes intervenant dans le processus d'émission Auger pour la transition $KL_1L_{2,3}$. On estime que l'énergie primaire doit être supérieure à environ 3 fois l'énergie d'ionisation du niveau K pour un signal Auger optimal (section efficace d'ionisation optimale).

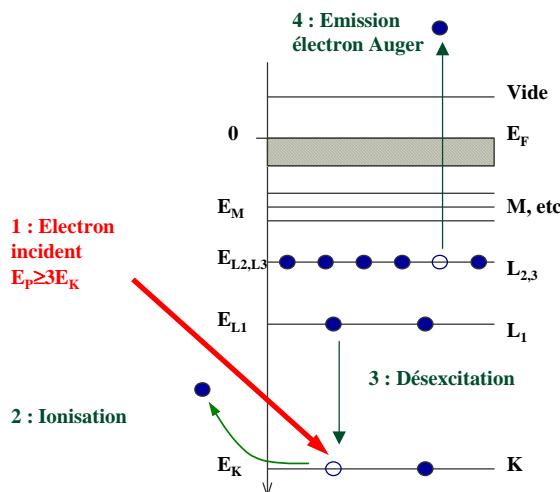


Figure A.1 :Diagramme schématique du processus d'émission Auger dans un solide.

Les électrons Auger sont émis avec une énergie cinétique indépendante de l'énergie primaire : elle est dans notre exemple uniquement fonction des écarts énergétiques entre les différents niveaux K, L₁ et L_{2,3} et du travail de sortie de l'électron ϕ :

$$E_{K,L_1,L_{2,3}} = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}} + \phi \quad (\text{E1})$$

On doit en réalité prendre en compte l'énergie de liaison de l'électron du niveau $L_{2,3}$ en présence d'un trou sur le niveau L_1 . L'énergie $E_{L_{2,3}}$ est légèrement modifiée et est notée pour cela $E_{L_{2,3}}^*$.

Les électrons Auger sont donc caractéristiques d'un élément chimique donné. L'étude du spectre de raies constitue une méthode adaptée à l'analyse chimique et permet d'accéder à la composition de l'échantillon.

A.2. Intensité des raies Auger dans le cas des solides

A.2.1 Influence du libre parcours moyen

Le paramètre important pour caractériser la sensibilité à la surface des spectroscopies électroniques est le libre parcours moyen λ des électrons dans la matière. La figure A.2 montre une compilation de données expérimentales représentant l'évolution du libre parcours moyen en fonction de l'énergie des électrons.

On peut observer que λ est minimum (quelques couches atomiques) dans la gamme d'énergie de 10 à 200 eV. C'est le domaine d'énergie où la sensibilité à la surface est maximale.

Les énergies cinétiques des électrons analysés en spectroscopie Auger se situent typiquement entre une cinquantaine et quelques centaines d'Electrons Volts. Les libres parcours moyens correspondant sont de l'ordre de 0,5 à 1,5 nm. L'épaisseur d'analyse est généralement estimée à 3λ . La spectroscopie Auger est donc une méthode particulièrement adaptée à tous les problèmes d'analyse de surface.

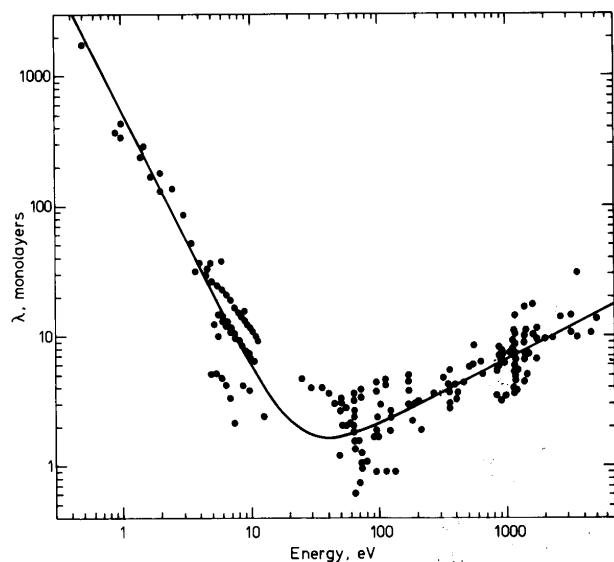


Figure A.2 : Variation du libre parcours moyen des électrons Auger en fonction de leur énergie (d'après Seah [A1]). Seah et al. ont rassemblé sur ce graphique un grand nombre de données expérimentales pour différents éléments de la table de Mendeleïev.

A.2.2 Effet de rétrodiffusion dans la matrice

Le signal Auger n'est en fait pas seulement issu de l'interaction avec le faisceau primaire d'électrons incidents d'énergie E_p . Les électrons incidents interagissent avec la matière et certains sont rétrodiffusés vers la surface. Ces électrons rétrodiffusés peuvent à leur tour ioniser un atome et induire une émission Auger. En effet, comme le montre la figure A.3, la pénétration d'un faisceau d'électrons dans la matière se traduit par des volumes de diffusion en forme de poire. Le premier volume de diffusion définit un espace dans lequel les électrons rétrodiffusés possèdent encore assez d'énergie pour retourner vers la surface et éjecter un électron de cœur, origine de la transition Auger.

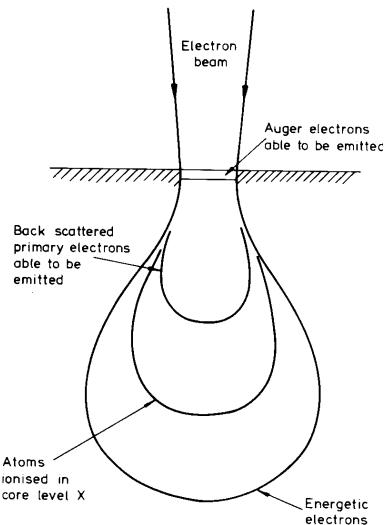


Figure A.3 : Représentation schématique des différentes zones d'interaction des électrons dans la matière dans le cas de l'AES (d'après Seah [A1]).

Les électrons Auger ainsi créés par les électrons rétrodiffusés peuvent participer au signal Auger s'ils peuvent ressortir du matériau, c'est à dire si l'émission a lieu tout près de la surface, dans la zone de l'épaisseur caractéristique de la spectroscopie Auger. Cet effet de rétrodiffusion rehausse le signal Auger.

Si $\sigma_{AX}(E_p)$ est la section efficace d'ionisation du niveau X de l'atome A, pour des électrons d'énergie incidente E_p , l'ionisation totale incluant l'effet des électrons rétrodiffusés est donnée par la somme :

$$\sigma_{AX}(E_p) + \int_{E_{AX}}^{E_p} \sigma_{AX}(E) n(E) dE \quad (E2)$$

Où $n(E)$ représente le spectre des électrons rétrodiffusés par électron incident, $\sigma_{AX}(E)$ la section efficace d'ionisation pour l'énergie E et E_{AX} l'énergie du niveau ionisé.

Cette expression peut se mettre sous la forme :

$$\sigma_{AX}(E_p)[1 + r_M(E_{AX}, E_p, \theta)] \quad (E3)$$

où r_M est le terme de rétrodiffusion dépendant de la matrice M dans laquelle se trouvent les atomes A et θ est l'angle entre la normale à l'échantillon et la direction de détection.

L'intensité $I_{A,XYZ}$ d'un pic de l'atome A s'écrit donc par unité de surface :

$$I_{A,XYZ} = I_p \sigma_{AX}(E_p) \cdot [1 + r_M(E_{AX,\theta})] \cdot T(E_{AX}) \int_0^z N_A(z) \cdot \exp\left[\frac{-z}{\lambda_M \cdot \cos \theta}\right] \quad (E4)$$

où I_p est le flux d'électrons incidents d'énergie E_p et $T(E_{AX})$ un facteur instrumental prenant en compte la transmission du spectromètre et l'efficacité de détection.

$N_A(z)$ est le nombre d'atomes A situés à la profondeur z, par unité de volume. L'exponentielle contenue dans l'intégrale correspond au facteur d'atténuation des électrons traversant la matière.

λ_M est le libre parcours moyen des électrons Auger considérés dans la matrice M et θ est l'angle entre la direction d'analyse et la normale à la surface de l'échantillon.

A.2.3 Application : Cas d'un dépôt d'une couche mince de A uniforme sur un substrat de B (sans interdiffusion)

On considère ici le cas le plus simple d'une couche d'un matériau A déposée sur un substrat B et une interface idéalement plane et sans interdiffusion.

Le signal associé au substrat, et donc à l'élément B, s'exprime en fonction de l'intensité associée à l'élément B massique et du terme d'atténuation due à la couche de A déposée. Soit,

A
B

$$\frac{I_B}{I_B^\infty} = \exp\left[\frac{-t_A}{\lambda_A(E_B) \cdot \cos \theta}\right] \quad (E5)$$

Si l'intensité du signal associé à l'élément A déposé est mesurée dans les mêmes conditions, on obtient une expression de la même forme prenant en compte des coefficients de rétrodiffusion. Soit,

$$\frac{I_A}{I_A^\infty} = \left[\frac{1 + r_B(E_A)}{1 + r_A(E_A)} \right] \cdot \left\{ 1 - \exp\left[\frac{-t_A}{\lambda_A(E_B) \cdot \cos \theta}\right] \right\} \quad (E6)$$

Le coefficient de rétrodiffusion dépend de l'énergie d'émission Auger, de l'élément rétrodiffusant considéré (du numéro atomique de la matrice), et de l'angle de détection.

A.2.4 Application de la spectrométrie AES sur un coin d'épaisseur : Décomposition en composantes principales (Analyse factorielle)

Des dépôts sous forme de film à gradient d'épaisseur peuvent être réalisés dans notre bâti d'EJM. Ce profil d'épaisseur, illustré à la figure A.4, est obtenu par déplacement en cours de croissance d'un masque motorisé devant la surface de l'échantillon.

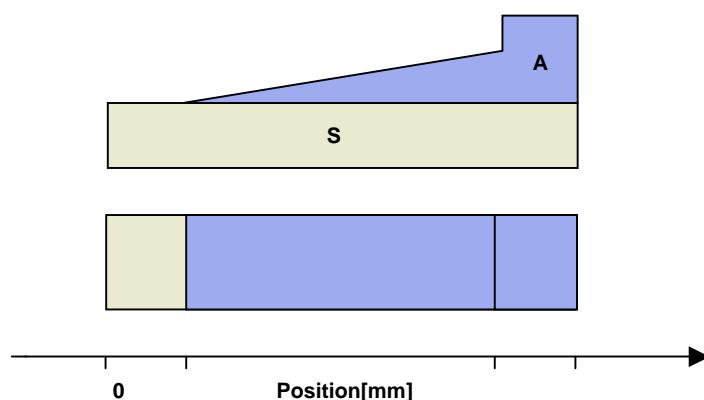


Figure A.4 : Schéma d'un échantillon coin pour la caractérisation Auger, un dépôt de A présentant un gradient d'épaisseur sur un substrat S (en coupe et vue de dessus).

Cela nous permet ensuite d'étudier le signal Auger sur le même échantillon pour différentes épaisseurs de dépôt. En pratique le gradient d'épaisseur est de l'ordre de 5 nm sur 15 mm de long.

La caractérisation Auger *in situ* sur ce type d'échantillon présente un certain nombre d'avantages par rapport à la pratique courante qui consiste à faire la mesure en cours de croissance : la mesure est ainsi beaucoup plus rapide et on peut obtenir plusieurs profils, en variant par exemple les paramètres d'acquisition Auger.

Les profils de concentration déduits des mesures Auger seront donc représentatifs des profils de concentration suivant la direction de croissance z. Le seul inconvénient de cette méthode est l'utilisation du masque qui peut induire des effets d'ombre-pénombre (donc des erreurs dans l'épaisseur déposée) bien que ceux-ci soient négligeables en pratique compte tenu de la faible distance masque/échantillon (environ 2 mm) par rapport à la distance source/échantillon (20 cm).

Soit p le nombre de spectres enregistrés le long de l'échantillon (tous les 0,1 mm), et n le nombre de points (canaux) formant chacun des spectres. Chacun des spectres expérimentaux peut s'exprimer sous la forme d'une combinaison linéaire des spectres de références associés aux différents éléments (phases) présents dans l'échantillon. Aussi, l'ensemble des données

d'acquisition peut être présenté sous la forme d'une matrice de dimensions $n \times p$ et traitée par décomposition en composantes principales [A2].

L'analyse factorielle permet de traiter un grand nombre de données sous forme matricielle. Elle permet de dégager les principales valeurs propres et les vecteurs propres associés nécessaires à la reconstruction de l'ensemble des spectres expérimentaux.

Pour k éléments (phases) constituant l'échantillon, on ne retiendra que les k principales composantes (sous-espace de la base propre). Dans le cas d'un échantillon coin, la matrice de changement de base des k vecteurs propres retenus vers la base des k spectres des composants de référence permet alors de déterminer les intensités relatives de chaque élément en fonction de l'épaisseur.

Le but du traitement consiste donc à obtenir la décomposition suivante :

$$[\mathbf{D}] = [\mathbf{R}] \cdot [\mathbf{I}^n] \quad (\text{E7})$$

Matrice de données expérimentales : p spectres	Spectres des k composants (références)	Intensité normalisée de chaque composant dans les p spectres
--	--	--

Soit sous forme matricielle :

$$\begin{matrix} \left(\begin{array}{ccccc} \otimes & \otimes & \otimes & \otimes & \otimes \\ \otimes & \otimes & \otimes & \otimes & \otimes \\ \otimes & \otimes & \otimes & \otimes & \otimes \\ \otimes & \otimes & \otimes & \otimes & \otimes \end{array} \right)_{\text{Dim.}(n \times p)} & = & \left(\begin{array}{cc} \otimes & \otimes \\ \otimes & \otimes \\ \otimes & \otimes \\ \otimes & \otimes \end{array} \right)_{\text{Dim.}(n \times k)} & \times & \left(\begin{array}{ccccc} \otimes & \otimes & \otimes & \otimes & \otimes \\ \otimes & \otimes & \otimes & \otimes & \otimes \end{array} \right)_{\text{Dim.}(k \times p)} \\ p \text{ spectres de } n \text{ canaux (points)} & & k \text{ Spectres de } n \text{ canaux des composants de référence} & & \text{Intensité normalisée des } k \text{ composants dans les } p \text{ spectres} \end{matrix}$$

Le traitement en composantes principales comprend plusieurs étapes :

1. La matrice D n'est pas symétrique et donc non diagonalisable. On utilise alors la matrice des covariances $[Z]$ qui possède les mêmes valeurs propres :

$$[Z]_{\text{Dim.}(p \times p)} = [D]^t \cdot [D] \quad (\text{E8})$$

2. Diagonalisation de $[Z]$: On définit $[\lambda]$ la matrice diagonale des p valeurs propres λ_j classés par ordre décroissant et $[Q]$ qui contient en colonne les vecteurs propres normés Q_j de $[Z]$. Les matrices $[Q]$ et $[\lambda]$ sont de dimension (p,p) .

$$[Z] \cdot [Q] = [Q] \cdot [\lambda] \quad (E9)$$

3. Parmi les p valeurs propres trouvées, on ne retient que les k ($\leq p$) plus grandes en valeur absolue. Les autres valeurs propres sont supposées être du bruit. On définit alors :
- $[Q']$ constitué des k vecteurs propres normés en colonne et de dimension (p,k) ,
 - $[R']$ la matrice projection de $[D]$ sur la base $[Q']$,
 - $[I']$ la transposée de $[Q']$, i.e. la matrice des k vecteurs propres disposés en ligne.

En pratique, on reconstruit la matrice expérimentale $[D_{\text{calc}}]$ à partir des k valeurs propres et vecteurs propres correspondant retenus tel que :

$$[D_{\text{calc}}] = [R'] \cdot [I'] \approx [D] \quad (E10)$$

$$\text{où } [R'] = [D] \cdot [Q'] \text{ et } [I'] = [Q']^t \quad (E11)$$

4. Soit $[T]$ la matrice de changement de base de la base propre formée des k vecteurs propres vers la base des k spectres de référence R_i^s (spectres étalons), on détermine $[R]$ et $[I^n]$ avec les relations suivantes :

$$[R] = [R'] \cdot [T] \text{ et } [I^n] = [T]^{-1} \cdot [I'] \quad (E12)$$

La $j^{\text{ième}}$ colonne de $[T]$ étant donnée par ,

$$T_i = [\lambda]^{-1} \cdot [R']^t \cdot R_i^s, \text{ avec } 1 \leq i \leq k \quad (E13)$$

où $[\lambda]$ est la matrice diagonale des k valeurs propres retenues (toujours classées par ordre décroissant).

$$\text{On vérifiera alors que } R_i = [R'] \cdot T_i \approx R_i^s. \quad (E14)$$

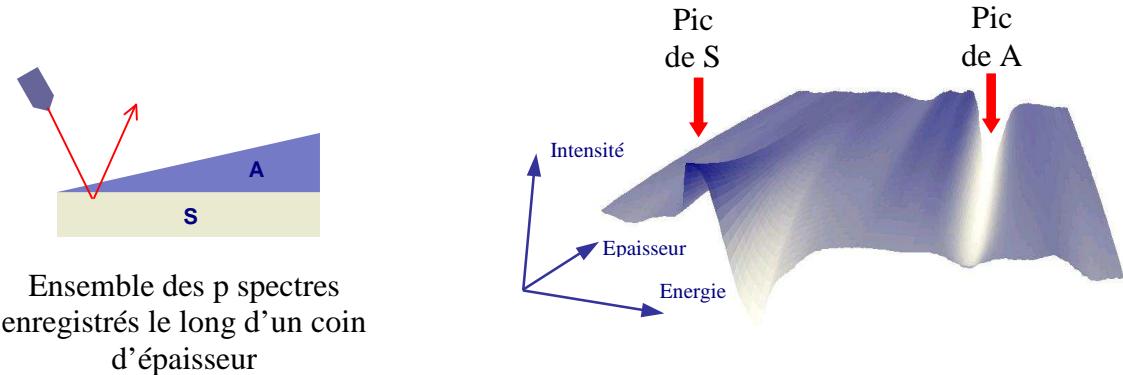
Dans le cas illustré ci-dessous, on ne prend en compte que deux spectres de références. On se trouve dans le cas le plus simple où il n'y a pas de réaction à l'interface et où tous les spectres de références sont connus. Chaque spectre peut donc être reconstruit à partir d'une combinaison linéaire des deux spectres de référence. Le problème se résout de même facilement si l'on a autant de spectre de références connus que de constituants dans l'échantillon.

Cette méthode peut également être utilisée pour identifier un troisième constituant provenant par exemple d'une réaction à l'interface. Toute modification de la forme des spectres ou décalage de pic en énergie lié à un mélange chimique des espèces (comme une réactivité à l'interface) peut facilement être mis en évidence par cette méthode. Ce dernier cas est abordé dans le chapitre sur la croissance du cuivre sur silicium où la présence d'un siliciure à l'interface est mise en évidence.

A.2.5 Illustration de la décomposition en composantes principales appliquée à la caractérisation Auger sur un coin d'épaisseur :

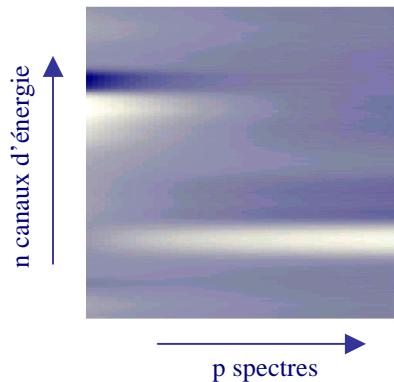
Les principales étapes décrites précédemment sont :

- 1- Acquisition des spectres le long d'un coin d'épaisseur



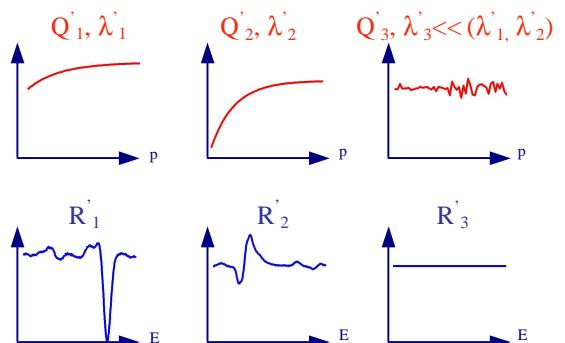
- 2- Création d'une matrice de données [D] de dimension ($n \times p$) à partir des p spectres :

D_{ij} est l'intensité d'un point du spectre p (pour une épaisseur donnée) correspondant au canal d'énergie n .

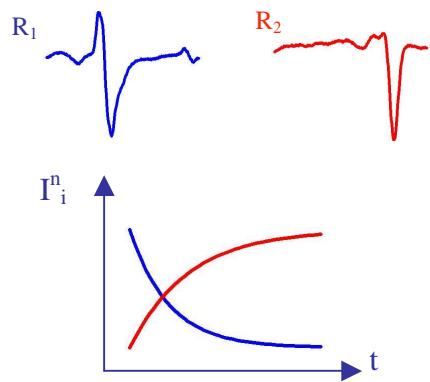


- 3- Décomposition en composantes principales :

On diagonalise $[Z]=[D]^t.[D]$ pour ne garder que les k vecteurs propres Q_i ayant des valeurs propres λ_i significatives ($1 \leq i \leq k$). Les autres composantes ($i > k$) sont supposées être du bruit. Dans l'exemple illustré ici, deux vecteurs propres (profils d'intensité) et spectres R'_i (n'ayant pas de sens physique) suffisent à reproduire la matrice $[D]$ de départ.



On effectue alors un changement de base sur la base des spectres de référence R_i^s et pour obtenir les proportions ou intensités normalisées I_i^n associées à chacun des spectres étalon le long du coin d'épaisseur.



Résumé :

L'objet de ce rapport est l'étude de la croissance épitaxiale de systèmes métalliques sur Si(001). Nous présentons dans un premier temps une étude de la croissance du cuivre à température ambiante en s'appuyant sur un grand nombre de techniques de caractérisation : RHEED, AES, TEM, GIXRD. Pour la première fois nous mettons en évidence l'effet de l'hydrogénéation de la surface du silicium et sa nécessité pour la croissance épitaxiale du cuivre. L'hydrogénéation en inhibant l'interdiffusion conduit à la formation contrôlée d'une couche épitaxiée quasi continue de silicide de 2 nm d'épaisseur. La structure cubique centrée identifiée est proche de la phase β -Cu_{0.83}Si_{0.17} avec un paramètre de maille $a = 0,288$ nm. Une étude de la morphologie de croissance du cuivre par STM et TEM est présentée. Le cuivre métallique en épitaxie sur ce silicide présente une forte texture {001} de pseudo grains colonnaires dont la taille latérale homogène augmente avec l'épaisseur de cuivre déposé.

La dernière partie de ce rapport présente deux études de systèmes à anisotropie magnétique perpendiculaire épitaxiés sur Si(001) : Cu/Ni et FePd. Dans le système Cu/Ni, nous montrons à partir d'expériences de AES et d'un modèle de ségrégation la présence d'une zone d'interdiffusion de 1 à 2 nm qui explique en grande partie la diminution du moment magnétique mesuré sur des couches de nickel de faible épaisseur. Finalement, à partir de la formation contrôlée d'un silicide de cuivre ou de fer, nous rapportons pour la première fois la possibilité d'épitaxier sur Si(001) des couches d'alliage ordonné L1₀-FePd(001) présentant une forte anisotropie magnétique perpendiculaire.

Abstract :

This work focuses on the epitaxial growth of thin metallic layers on Si(001). An experimental study of copper growth at room temperature is first presented. For the first time we experimentally demonstrate the important role of preliminary surface hydrogenation on interdiffusion properties. Surface hydrogenation inhibits interdiffusion and results in the controlled formation of a 2 nm thick silicide quasi-continuous layer. Chemical and structural nature of the interface have been deduced from a large field of experiments : RHEED, AES, TEM and GIXRD. This silicide is not the η -Cu₃Si phase usually reported but is a centered cubic phase close to the β -Cu_{0.83}Si_{0.17} phase with a lattice parameter $a = 0,288$ nm. Following metallic copper growth on this seed layer has been studied through STM and TEM experiments. Copper layer is highly {001} textured and show columnar pseudo grains with a homogeneous lateral size increasing with thickness.

The last part of this work deals with the growth of perpendicular magnetic anisotropy systems, Cu/Ni and FePd on Si(001). In Cu/Ni system, it is shown that interdiffusion occurs during Ni layer growth based on auger spectroscopy experiments and a copper segregation model. This mixing at the Cu/Ni interface mainly explain the decrease of magnetic properties measured for thin Ni layers. We finally report for the first time the growth of a template structure based on the use of a thin silicide (Cu-Si or FeSi₂) seed layer for FePd alloy epitaxy on Si(001). Structural and magnetic measurements reveal a well-ordered FePd layer and a high perpendicular magnetic anisotropy.