



HAL
open science

**PRECIPITATION DU BORE DANS LE SILICIUM
IMPLANTE ET REDISTRIBUTION DU BORE ET
PLATINE LORS DE L'INTER-DIFFUSION
REACTIVE DANS LES FILMS MINCES
NICKEL/SILICIUM**

Oana Cojocaru-Miredin

► **To cite this version:**

Oana Cojocaru-Miredin. PRECIPITATION DU BORE DANS LE SILICIUM IMPLANTE ET REDISTRIBUTION DU BORE ET PLATINE LORS DE L'INTER-DIFFUSION REACTIVE DANS LES FILMS MINCES NICKEL/SILICIUM. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Rouen, 2009. Français. NNT: . tel-00455212

HAL Id: tel-00455212

<https://theses.hal.science/tel-00455212>

Submitted on 9 Feb 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE ROUEN
U.F.R. DE SCIENCES ET TECHNIQUES

□ □ □ □ □ □ □ □ □ □

la bibliothèque

N° attribué par

THÈSE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

Discipline : Physique – Sciences des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement le 20 novembre 2009 par

Oana COJOCARU-MIRÉDIN

Directeur de thèse :
Didier BLAVETTE
Co-directeur de thèse:
Dominique MANGELINCK

PRÉCIPITATION DU BORE DANS LE SILICIUM IMPLANTÉ ET REDISTRIBUTION
DU BORE ET PLATINE LORS DE L'INTER-DIFFUSION RÉACTIVE DANS LES
FILMS MINCES NICKEL/SILICIUM

Membres du Jury :

Monsieur **Daniel ALQUIER**, Professeur de l'Université de Tours, **Rapporteur**.
Monsieur **Olivier THOMAS**, Professeur à l'Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, **Rapporteur**.
Monsieur **Fuccio CRISTIANO**, Chargé de recherche au LAAS, Toulouse.
Madame **Kauther DAOUD**, Professeur à l'Université de Rouen.
Monsieur **Didier BLAVETTE**, Professeur à l'Université de Rouen.
Monsieur **Dominique MANGELINCK**, Chargé de Recherche à l'IM2NP, Marseille.
Monsieur **Bernard DECONIHOUT**, Professeur à l'Université de Rouen.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
CHAPITRE I : Généralités sur le silicium dopé et les siliciures.....	4
<i>I.1 La diffusion du bore dans le silicium monocristallin.....</i>	6
I.1.1 Le silicium.....	7
I.1.1.1 Structure cristallographique.....	8
I.1.1.2 Structure de bande.....	9
I.1.2 L'implantation ionique : origine de défauts.....	10
I.1.3 La diffusion dans le silicium.....	11
I.1.3.1 La diffusion dans le silicium à l'échelle macroscopique.....	11
I.1.3.2 Les mécanismes atomistiques de diffusion des dopants dans le silicium...	13
I.1.3.3 Description phénoménologique de la TED.....	15
I.1.4 Evolution des défauts au cours du recuit d'activation.....	16
I.1.4.1 La solubilité du Bore dans le Silicium.....	16
I.1.4.2 Mécanismes et cinétique d'évolution des défauts au cours du recuit	21
a- Les défauts étendus.....	22
b- Théorie de la maturation d'Ostwald.....	25
I.1.5 La précipitation dans le Si monocristallin.....	26
I.1.6 La cristallisation du Si amorphe.....	30
<i>I.2 La diffusion réactive dans les siliciures.....</i>	32
I.2.1 La siliciuration dans la technologie CMOS.....	32
I.2.1.1 Intérêt de la siliciuration.....	33
I.2.1.2 Le procédé SALICIDE.....	34
I.2.2 La formation des phases par diffusion réactive.....	35
I.2.2.1 Cas d'une phase.....	35
a- Germination.....	36
b- Croissance « linéaire-parabolique ».....	36
I.2.2.2 Cas de deux phases.....	38
a- Croissance simultanée des phases.....	38
b- Croissance séquentielle des phases.....	40
I.2.3 Revue sur la formation de siliciures de Ni à forte dopage du substrat de Si.....	41

I.2.3.1	Système Ni-Si.....	41
a-	Notions fondamentales.....	41
b-	Cristallographie des phases.....	43
c-	Etat de l'art de la diffusion.....	44
d-	Le formalisme de la diffusion matrice/joint de grains.....	45
I.2.3.2	Système Ni-Si(B).....	48
a-	Diagramme de phase.....	49
b-	L'influence du bore sur la formation des siliciures de Ni.....	50
c-	Redistribution du bore.....	51
I.2.4	Revue sur la formation de siliciures de Ni alliés 5% en Pt.....	52
I.2.4.1	Intérêt du platine pour le procédé SALICIDE.....	53
I.2.4.2	La formation des siliciures de Ni allié en Pt.....	53
I.2.4.3	Redistribution du Pt.....	54
I.3	Conclusion générale du chapitre.....	55
	Références.....	56
CHAPITRE II :	Techniques expérimentales.....	61
II.1	Implantation ionique.....	61
II.1.1	Principe de l'implantation ionique.....	62
II.1.2	Le phénomène de canalisation.....	63
II.2	Technique d'élaboration des couches minces.....	64
II.3	Sonde atomique (SA).....	66
II.3.1	Le microscope ionique.....	67
II.3.1.1	Principe.....	67
II.3.1.2	Ionisation et Evaporation par effet de champ.....	68
II.3.1.3	Le grandissement.....	69
II.3.1.4	Images ioniques.....	70
II.3.2	La sonde atomique tomographique (SAT).....	71
II.3.3	La sonde atomique tomographique assistée par un laser femptoseconde.....	73
II.4	Microscopie électronique en transmission (MET).....	77
II.4.1	Principe.....	77
II.4.2	Préparation des échantillons.....	78
II.4.3	Les appareillages et conditions d'analyse.....	79
II.4.4	Analyse dispersive des rayons X (EDX).....	80

II.4.5 Spectroscopie de pertes d'énergie (EELS).....	80
II.5 Diffraction de Rayons X (DRX).....	80
II.5.1 Principe.....	81
II.5.2 Méthode d'analyse et identification des phases.....	82
II.5.3 Détermination de la taille des grains.....	83
II.5.4 Dispositif de diffraction.....	83
II.6 Spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS).....	84
II.6.1 Principe.....	84
II.6.2 Etalonnage en profondeur et en concentration.....	86
II.7 Microscopie électronique à balayage (MEB) et Sonde ionique focalisée (FIB).....	87
II.7.1 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	87
II.7.2 Sonde atomique focalisée (FIB).....	88
II.7.2.1 Principe.....	88
II.7.2.2 Préparation des échantillons pour SAT.....	89
II.8 Conclusions.....	91
Références.....	92
CHAPITRE III : Etude de la redistribution du B dans le Si monocristallin.....	94
III.1 Caractérisation après implantation ionique.....	97
III.2 Traitement thermique à 600°C pour 1h.....	102
III.3 Traitement thermique à 800°C pour 1h.....	117
III.4 Traitement thermique à 900°C pour 1h.....	124
III.5 Traitement thermique à 900°C pour 5h.....	129
III.6 Discussion.....	133
III.6.1 La précipitation dans le silicium monocristallin.....	133
• L'état après implantation ionique.....	134
• Evolution de la C_B dans les amas à 600°C, 800°C et 900°C.....	136
III.6.2 Evolution de la densité d'amas de bore à 600°C, 800°C et 900°C.....	140
• Lors des analyses de sonde atomique.....	140
• Prévisions données par la théorie classique de la germination.....	142
III.6.3 Effets de la surface sur les défauts étendus (ou amas de bore).....	149
III.7 Conclusion.....	150
Références.....	151

CHAPITRE IV : Etude de la cristallisation du Si amorphe et de la redistribution du B dans le Si polycristallin.....153

IV.1. Etude de la cristallisation du Si amorphe.....155

- La cristallisation du Si amorphe non dopé par DRX *in situ*..... 155
- La cristallisation du Si amorphe dopé bore par DRX *ex situ*.....158

IV.2 Analyse microstructurale du silicium polycristallin dopé bore.....159

IV.3 Redistribution du B.....165

IV.4 Discussion.....172

IV.4.1 Cristallisation du Si amorphe non-dopé.....173

IV.4.2 Redistribution du B dans le silicium polycristallin.....175

IV.5 Conclusion.....180

Références.....181

CHAPITRE V : Inter-diffusion réactive et formation d'amas dans les siliciures Ni/Si(B) et Ni(Pt)/Si.....182

V.1 Ni/Si(B).....183

V.1.1 Formation des phases dans Ni/Si(B) par DRX *in situ*.....184

V.1.2 Etat après dépôt.....185

V.1.3 Traitement à 290°C pendant 1h.....190

V.1.4 Traitement à 450°C pendant 1min.....196

V.1.5 Discussion.....204

V.1.5.1 Influence du bore et de l'oxygène sur la formation des phases.....204

V.1.5.2 Solubilité du bore dans les siliciures de Ni.....206

V.1.5.3 Etude de la précipitation du bore dans les siliciures de nickel.....207

V.1.5.4 La redistribution du bore dans les siliciures de Ni.....210

V.1.6 Conclusion sur Ni/Si(B).....213

V.2 Ni(Pt)/Si.....214

V.2.1 Traitement à 290°C pendant 1h.....215

V.2.2 Traitement à 350°C après 48 min.....221

V.2.3 Traitement à 350°C après 3h30 min.....227

V.2.4 Discussion sur la redistribution du platine dans Ni(Pt)/Si.....236

V.2.4.1 Influence du platine sur la formation des phases.....237

V.2.4.2 Solubilité du Pt dans les siliciures de Ni.....237

V.2.4.3 Diffusion du Pt dans les siliciures de Ni.....	239
V.2.4.4 La redistribution du platine dans les siliciures de Ni.....	241
V.2.5 Conclusions sur Ni(Pt)/Si.....	245
<i>Références</i>	247
CONCLUSION GÉNÉRALE	249
ANNEXE 1	255

Remerciements

Cette thèse en cotutelle a été réalisée dans les laboratoires Groupe Physique des Matériaux (GPM) de Rouen et Institut de Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence (IM2NP) de Marseille dans le cadre d'une bourse BDI (CNRS-Région Haute Normandie). Je remercie tout d'abord à Monsieur Didier Blavette, directeur du GPM, et à Monsieur Rachid Bouchakour, directeur de l'IM2NP, de m'avoir accueilli dans leurs laboratoires. Je tiens notamment remercier Daniel Alquier (rapporteur), Olivier Thomas (rapporteur), Fuccio Cristiano (examineur), Bernard Deconihout (examineur) et Kaouther Daoud (présidente) d'avoir été membres de mon jury de thèse.

J'aimerais adresser mes remerciements à Didier Blavette, directeur du GPM et directeur de ma thèse, d'avoir accepté d'encadrer ce travail sur les semi-conducteurs qui semblait assez difficile au départ. J'ai particulièrement apprécié sa patience, sa disponibilité, son efficacité et sa grande connaissance scientifique qui ont fortement contribué à mener à bien mon travail et à faire de mes années de thèse une période agréable et enrichissante. Je remercie également à Dominique Mangelinck, mon co-directeur de thèse, pour l'apport scientifique nouveau et intéressant dans le domaine de films minces. Il m'a appris beaucoup des choses surtout au niveau d'interprétation des données. Vous avez tous deux montré de l'intérêt à mon avenir après la thèse, chose que j'ai fortement apprécié. Merci !

Je souhaite aussi remercier à Emmanuel Cadel pour sa disponibilité et pour son aide lors des manips de TAP et LaWaTAP. Il m'a apporté beaucoup de savoir faire autour du FIB, mais aussi de la sonde atomique tomographique.

Je tiens à remercier les personnes qui m'ont accueillie dans leur laboratoire et m'ont permis de faire des manips. Je pense à Christian Dominici (laboratoire CP2M, Marseille), Thierry Epicier (laboratoire MATEIS, Lyon) et Fuccio Cristiano & Pier-Francesco Pazzini (laboratoire LAAS, Toulouse) pour la microscopie électronique à haute résolution ; et notamment à Rachid Daineche (ST-Microelectronics et IM2NP, Marseille) pour la spectrométrie de masse d'ions secondaires. Je tiens donc à remercier pour leur patience et leur sérieux dans le travail.

Je remercie F. Vurpillot et G. Da Costa pour leur aide remarquable sur la reconstruction 3D et sur la compréhension de certains phénomènes liés à la sonde atomique tomographique. Je remercie aussi Cécile Genevois, Alain Bostel, Beatrice Foulon, Antoine Normand et Fabien Cuvilly qui ont compté pour leur aide pour réaliser mon travail. Merci aux autres membres du GPM que je n'ai pas pu citer mais qui m'ont témoigné de la sympathie.

Par la même occasion je remercie à l'équipe « Réactivité et Diffusion aux Interfaces » de l'institut IM2NP d'une part pour leur aide en diffraction de rayons X et d'autre part pour leur sympathie et bonne humeur.

Je remercie à mes collègues de bureau Michel et Auriane pour l'ambiance très studieuse, ainsi qu'à Baishakhi Mazumder et Maria Gruber pour leur amitié et pour nos conversations dans la langue de Shakespeare et de Goethe.

Je tiens à remercier mes parents parce qu'eux mon soutenue depuis toujours, ainsi que Ciprian, Cata, Mona et Liutza.

Je ne pourrai finir cette partie sans exprimer mon plus profond remerciement à Fabrice, Iubitul meu, pour son immense soutien et dont sa présence est si précieuse à mes yeux.

INTRODUCTION GENERALE

Dans l'industrie des semi-conducteurs, le transistor est la brique élémentaire des circuits intégrés qui permet d'échanger, de traiter ou de stocker l'information. Actuellement, le développement de la technologie en microélectronique s'appuie essentiellement sur une réduction d'échelle des composants suivant la loi de Moore. Ceci entraîne une amélioration des performances et une réduction de coût par composant. Dans la technologie CMOS (2 transistors complémentaires : NMOS-dopé P ou As et PMOS-dopé B), la dimension critique est la longueur de grille du polysilicium, celle-ci faisant 180 nm en 1999, en 2009 elle est de 35 nm.

La miniaturisation des transistors MOS conduit à un amincissement considérable des jonctions p+/n (source/drain). On parle ainsi des jonctions ultraminesces. A cause de cette miniaturisation, la conductivité électrique dans ces jonctions diminue. Pour améliorer cette propriété électrique, des forts dopages en bore de la jonction p+/n sont nécessaires. La concentration en bore dans le silicium peut alors dépasser la limite de solubilité. On est donc dans le cas d'un système sursaturé. Dans ce cas, à la formation de défauts (BIC's, défauts {113} boucles de dislocation) s'ajoute la germination d'amas riches en bore ou même la précipitation d'une nouvelle phase après recuit thermique.

Des études sur les défauts étendus ont été déjà effectuées par des nombreux auteurs, parmi lesquels on retrouve F. Cristiano (LAAS, Toulouse) qui a observé ces défauts à l'aide du microscope électronique en transmission (MET). De plus, E.M. Bazizi et F. Cristiano ont montré que ces défauts peuvent piéger le bore. Même si ces études ont permis de conclure au piégeage du bore par ces défauts, elles n'ont pas permis de déterminer, de façon précise, la concentration en bore dans ces défauts. Ainsi, l'utilisation d'une technique, à haute résolution, telle que la sonde atomique tomographique (SAT) est apparu une approche prometteuse afin de quantifier le bore présent dans ces défauts et d'observer la précipitation probable du bore dans le silicium après implantation à forte dose et recuit thermique.

Dans le procédé de fabrication d'un transistor MOS, les industriels suivent essentiellement trois étapes. Le substrat de départ est une plaque de silicium monocristallin. La première étape consiste à réaliser la grille en silicium polycristallin sur une couche mince de SiO₂ suivi par une implantation (bore) de la grille. La seconde étape consiste à former les jonctions source-drain par une implantation ionique (du bore dans le cadre de notre étude) à forte dose ($\approx 10^{15}$ at/cm²) et la troisième consiste à siliciurer les jonctions source-drain pour réduire la résistance de contact. L'un des plus prometteurs siliciures est le monosiliciure de nickel (NiSi) mais son intégration est limitée par sa stabilité thermique et son agglomération à haute température. Cependant, l'ajout d'une faible quantité de platine au film de nickel résout le problème de stabilité thermique et de l'agglomération à haute température. De la même manière, il a été montré dans la littérature que la présence du bore dans le NiSi a un effet similaire à celui du platine.

C'est dans ce contexte que s'inscrit cette étude. Elle vise une meilleure compréhension de la redistribution des dopants ou éléments d'alliages dans les différentes parties actives d'un transistor en étudiant les points suivants :

- La redistribution du bore dans le silicium polycristallin (grille) ;
- La redistribution du bore dans le substrat de silicium monocristallin (canal de conduction, source et drain) ;
- La redistribution du bore et platine dans les siliciures des zones de contact de source et de drain.

Nous commençons, dans le chapitre I, par un rappel du contexte industriel qui a motivé notre étude. Puis, nous consacrons ce chapitre à des généralités relatives à la diffusion du bore dans le silicium monocristallin ainsi que dans le silicium polycristallin. Il présente aussi les mécanismes de changement de phases par diffusion réactive pour le cas spécifique du siliciure de nickel. Un bilan bibliographique sur les systèmes Ni-Si, Ni-Si(B) et Ni(Pt)-Si porte sur la formation des phases ainsi que sur la redistribution du bore dans le silicium et du platine dans les siliciures de nickel.

Dans le chapitre II, nous décrivons les techniques expérimentales qui nous ont permis de réaliser ce travail de thèse. Nous accordons une attention particulière à la sonde atomique tomographique (SAT) qui s'est révélée être une technique unique et particulièrement adaptée.

Dans le chapitre III, nous présentons et discutons les résultats sur la redistribution du bore dans le silicium monocristallin, à température ambiante et après recuit thermique. Ce

chapitre est entièrement consacré au phénomène de mise en amas du bore en cours de recuit de silicium implanté à forte dose.

Dans le quatrième chapitre, nous étudions le processus de cristallisation du silicium amorphe non-dopé et dopé au bore par diffraction de rayons X (DRX) *in situ* et *ex situ*. Ensuite, nous présentons et discutons les mécanismes de redistribution du bore dans le silicium polycristallin, étude effectuée principalement par la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS).

Le dernier chapitre comprend deux parties. Tout d'abord, nous présentons les résultats sur le système ternaire Ni-Si(B), ces résultats étant obtenus principalement par SAT, DRX et MET. Une discussion sera faite sur le phénomène de la précipitation du bore observé pour la première fois dans les siliciures de Ni à l'aide de la SAT. Dans une deuxième partie, nous abordons les résultats concernant le système ternaire Ni(Pt)-Si en décrivant la séquence des phases et la redistribution du platine lors de la formation des siliciures de Ni.

Enfin, la conclusion générale souligne les apports de ce travail et présente les perspectives qu'il a ouvertes.

CHAPITRE I : Généralités sur le silicium dopé et les siliciures

Depuis plus de 30 ans, on assiste à une amélioration constante des performances et des coûts de production des circuits électroniques. Ces progrès ont été rendus possibles principalement grâce à une miniaturisation toujours plus accrue des composants selon la loi de Moore. Parmi ces composants, les transistors de type MOS (Metal Oxide Semiconductor) représentent les briques de base des microprocesseurs, tels le Pentium d'INTEL.

La Figure 1.a présente le schéma du principe de fonctionnement d'un transistor MOSFET (acronyme de « Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor »). C'est un type de transistor à effet de champ. Ce transistor est construit sur un substrat en silicium faiblement dopé P. Il possède 4 électrodes : la source et le drain (hachures obliques) qui sont les électrodes de puissance, la grille de longueur L_G qui est l'électrode de commande et le contact de substrat. L'isolant de grille, en oxyde de silicium SiO_2 , est intercalé entre l'électrode de grille et le substrat de silicium. Les électrodes de source et de drain sont en contact avec des régions très fortement dopées, d'un type de dopage inverse à celui du substrat.

Le principe de base repose sur « l'effet de champ ». Lorsque la différence de potentiel entre la grille et le substrat est nulle il ne se passe rien. Au fur et à mesure de l'augmentation de cette différence de potentiel, les charges libres dans le semi-conducteur sont repoussées de la jonction semi-conducteur/oxyde, créant tout d'abord une zone dite de « déplétion », puis lorsque la différence de potentiel est suffisamment grande il apparaît une zone « d'inversion » (hachures verticales). Cette zone d'inversion est donc une zone où le type de porteurs de charges est opposé à celui du reste du substrat, créant ainsi un « canal » de conduction. En résumé, la tension de grille crée un champ vertical qui module la densité de porteurs libres à l'interface substrat/oxyde permettant ainsi de commander sa conductivité. Ce phénomène est appelé « effet de champ ». Le MOSFET présenté dans la Figure 1.a est un FET à enrichissement, car il fonctionne seulement si la valeur de la différence de potentiel entre la grille et le substrat est supérieure à une valeur seuil.

Ce transistor trouve ses applications dans les circuits intégrés numériques, en particulier avec la technologie CMOS (acronyme de l'anglais « Complementary Metal Oxide Semiconductor »). Cette technologie consiste à créer sur le même substrat de silicium une succession de deux transistors complémentaires : un transistor MOS à canal N (NMOS) suivi par un transistor MOS à canal P (PMOS). Dans la Figure 1.b nous avons présenté une image transverse de microscopie électronique en transmission d'un transistor NMOS obtenu par la technologie CMOS.

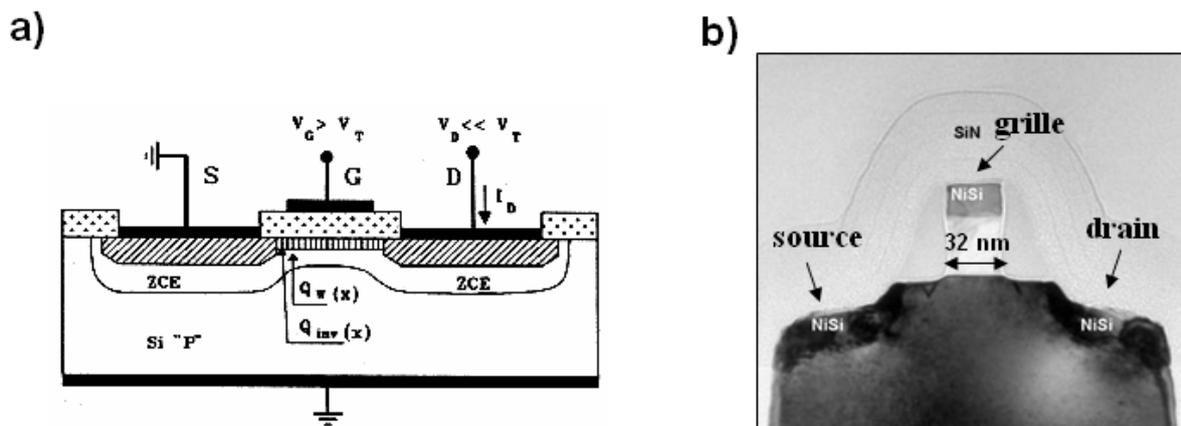


Figure 1 : a) Principe d'un MOSFET à canal N : les zones hachurées sont de type N ; b) image MET d'un transistor de type NMOS (1).

La miniaturisation des composants CMOS conduit à la réduction de la largeur de grille en polysilicium (en 2009 étant en général de 32 nm). La grille est une composante clé du transistor car elle permet de contrôler le courant qui circule entre la source et le drain. L'épaisseur de la barrière isolante qui sépare la grille et le canal, situé entre la source et le drain, devient très faible avec la miniaturisation. En poursuivant la miniaturisation, elle devient si fine que l'effet tunnel quantique commence à se manifester, créant une fuite de courant. Dans les structures MOS, cette réduction de la largeur de grille doit nécessairement s'accompagner d'une réduction de profondeurs des jonctions source / drain en deçà de 20 nm (on parle alors de jonctions "ultramincés") et d'une augmentation substantielle des niveaux de dopage (si possible au-delà de la solubilité limite des dopants dans le silicium) (2) pour augmenter la conductibilité électrique.

La première partie de mon étude a pour but la compréhension des phénomènes fondamentaux de redistribution de dopants dans la source et le drain composés du Si monocristallin ainsi que dans la grille composée de silicium polycristallin. Nous sommes dans

un cas où le substrat de silicium est fortement implanté en bore, au-delà de la limite de solubilité. Pour activer électriquement ce dopant, c'est-à-dire une mise en position substitutionnelle dans le réseau cristallin, il est nécessaire d'effectuer des recuits post-implantation. Cependant, au cours de ces recuits, se forment des défauts étendus de type interstitiel qui sont à l'origine de problèmes majeurs tels que la diffusion accélérée et transitoire (ou « transient enhanced diffusion » - TED en anglais) ou la dégradation des propriétés électriques. Pour pouvoir élaborer une stratégie permettant de limiter ces effets nuisibles, il est tout d'abord nécessaire de comprendre les mécanismes physiques, comme la théorie de la germination, qui gouvernent le système Si-B, fortement sursaturé en bore.

En effet, de nombreux phénomènes indésirables (courants de fuite, résistances parasites, effet canal court...) peuvent apparaître si l'on ne répond pas à ces exigences technologiques dont la 'philosophie', essentiellement guidée par des raisons économiques, est d'améliorer au maximum les architectures MOS existantes (vers le transistor MOS 'ultime') tout en conservant les matériaux et les procédés de fabrication standards.

De plus, pour abaisser la résistance carrée du silicium fortement dopé les siliciures du type M_xSi_y ont été formés sur les parties actives du transistor. En effet, leurs propriétés électriques sont exploitées pour réaliser les contacts et les interconnexions, car leur faible résistivité est nécessaire pour véhiculer rapidement les informations. Plusieurs siliciures ont été utilisés par l'industrie de la microélectronique : $TiSi_2$, $CoSi_2$ et actuellement $NiSi$. Malgré les bonnes propriétés physiques, le monosiliciure de Ni ($NiSi$) présente un inconvénient majeur : à haute température il est instable et se transforme en $NiSi_2$, une phase plus résistive que la phase $NiSi$. Plusieurs études ont montré que l'addition des éléments d'alliage (comme le Pt) améliore la stabilité thermique du $NiSi$.

La deuxième partie de mon étude est focalisée sur la compréhension de la formation des siliciures de nickel, ainsi que sur la distribution du platine et du bore à travers les phases formées entre le film mince de Ni et le substrat de silicium monocristallin.

I.1 La diffusion du bore dans le silicium monocristallin

Ce sous-chapitre introduit les phénomènes de diffusion du bore afin de pouvoir comprendre par la suite sa redistribution dans le silicium à température ambiante et après un recuit thermique à hautes températures. Nous verrons tout d'abord quelques généralités sur le silicium, puis les lois de diffusion macroscopiques et enfin les mécanismes atomistiques de diffusion dus aux défauts ponctuels.

A la fin de ce sous-chapitre, nous nous pencherons plus en détails sur l'évolution des défauts étendus au cours d'un recuit d'activation du bore, dans le cas où la concentration en bore dépasse largement sa limite de solubilité dans le silicium. Nous nous sommes intéressés également à la théorie classique de la précipitation.

I.1.1 Le silicium intrinsèque

Le silicium monocristallin est actuellement le substrat généralement utilisé en micro-électronique. Le numéro atomique du silicium est $Z=14$ et son poids atomique est de 28,0855 (3). Le silicium présente trois isotopes ^{28}Si , ^{29}Si et ^{30}Si qui sont stables à l'état naturel. Les principales propriétés physico-chimiques du silicium sont résumées dans le Tableau 1 :

Propriété	Valeur à TA ¹	Référence
Température de fusion (°C)	1410	WebElements(4)
Température d'ébullition (°C)	2355	WebElements (4)
Densité (g/cm ³)	2,33	Lyon et al.(5)
Résistivité (kΩ.cm)	220	Sze et al.(6)
Mobilité des électrons (cm ² /(Vs))	1500	Sze et al.(6)
Mobilité des trous (cm ² /(Vs))	450	Sze et al.(6)
Energie de gap (eV)	1,12	Sze et al.(6)
E_{I-I} (eV)	1,6	Pelaz et al.(7), Gilmer et al.(8)
E_{I-Bs} (eV)	1,9	Caturla et al.(9)
E_{Bs-Bi} (eV)	1,5	Caturla et al.(9)
E_{Bs-Bs} (eV)	0,9	Liu et al.(10)

Tableau 1 : Les propriétés physico-chimiques du silicium intrinsèque. « I » est l'atome de silicium en position interstitielle, « Bs » est l'atome de bore en position substitutionnelle et « Bi » est l'atome de bore en position interstitielle.

D'après le Tableau 1, la résistivité électrique (conductivité électrique) du silicium intrinsèque à TA est très importante (très faible). La caractéristique la plus frappante des

¹ TA est l'acronyme de « Température Ambiante ».

semi-conducteurs (et particulièrement du silicium) est le fait que, contrairement aux métaux, leur conductivité électrique augmente lorsque la température augmente. De plus, si les porteurs de charge ont une densité (n pour les électrons et p pour les trous) et une charge (q), la conductivité électrique (pour les électrons- σ_n et pour les trous- σ_p) est reliée à la mobilité des électrons (μ_n) ou des trous (μ_p) par les relations suivantes : $\sigma_n = nq\mu_n$ et $\sigma_p = pq\mu_p$. Dans le cas du silicium, la mobilité des électrons est quasiment trois fois plus importante que celle des trous (voir le Tableau 1).

Pour améliorer la conductivité électrique, des dopants (comme le bore) sont implantés dans ce le silicium. Ainsi entre les atomes de silicium et de bore peuvent se créer des liaisons, dont l'énergie nécessaire pour dissocier ces liaisons (énergie de cohésion- E) est présenté dans le Tableau 1. On observe ainsi que la plus forte liaison est celle entre un atome de silicium et un atome de bore, tandis que la liaison entre deux atomes de silicium est la plus faible.

I.1.1.1 Structure cristallographique

La structure cristallographique du silicium est celle du cubique diamant, avec un paramètre de maille de $a = 5,431 \text{ \AA}$ à température ambiante (11). La densité atomique est de $5 \times 10^{22} \text{ at/cm}^3$ et la distance interatomique est de $2,35 \text{ \AA}$. La structure du silicium est représentée dans la Figure 2.

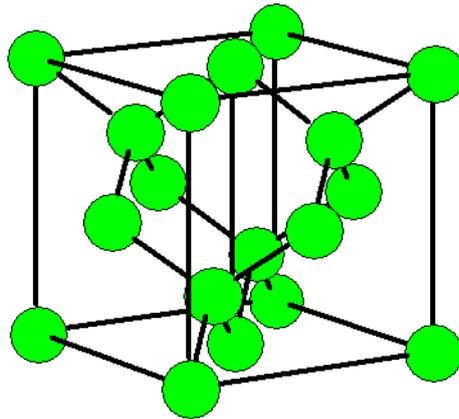


Figure 2 : La Structure cristallographique du silicium².

Le silicium cristallin est covalent. Il présente 8 atomes par maille. La coordinence (le nombre des motifs présents dans une maille) est de 4 et la compacité de 34%.

² Cette structure a été réalisée à l'aide du logiciel CaRIne Cristallographie 3.1

I.1.1.2 Structure de bande

Le silicium est le semi-conducteur élémentaire prédominant en électronique et en microélectronique. Les propriétés électroniques fondamentales du silicium sont décrites à partir de sa structure de bandes qui est une représentation dans le réseau réciproque de l'énergie E (eV) en fonction du vecteur d'onde, k .

La dernière couche électronique du silicium a la configuration $3s^2p^2$. Autrement dit, il a 4 électrons (2s et 2p) qui doivent se répartir sur une couche qui pourrait en contenir 8 (2 pour la couche s, 6 pour la couche p). La structure de bandes du silicium est illustrée dans la Figure 3. Le point Γ est à l'origine du réseau réciproque. Les directions ΓX ([100]) et ΓL ([111]) sont les plus caractéristiques pour la structure de bandes au voisinage de la bande interdite.

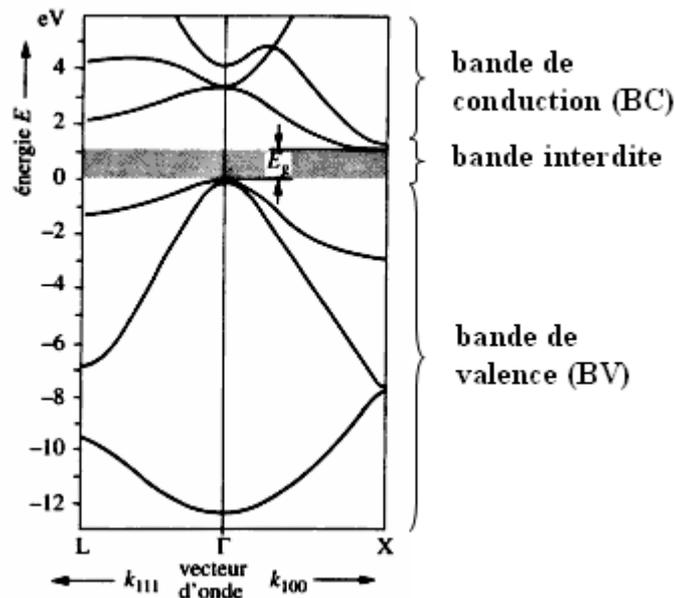


Figure 3 : Structure de bandes d'énergie dans la direction [100] et [111] (12).

L'origine de l'échelle des énergies est fixée au sommet de la bande de valence (BV) à $k=0$. Donc, le maximum de la bande de valence est à $k=0$. Une propriété très importante de la structure de bande du Si est que le minimum de la bande de conduction, au contraire de la bande de valence, n'est pas à $k=0$. Les semi-conducteurs qui sont tels que le minimum de la bande de conduction n'est pas au même point que le maximum de la bande de valence sont appelés semi-conducteurs indirects. Le minimum de bande de conduction (BC) pour le silicium se trouve dans la direction [100] à 85% de la distance ΓX (Figure 3). La largeur de la

bande interdite, à température ambiante, vaut $E_g = 1,12 \text{ eV}$ et augmente faiblement quand la température diminue. La différence entre un semi-conducteur et un isolant est principalement la largeur de la bande interdite qui va être relativement faible pour les semi-conducteurs ($E_g \approx 1 \text{ eV}$), autorisant l'excitation thermique d'électrons à travers celle-ci, alors que la bande interdite d'un isolant, de plus grande largeur, est telle qu'elle ne permet pas cette excitation.

I.1.2 Implantation ionique : origine des défauts

L'implantation ionique est le procédé le plus souvent utilisé par les industriels pour aboutir à la formation des jonctions p⁺/n. Le principe de base de ce procédé est le suivant : les atomes de bore sont vaporisés, ionisés, accélérés et projetés sur le substrat de silicium dans lequel se produisent de nombreuses collisions avec les atomes-cibles. Ces collisions peuvent être de deux types :

- *élastiques* dans le cas d'une collision avec un atome du substrat et ces collisions se produisent entre les noyaux ;
- *inélastiques* c'est une interaction coulombienne entre les électrons de l'atome de bore et ceux de l'atome de silicium.

Dans les semi-conducteurs, seules les collisions élastiques peuvent produire des défauts. Pour cela l'énergie transférée à l'atome de silicium par l'atome de bore doit être suffisamment grande pour permettre à ce dernier de quitter son site cristallin. L'énergie nécessaire pour qu'un atome du réseau quitte son site et laisse derrière lui une lacune est couramment notée E_d : *énergie de seuil de déplacement* (13). Dans le silicium monocristallin, ce seuil est de 15eV. Deux cas peuvent intervenir :

- soit l'énergie transférée à l'atome de silicium est très proche de E_d . Ainsi une paire interstitiel-lacune (paire de Frenkel) est créée ;
- soit l'énergie transférée à l'atome de silicium est bien supérieure à E_d . Dans ce cas l'atome de silicium frappe à son tour un deuxième atome de silicium qui peut à son tour en frapper un autre, ce qui introduit la notion de cascade de collision.

On distingue deux types de défauts fondamentaux dans le silicium. Le premier est la lacune notée V (« vacancy » en anglais) qui correspond à un atome manquant dans un réseau cristallin parfait. Le second est l'auto-interstitiel de silicium noté I (« interstitial » en anglais) qui correspond à un atome de silicium intercalé dans le réseau périodique du silicium. Ces

deux défauts constituent les deux briques élémentaires à partir de lesquelles se construit tout autre défaut complexe (les amas bore-silicium interstitiel - BIC's, les défauts {113}, les boucles de dislocation), comme nous allons voir dans le paragraphe I.1.4.2.

I.1.3 La diffusion dans le silicium

Ce sous-chapitre contient des rappels sur la diffusion du bore dans le silicium. Ces notions sont nécessaires pour comprendre les phénomènes qui apparaissent dans les jonctions ultra-fines d'un transistor nanométrique. Nous allons, dans un premier temps, rappeler les équations générales de la diffusion à partir des équations de Fick. Ensuite nous adaptons ces équations à notre cas, c'est-à-dire celui du bore implanté dans le silicium. Finalement, nous allons présenter les mécanismes atomistiques de diffusion du bore dans le silicium. On note que la compréhension de ces mécanismes de diffusion du bore passe obligatoirement par une bonne connaissance des défauts ponctuels dans le silicium.

I.1.3.1 La diffusion dans le silicium à l'échelle macroscopique

Dans la littérature, beaucoup des modèles macroscopiques de diffusion des dopants dans le silicium ont été mis en place. Pour une bonne revue de ces travaux, le lecteur pourra se reporter à l'article de Fahey et al. (14) et aux références incluses. Même si ces modèles semblent être complexes, la plupart ont comme base commune la première loi de Fick :

$$\vec{J} = -D \vec{\nabla} C \quad \text{I.1}$$

Où J (atomes/(cm²s¹)) est le flux de dopants, C (atomes/cm³) est la concentration et D (cm²s⁻¹) est le coefficient de diffusion des impuretés dans la matrice de silicium. Le signe négatif de l'équation I.1 traduit simplement le fait que l'impureté migre des zones de forte concentration vers celles de plus faible concentration, pour atteindre finalement l'homogénéité des concentrations. Cette équation est bien sûr valable dans le cas le plus simple où l'espèce diffusante est soumise uniquement à son gradient de concentration.

Dans le cas le plus général, l'espèce diffusante est soumise à des forces motrices d'origines diverses comme : le gradient de potentiel chimique, le champ de contrainte, le champ électrique, etc... Sous l'effet de ces forces, l'impureté acquiert une vitesse stationnaire (u). Alors, le flux est directement proportionnel à u comme le montre l'équation suivante :

$$J = u C \quad \text{I.2}$$

Ainsi, le flux est donné par la somme de deux équations précédentes :

$$\vec{J} = -D \nabla \vec{C} + \vec{u} C \quad \text{I.3}$$

L'équation I.3 contient deux termes : le premier terme (terme « fickien ») qui traduit la contribution du gradient de concentration et le deuxième terme (terme « nernstien ») qui traduit la contribution de toutes les autres forces motrices. Par exemple, dans la théorie de transport des charges électriques, très utilisée pour résoudre le problème de la diffusion des dopants dans un semi-conducteur, la vitesse d'entraînement est donnée par :

$$\vec{u} = \pm \mu \vec{E} \quad \text{I.4}$$

Où μ ($\text{cm}^2/(\text{Vs})$) est la mobilité, E (V/cm) est le champ électrique appliqué et le signe \pm dépend de la charge portée par l'impureté. Afin de maintenir l'équilibre (absence de courant électrique), le flux d'électrons induit par ce gradient de charges est équilibré par l'établissement d'un champ électrique donné par la formule suivante :

$$\vec{E} = -\frac{kT}{q} \times \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial x} \times \vec{N} \quad \text{I.5}$$

Avec n représentant la concentration d'électrons libres et \vec{N} vecteur unitaire.

Dans ces conditions, l'équation I.3 devient :

$$\vec{J} = -D \nabla \vec{C} \pm \mu \frac{kT}{q} \times \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial x} C \times \vec{N} \quad \text{I.6}$$

De plus, la mobilité peut s'exprimer en fonction du coefficient de diffusion comme le montre l'équation I.7. Cette relation est appelée la relation d'Einstein :

$$\mu = \frac{qD}{kT} \quad \text{I.7}$$

De cette façon, nous avons mis en évidence l'équation générale du flux d'une particule soumise à un gradient de concentration et à un champ électrique induit. Dans le cas de l'implantation du bore dans le silicium, le gradient de dopant doit impérativement être pris en compte. L'atome de bore est un élément accepteur, c'est-à-dire il accepte des électrons de la bande de valence. A haute température (condition nécessaire pour que le bore soit mobile), les atomes de bore sont entièrement ionisés, de sorte que le bore est un ion chargé négativement (B^-) comme ceci :



Où h^+ est la concentration en trous présents dans la bande de valence. En présence d'un champ électrique, la forme générale du flux donnée dans l'équation I.6 devient :

$$J = -D \left(\frac{\partial [B^-]}{\partial x} - \frac{[B^-]}{n} \times \frac{\partial n}{\partial x} \right) \quad \text{I.9}$$

Où $[B^-]$ est la concentration en bore dans le silicium.

Sachant que l'équation de neutralité électrique relie la concentration en trous à celle de bore ($p^2 = n_i^2 + p[B^-]$ où n_i est la concentration intrinsèque des électrons dans le silicium et p est la concentration en trous), on peut alors mettre l'équation de flux sous la forme de la loi de Fick, avec un coefficient de diffusion effectif (D_{eff}) dépendant du dopage local :

$$J_B = -\chi D \left(\frac{\partial [B^-]}{\partial x} \right) = -D_{eff} \left(\frac{\partial [B^-]}{\partial x} \right) \quad \text{I.10}$$

Avec $\chi = \frac{2p^2}{(p^2 + n_i^2)}$ représentant le terme d'accélération lié au champ électrique induit par le gradient de dopant. La valeur de χ peut varier de 1 (pour des faibles dopages ($n \approx n_i$)) à 2 maximum (à très fort dopage ($n \gg n_i$)).

L'évolution temporelle de la concentration en bore ($[B^-]$) dans le volume considéré est égale à la divergence du flux de l'atome dopant de bore :

$$\frac{\partial [B^-]}{\partial t} = -\frac{\partial J_B(x,t)}{\partial x} \quad \text{I.11}$$

L'équation I.11 est la deuxième loi de Fick en une seule dimension (1D) publiée en 1855. Elle contient une dérivée réelle du premier ordre en t et une dérivée réelle du deuxième ordre en x. En substituant l'équation I.10 dans l'équation I.11 on obtient l'équation générale de la diffusion du bore dans le silicium :

$$\frac{\partial [B^-]}{\partial t} = D \left[\frac{2p^2}{(p^2 + n_i^2)} \times \frac{\partial^2 [B^-]}{\partial x^2} + \frac{4p^3 n_i^2}{(p^2 + n_i^2)^3} \times \left(\frac{\partial [B^-]}{\partial x} \right)^2 \right] \quad \text{I.12}$$

I.1.3.2 Les mécanismes atomistiques de diffusion des dopants dans le silicium

Dans les semi-conducteurs, la diffusion des dopants n'est possible que par la présence des défauts ponctuels dans le cristal de silicium (lacunes - V ou interstitiels - I). Ces défauts sont intrinsèques (les défauts naturels du réseau) ou extrinsèques, s'il y a génération des défauts par exemple par implantation ionique. Dans ce dernier cas, le système est sursaturé en défauts, car la concentration en défauts est bien supérieure à la concentration d'équilibre. Généralement, la diffusion est assistée par les défauts. L'association d'un atome dopant avec

un défaut ponctuel forme alors une paire mobile qui se propage dans le cristal suivant deux mécanismes de diffusion, de type lacunaire ou interstitiel (15).

Le mécanisme lacunaire peut être expliqué comme ceci. Pour diffuser, l'atome dopant doit attendre qu'une lacune arrive à son voisinage pour échanger ensuite son site avec cette lacune. Si l'énergie de liaison dopant-lacune n'est pas forte, alors cette lacune peut ensuite s'éloigner de l'atome dopant par échange avec les atomes de silicium voisins. Bien évidemment, la diffusion de l'atome dopant se poursuit par l'arrivée d'une autre lacune voisine. Par contre, si l'énergie de liaison est forte, l'atome dopant et la lacune forment une paire qui peut diffuser en tant que tel dans le réseau. Ce mécanisme de diffusion s'applique principalement au phosphore et à l'arsenic comme montrent les travaux réalisés par Yoshida et al.(16) et Xie et al. (17).

Le mécanisme interstitiel comporte deux principaux modes schématisés dans la Figure 4:

- *Le mécanisme interstitiel « indirect » (ou « par paire »)* : le couplage d'un atome dopant avec l'atome de Si interstitiel permet d'abaisser les barrières énergétiques pour passer sur un site substitutionnel voisin. La paire dopant-Si interstitiel peut diffuser sur des longues distances, avant de se dissocier (voir Figure 4.a).

- *Le mécanisme interstitiel « direct » (ou « Kick-out »)* : le dopant est repoussé en position interstitielle lors de l'échange de son site avec un atome de Si interstitiel. Le dopant en position interstitielle peut ainsi diffuser avant de se replacer sur un site substitutionnel (voir Figure 4.b).

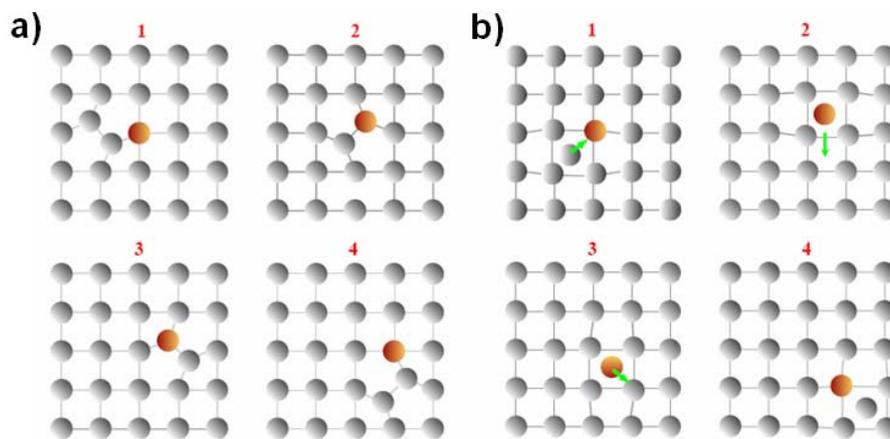


Figure 4 : Schéma de principe du mécanisme interstitiel : a) indirect ou par paire et b) direct ou Kick-out (18).

Pour le cas du bore dans le silicium, des études expérimentales ont montré que sa diffusion s'effectue préférentiellement suivant un mécanisme interstitiel (14).

I.1.3.3 Description phénoménologique de la TED

L'élaboration des jonctions p⁺/n s'effectue principalement par implantation ionique d'atomes de bore, comme nous l'avons vu précédemment. Cependant, cette technique nécessite un recuit thermique pour l'activation électrique du dopant. Durant ce recuit, le bore présente un comportement complexe, qui se traduit par une diffusion accélérée et transitoire (ou TED pour l'acronyme anglais de « Transient Enhanced Diffusion »). En effet, par rapport à une diffusion normale, la diffusion du bore peut être *accélérée* jusqu'à 10⁴ à 10⁶ fois. L'accélération est de courte durée et cette durée est fonction de la température, c'est-à-dire l'accélération est plus importante à basse température qu'à haute température (19). De plus, ce phénomène est *transitoire*, c'est-à-dire son amplitude décroît avec le temps. Les dopants les plus touchés par ce phénomène sont le bore et le phosphore (20). Cette diffusion anormale du bore est considérée comme l'un des facteurs les plus handicapants dans la course à la miniaturisation.

La Figure 5 montre les résultats de Michel et al. (21), qui représente l'un de premiers travaux de recherche réalisé sur le phénomène de la TED.

L'effet transitoire est clairement perceptible en comparant les profils de diffusion au début du recuit (35 min) et après des temps très longs. En plus, on peut observer, dans la Figure 5.a, que le pic d'implantation reste immobile. Cette immobilisation se traduit par la présence des dopants inactifs qui participent à la formation de petits défauts composés à la fois de bore et d'auto-interstitiel. Dans la littérature, il a été établi que durant le recuit post-implantation, une compétition s'instaure entre la formation des agglomérats bore-silicium interstitiel (désactivation) et leur dissolution, accompagnée de la diffusion du bore (réactivation). Nous nous intéressons, par la suite, à la nature de ces défauts en partie responsable des phénomènes mis en jeu lors de la diffusion accélérée.

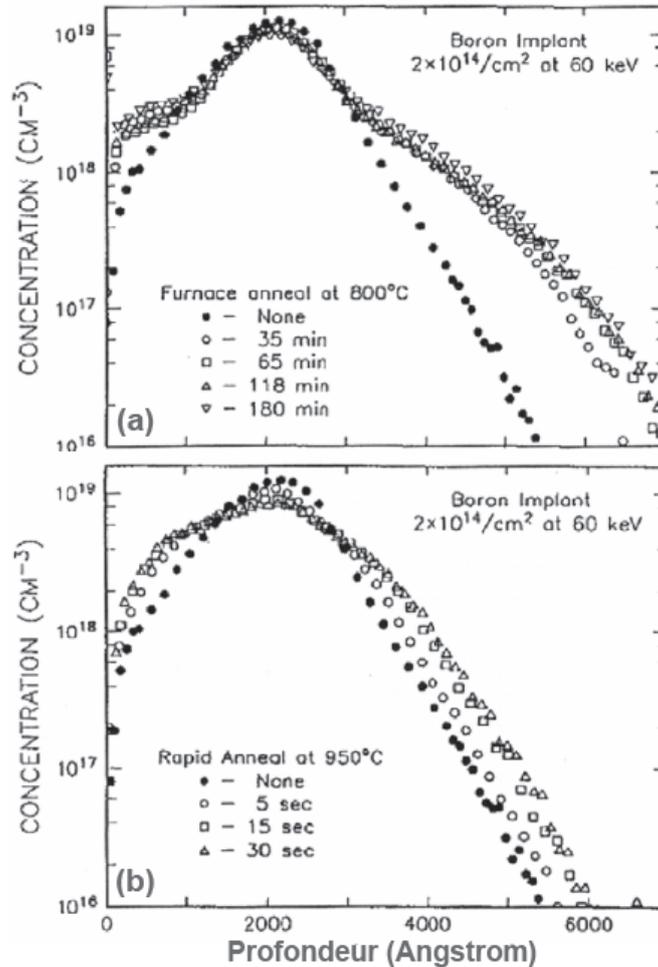


Figure 5 : Profils de bore obtenus après un recuit à (a) 800°C et à (b) 950°C en RTA pour différents temps, d'un substrat implanté bore à 60keV et pour une dose de $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (21).

I.1.4 Evolution des défauts au cours du recuit d'activation

Nous avons vu précédemment, qu'au cours de l'implantation ionique, de nombreux défauts sont générés et une majorité d'entre eux se recombinent immédiatement après leur création. Nous allons maintenant nous intéresser au devenir des interstitiels et des lacunes qui ont subsisté et qui vont évoluer durant le recuit d'activation. Avant de décrire les différents types des défauts étendus formés durant le recuit, nous présentons les données de la littérature sur la solubilité limite du bore dans le silicium, à hautes et basses températures.

I.1.4.1 La solubilité du bore dans le silicium

Aujourd'hui, les procédures standards de fabrication d'une jonction ultra-mince consistent en l'introduction des concentrations de bore largement supérieures à la limite de

solubilité du bore dans le silicium, à la température considérée. Le but est donc de déterminer l'évolution de cette forte concentration en bore. Est-ce qu'elle conduit à la précipitation d'une nouvelle phase ? Si oui, la quelle ?

Physiquement, la limite de solubilité à l'équilibre correspond à la concentration en bore maximale pouvant être incorporée en position substitutionnelle (donc électriquement actifs) dans le réseau de silicium. Bien évidemment, c'est une vision binaire car en pratique Michel et al. (22) ont observé une augmentation progressive de l'activation du bore en fonction du temps, pour une température fixée à 800°C.

Un indicateur de la solubilité limite à l'équilibre du bore dans le silicium est le diagramme de phase du système binaire Si-B (Figure 6). Par exemple, il montre que la solubilité limite du bore est inférieure à 1% lorsque la température est d'environ 900°C (voir courbe rouge).

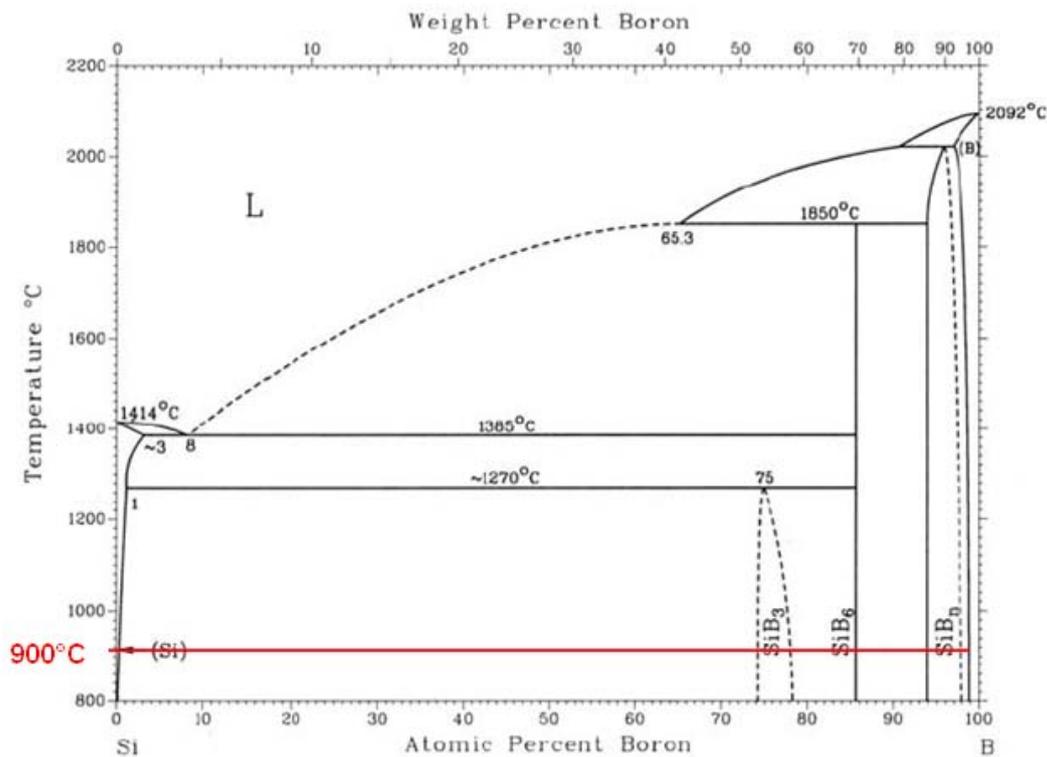


Figure 6 : Diagramme de phase du système Si-B (23).

Lors des études bibliographiques réalisées sur la solubilité limite du bore dans le silicium, nous avons retenu deux expressions de la solubilité limite à l'équilibre, une représentative à basse température et l'autre à haute température :

• *A basse température* ($T < 800^{\circ}\text{C}$) la solubilité limite (C_E) est décrite par l'expression suivante (24) :

$$C_E = 2,82 \times 10^{22} \exp\left[-\frac{(0,827 \pm 0,137)eV}{kT}\right] \text{cm}^{-3} \quad \text{I.14}$$

Par exemple à 600°C la limite de solubilité du bore est d'approximatif $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$.

• *A haute température* ($T \geq 800^{\circ}\text{C}$) la solubilité limite (C_E) est décrite par l'expression suivante (25) :

$$C_E = 9,25 \times 10^{22} \exp\left[-\frac{(0,73 \pm 0,04)eV}{kT}\right] \text{cm}^{-3} \quad \text{I.15}$$

En utilisant l'expression I.15, nous pouvons calculer la limite de solubilité du bore à différents températures, supérieurs ou égales à 800°C . Les valeurs des solubilités limites calculées par l'équation I.15 seront comparées avec celles données par Shone et al. (26). On observe ainsi, que les deux valeurs sont très proches (Tableau 2).

T ($^{\circ}\text{C}$)	C_E (cm^{-3})	C_E (cm^{-3}) par Shone et al (26)
800	$3,5 \times 10^{19}$	-
900	$6,9 \times 10^{19}$	6×10^{19}
1000	$1,2 \times 10^{20}$	1×10^{20}
1100	$1,9 \times 10^{20}$	2×10^{20}

Tableau 2 : La limite de solubilité du bore dans le silicium à 800, 900 et 1000°C.

L'existence de ces deux paliers pour la limite de solubilité, un pour les basses températures et l'autre pour les hautes températures, a été expliquée par Pichler et al. (27). La Figure 7 est une compilation de résultats publiés pour le bore montrant les deux paliers de solubilité limite.

A basses températures (palier en pointillé), on observe que la solubilité limite chute considérablement et ce comportement est expliqué par la formation de petits amas contenant du bore et du silicium interstitiel. En effet, une forte quantité de bore sera désactivée via la formation de ces amas, ce qui explique pourquoi la solubilité limite du bore sera plus faible qu'attendue. Inversement, à haute températures (ligne continue) ces amas ne sont pas stables, mais ils se dissolvent conduisant ainsi à une augmentation de la quantité de bore actif donc à une augmentation de la limite de solubilité.

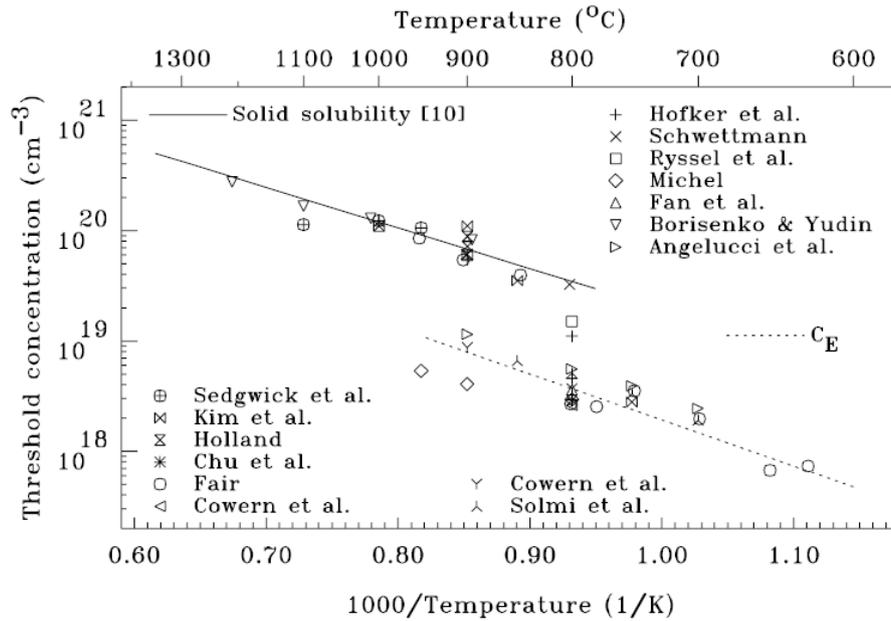


Figure 7 : Compilation des différentes valeurs de solubilité limite pour le bore (27).

En plus, à part la solubilité limite à l'équilibre, que nous avons développé antérieurement, il est apparu dans la littérature la notion de solubilité « cinétique ». Sous certaines conditions expérimentales, il a été possible de dissoudre du bore dans le silicium à des concentrations dépassant largement les valeurs standards de la solubilité solide limite à l'équilibre du bore dans le silicium. Par exemple, Solmi et al. (28) ont trouvé que la croissance par épitaxie en phase solide, lors de la recristallisation de la couche de silicium préamorphisée par l'implantation ionique, place les atomes de bore en position substitutionnelle jusqu'à une concentration limite (noté avec C_α dans la) de $3,5 \times 10^{20}$ at/cm³, pour une gamme de température 500-1100°C (voir Figure 8).

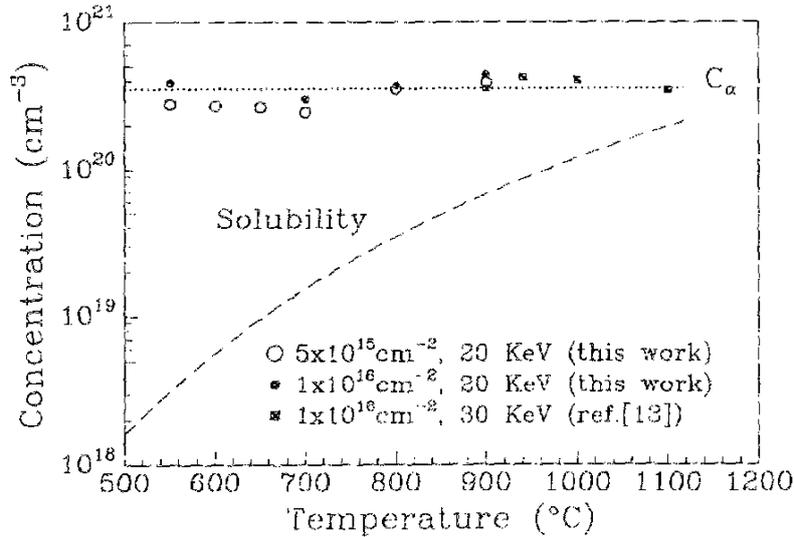


Figure 8 : Concentration maximale de porteurs en fonction de la température, après croissance par épitaxie en phase solide. La valeur maximale C_α est indépendante de la température et de la dose (28).

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons étudié le silicium fortement dopé en bore à différentes températures (600°C, 800°C et 900°C). Nous sommes dans un cas hors-équilibre où la limite de solubilité « cinétique » peut-être différente de celle à l'équilibre. Une modalité de déterminer expérimentalement la limite de solubilité « cinétique » est de comparer les profils de concentrations du bore à température ambiante et après recuit thermique (voir la Figure 9). C'est-à-dire l'endroit où les deux courbes se dissocient (voir la ligne rouge dans la Figure 9) nous donne la limite de solubilité à la température donnée.

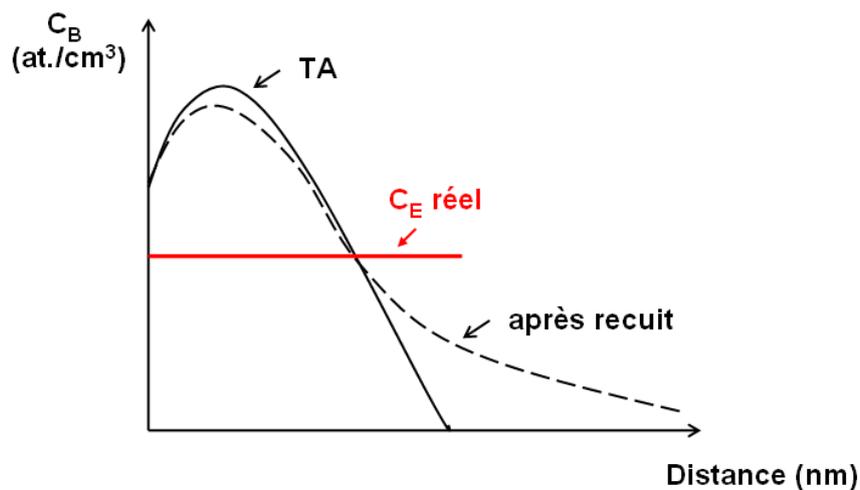


Figure 9 : La schématisation de la détermination de la limite de solubilité cinétique.

Au-delà de cette solubilité limite, le système Si-B précipite pour former plusieurs phases à l'équilibre comme : SiB_3 , SiB_6 et SiB_n . (Figure 6). La structure cristallographique de la phase SiB_3 a été étudiée par Aselage et al. (29) et elle est présentée dans la Figure 10.

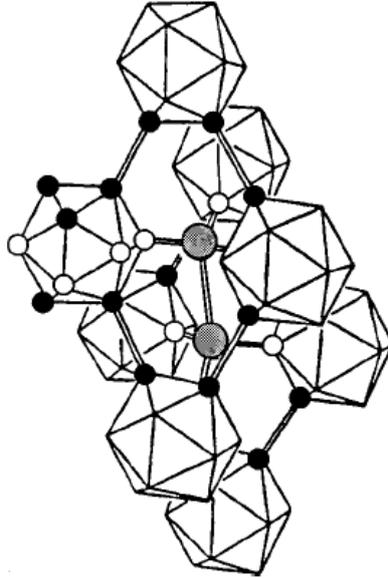


Figure 10 : Structure de la phase SiB_3 (29).

La structure de cette phase est assez compliquée. La maille est rhomboédrique et contient plusieurs icosaèdres (un icosaèdre est un polyèdre à 20 faces et 12 sommets), sachant que chaque icosaèdre contient 12 atomes placés aux sommets. Six atomes de chaque icosaèdre (● dans la Figure 10) sont directement liés aux atomes des icosaèdres voisins et ils forment des anneaux triangulaires. Les six autres atomes restants (○ dans la Figure 10) forment des chaînes hexagonales déformées d'après Aselage et al. (29). Les deux atomes placés sur la grande diagonale de la maille rhomboédrique (Figure 10) ne font pas parties des icosaèdres et ils sont liés seulement aux atomes dessinés en cercle ouvert (○).

I.1.4.2 Mécanismes et cinétique d'évolution des défauts au cours du recuit

La technique d'implantation ionique induit dans le réseau du silicium monocristallin des auto-interstitiels de silicium en sursaturation. Lors du recuit thermique, ces auto-interstitiels se condensent sous forme des défauts étendus plus ou moins stables. La croissance de ces défauts étendus est régie par le mécanisme de la « maturation d'Ostwald » (en anglais

« Ostwald ripening »). Ce mécanisme est similaire à celui observé dans la croissance de précipités dans une matrice solide.

a- Les défauts étendus

C'est au cours du recuit thermique d'activation et de guérison des dommages de l'implantation, que les défauts ponctuels se regroupent pour former des agglomérats. Claverie et al. (30) ont observé en microscopie électronique en transmission (MET) 4 types des défauts étendus.

Dans la Figure 11.a, Claverie et al. (30) disent qu'ils observent des petits amas d'interstitiels (Figure 11.a) qui évoluent durant le recuit thermique en défauts $\{113\}$ (Figure 11.b) qui eux même se transforment, sous certaines conditions, en boucles de dislocation fautées (Figure 11.c) ou parfaites (Figure 11.d). Néanmoins, les auteurs affirment que les petits amas d'interstitiels contiennent maximum 40 atomes de Si-interstitiels, ce qui devrait être difficile de les observer en microscopie électronique en transmission (MET). Nous notons que tous ces défauts sont constitués par des atomes de Si-interstitiel.

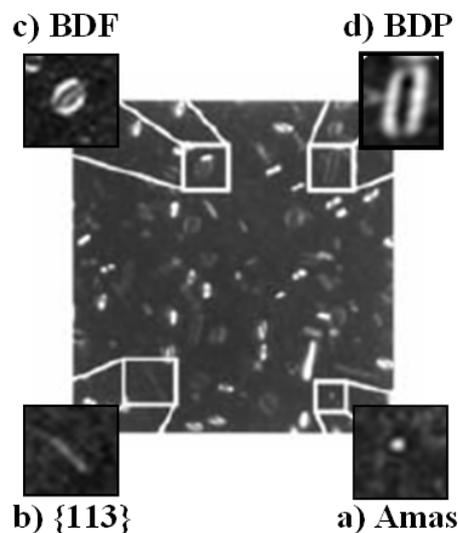


Figure 11 : Les 4 types des défauts d'interstitiels observés dans le silicium monocristallin implanté en bore : a) les amas d'interstitiels, b) les défauts $\{113\}$, c) les boucles de dislocation fautées et d) boucles de dislocations parfaites (31).

- Les amas d'interstitiels

Après une implantation ionique et/ou pendant la rampe de montée en température du recuit, la plupart des défauts ponctuels se recombinent et s'agglomèrent sous forme de di-interstitiels (32). Au cours du recuit, ces di-interstitiels évoluent pour former des petits clusters d'interstitiels de silicium. A cause de leur petite taille (inférieure à 2 nm) leur détection en microscopie électronique en transmission (MET) est difficile et la connaissance de leur structure cristallographique par cette technique est non identifiée. Cependant des mesures basées sur la spectroscopie transitoire des niveaux profonds (en anglais « deep level transient spectroscopy » -DLTS) ainsi que sur la photoluminescence (PL) permettent d'avancer que la structure cristallographique de ces petits amas d'interstitiels est très différente de celle planaire des défauts {113}(33).

A partir de ces agglomérats d'interstitiels, le bore et les auto-interstitiels de silicium peuvent précipiter sous forme d'amas bore-silicium interstitiel (en anglais boron interstitial clusters (BIC's)). La présence de ces amas est néfaste pour les applications électriques à cause d'une part de la désactivation du bore et d'autre part de l'agglomération des défauts cristallins dans la matrice de silicium. Des nombreuses études ont été réalisées sur ces défauts ((28), (34), (35),(36),(37) et (38)). Récemment, F. Cristiano et al. (39) ont observé en champ sombre à faisceau faible (en anglais weak beam dark field (WBDF)) des BIC's contenant une centaine d'atomes. De plus, ils ont observé en microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR) que ces BIC's apparaissent comme des petites boucles de dislocation allongées selon les plans {100}.

- Les défauts {113}

Dans la littérature, les deux morphologies des défauts {113} ont été étudiées : les défauts avec une forme de bâtonnets (formés par implantation ionique) et les défauts planaires (formés par bombardement électronique dans le microscope électronique en transmission - MET).

Takeda et al. (40) ont simulé les défauts {113} planaires à l'aide d'un modèle atomique. La Figure 12 montre une représentation 3D d'un défaut {113}. Ces auteurs les décrivent comme étant des chaînes de Si interstitiels s'arrangeant de manière quasi périodique selon les directions $\langle 332 \rangle$.

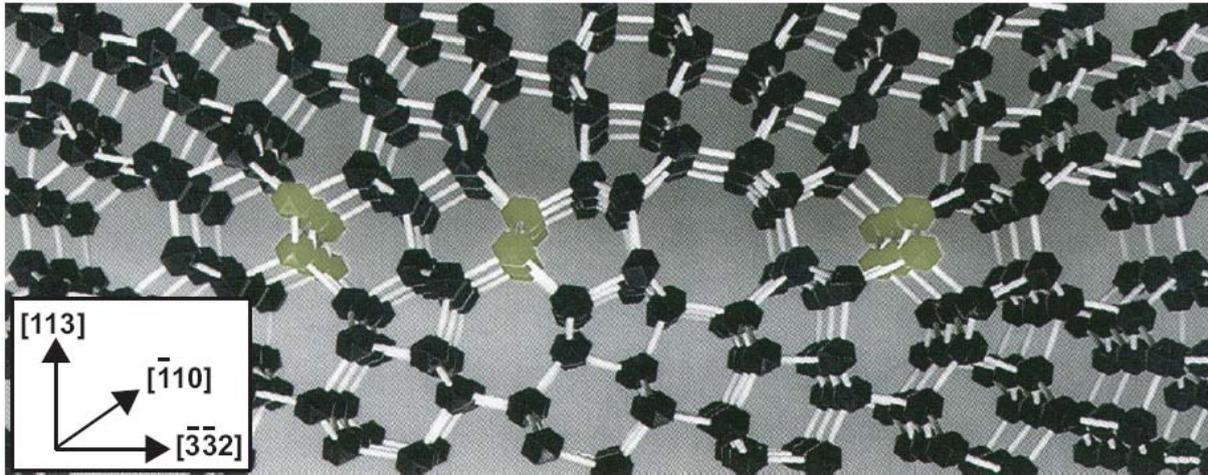


Figure 12 : Représentation 3D d'un défaut $\{113\}$ plan. Les boules en gris représentent les chaînes d'interstitiels s'arrangeant selon la direction $[-3-32]$ (40).

- Les boucles de dislocation

Les boucles de dislocation ont déjà fait l'objet de nombreuses études au sein de la communauté de la microélectronique, notamment par C. Bonafos (41) et B. Colombeau (42). Celles-ci sont de deux types parfaites ou fautées. Ces derniers sont les plus stables et leurs structure a été donnée par De Mauduit et al (43). Les auteurs les décrivent comme étant des portions de plans $\{111\}$ qui s'insèrent en position de faute dans l'empilement régulier des plans $\{111\}$, avec un vecteur de Burgers $b=\frac{1}{3}(111)$.

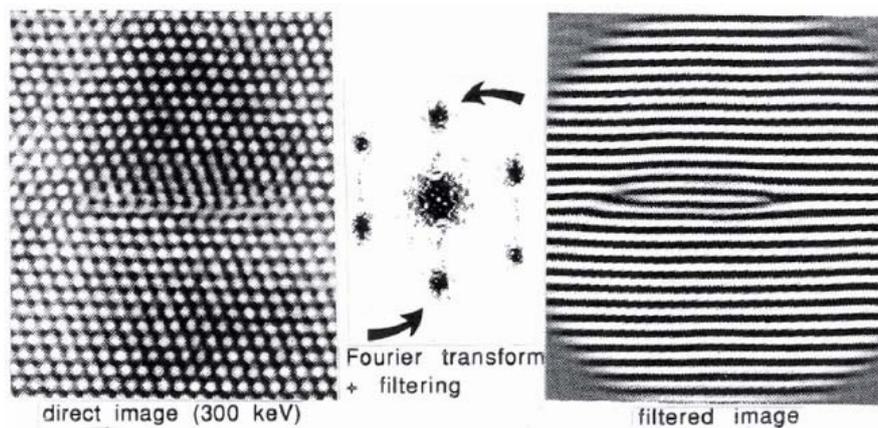


Figure 13 : Structure atomique d'une boucle de dislocation donnée par Claverie et al (44). A gauche l'image METHR, au centre sa transformée de Fourier et à droite l'image filtrée.

Dans la Figure 13, nous montrons l'une des boucles de dislocation détectées par Claverie et al. (44) en METHR. Dans l'image filtrée on distingue le plan $\{111\}$

supplémentaire. Néanmoins, ces boucles de dislocation peuvent piéger le bore, comme a été montré dans la littérature par Bazizi et al. (45). En présence de bore, F. Cristiano et al. (39), (46) affirment que ces boucles de dislocations s'insèrent en position de faute plutôt dans l'empilement régulier des plans $\{001\}$, avec un vecteur de Burgers $b=\frac{1}{2}(001)$.

b- Théorie de la maturation d'Ostwald

La « maturation d'Ostwald » doit son nom au chimiste allemand Wilhelm Ostwald qui l'a décrit pour la première fois en 1901 (47). Il a observé l'augmentation de taille progressive des gros grains d'un mélange diphasique au détriment des petits au cours du temps. La compréhension de ce mécanisme dans le cas du silicium dopé bore a été obtenue pour la première fois par Bonafos et al. (48). Des études rigoureuses menées en MET ont montré la cinétique d'évolution des boucles des dislocations fautées. Sous un recuit isotherme à 1000°C, les auteurs montrèrent que les boucles de dislocation fautées croissent en taille, alors que leur densité diminue. Les atomes de silicium sont échangés entre les défauts, mais leur nombre total pris dans les défauts reste constant. On parle de croissance conservative. Ce type de comportement est typique de la maturation d'Ostwald.

La Figure 14 met en évidence cet échange d'interstitiels entre les deux défauts de tailles différentes. La sursaturation en auto-interstitiels libre en équilibre autour du défaut 1 est plus élevée que celle autour du défaut 2. En conséquence, un flux d'interstitiels va s'établir entre les deux défauts.

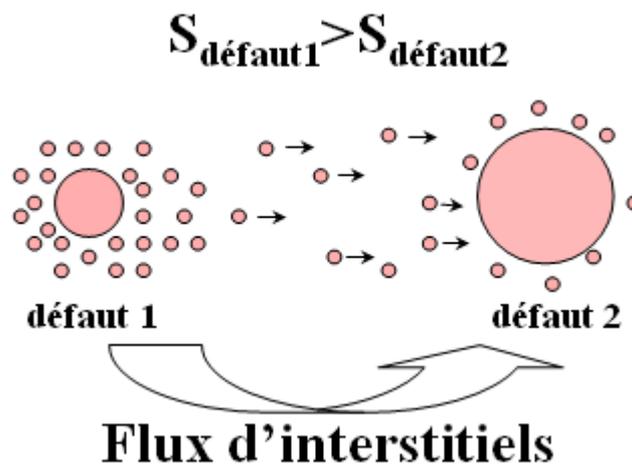


Figure 14 : Représentation schématique du flux d'interstitiels entre les deux défauts de tailles différentes.

I.1.5 La précipitation dans le Si monocristallin

Les jonctions ultra-minces, actuellement utilisées dans la technologie CMOS, contiennent des quantités de plus en plus importantes des dopants. Cette concentration en bore dépasse largement sa limite de solubilité dans la matrice de silicium, ce qui conduit à un système fortement sursaturé en bore. Dans ce cas, le phénomène de la précipitation du bore dans le silicium peut avoir lieu.

La précipitation du borure dans le silicium peut être expliquée par l'approche classique de germination-croissance de Turnbull (49). Macroscopiquement, une phase à l'équilibre est considérée comme étant une zone homogène d'un matériau. En réalité, les atomes diffusent en permanence. Ces mouvements modifient l'arrangement des atomes et vont conduire à des variations locales de composition. Il se forme alors, localement dans la solution solide, des petits embryons éphémères de phase hors équilibre qui apparaissent et disparaissent au cours du temps par absorption ou émission d'atomes.

Cette approche implique un certain nombre d'hypothèses :

1. Il existe des fluctuations localisées de l'arrangement atomique et de la composition.
2. La croissance des précipités est contrôlée par la diffusion, c'est-à-dire la croissance des précipités obéit à une loi parabolique ($r \approx \sqrt{(Dt)}$).
3. Les germes sont suffisamment distants les uns des autres pour ne pas interagir entre eux.
4. L'énergie d'interface (γ) ou énergie nécessaire pour la création d'une interface entre la matrice et le précipité est isotrope.
5. Le flux de germination est supposé indépendant du temps (hypothèse de stationnarité).

La variation d'enthalpie libre due à la création d'un germe sphérique de la nouvelle phase (que nous appellerons β) s'exprime par la relation suivante :

$$\Delta G(r) = -V_{\beta}(\Delta g_{ch} + \Delta g_{el}) + A \times \gamma \quad \text{I.17}$$

Où $V_{\beta} = \frac{4\pi r^3}{3}$ est le volume de la phase β , Δg_{ch} est l'énergie libre chimique motrice de germination par unité de volume approximée par la relation $\Delta g_{ch} = k_B T X_B^{\beta} \ln \left(\frac{X_B^{\alpha}}{X_B^{\alpha *}} \right)$ (X_B^{β} est la concentration en bore dans la phase β , X_B^{α} est la concentration en bore dans le silicium et $X_B^{\alpha *}$ est la limite de solubilité du bore dans le silicium), Δg_{el} est l'énergie élastique liée

soit aux contraintes de cohérence entre le réseau cristallographique de la matrice et celui de la phase β soit à la différence de volume entre la matrice et les précipités, A est un facteur de forme inhérent à la morphologie de la particule. Ici l'énergie d'interface (γ) est supposé isotrope.

Nous supposons que la valeur de l'énergie élastique est très faible par rapport à l'énergie libre chimique. Ainsi l'équation I.18 devient :

$$\Delta G(r) = -\frac{4\pi r^3}{3} \Delta g_{ch} + 4\pi r^2 \gamma \quad \text{I.18}$$

Dans l'équation I.18 nous distinguons deux contributions : une contribution volumique négative qui tend à minimiser l'énergie libre du système, donc favorable à l'apparition du germe, tandis que la contribution surfacique positive s'y oppose. Le germe pourra donc croître uniquement si le terme volumique est prépondérant et ceci en minimisant de façon significative l'énergie libre du système.

Dans la Figure 15, nous observons l'évolution de l'énergie libre du système en fonction du rayon du germe. On observe que la courbe qui caractérise l'énergie libre (somme de deux contributions volumique et surfacique) présente un maximum. Ce maximum correspond à la valeur critique du rayon de germes (r^*) et à la barrière de germination (ΔG^*).

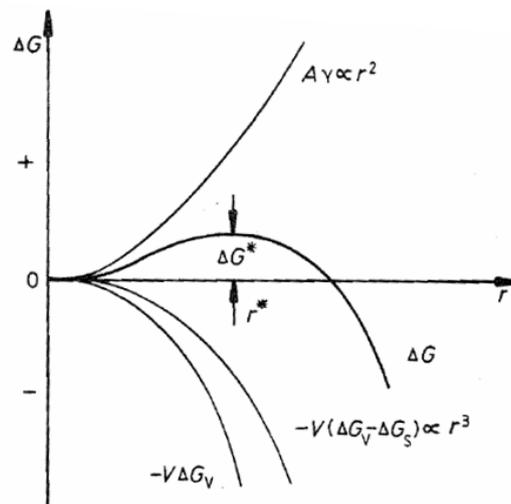


Figure 15 : Variation de l'énergie libre en fonction de la taille du germe dans le cas d'une germination homogène(50).

La dérivation de l'équation I.18 ($\frac{\partial \Delta G(r)}{\partial r} = 0$ pour $r = r^*$) nous permet d'en

déduire le rayon critique et la barrière de germination du germe sphérique :

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta g_{ch}} \quad \text{I.19}$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta g_{ch}^2} \quad \text{I.20}$$

En d'autres termes un germe ne pourra pas entrer en régime de croissance que s'il franchit la barrière de germination ΔG^* .

Dans le cas où la forme des précipités de la phase β n'est pas sphérique, mais de plaquette l'équation I.18 devient :

$$\Delta G(r) = -E\pi r^3 \Delta g_{ch} + 2\pi r^2 (E+1)\gamma \quad \text{I.21}$$

Avec $E = e/r$ une constante qui donne le rapport entre l'épaisseur (e) et le rayon (r) de la plaquette. En dérivant l'équation I.21, nous obtenons le rayon critique et la barrière de germination pour un germe sous forme de plaquette :

$$r^* = -\left(\frac{4(E+1)}{3E}\right) \frac{\gamma}{\Delta g_{ch}} \quad \text{I.22}$$

$$\Delta G^* = \left(\frac{32\pi(E+1)^3}{27E^2}\right) \frac{\gamma^3}{\Delta g_{ch}^2} \quad \text{I.23}$$

Considérons la croissance d'une phase β dans la matrice, à partir de germes. Deux cas de figure se présentent lorsqu'il s'agit de traiter le processus de croissance des particules. Ce processus peut être limité soit par la vitesse de la réaction d'interface soit par la vitesse de diffusion du soluté dans la matrice. Étant donné le faible coefficient de diffusion du bore dans le silicium, le second cas sera privilégié.

Lorsque la composition du précipité est différente de celle de la matrice, une région appauvrie en soluté apparaît autour du précipité si la nouvelle phase β est plus riche que la matrice (Figure 16). Ici le soluté est représenté par l'atome de bore. Dans la figure ci-dessous, C_β est la concentration en bore dans le précipité, C_α est la limite de solubilité du bore dans le silicium et C_0 est la concentration en bore dans la matrice.

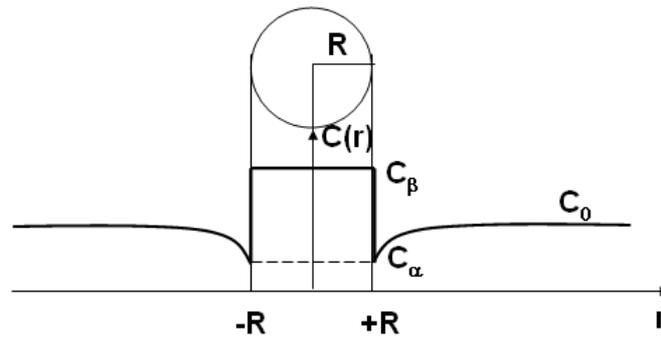


Figure 16 : Evolution de la concentration en bore quand la croissance de précipité est contrôlée par la diffusion.

Pour que le rayon du précipité passe de R à $R+dR$, il faut lui apporter $C_\beta dR$ atomes de bore. Or, $C_\alpha dr$ atomes sont déjà présents. Le processus de diffusion doit donc fournir $(C_\beta - C_\alpha)dR$ atomes. La vitesse normale (v) de migration de l'interface est définie par (50):

$$v = \frac{dR}{dt} = \frac{D}{(C_\beta - C_\alpha)} \times \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=R} \quad \text{I.24}$$

Avec $J = -D \times \frac{\partial C}{\partial r}$ le flux d'atomes de bore traversant l'interface par unité de temps et D la diffusivité du bore dans le silicium. Pour connaître la vitesse de croissance, il faut connaître le gradient de concentration à l'interface. Ce problème peut être résolu en faisant les hypothèses suivantes (51) :

- Les concentrations à l'interface C_β et C_α ont leurs valeurs d'équilibre (*hypothèse d'équilibre local*).
- Les précipités sont suffisamment distants pour que les champs de diffusion ne se recouvrent pas : loin du précipité la concentration reste égale à la concentration initiale C_0 .
- L'approximation du champ invariant : l'équation $\text{div}(D\nabla C) = 0$ peut se réduire à $\Delta C = 0$ si D ne dépend pas de la concentration.
- Si la sursaturation ($C_\beta - C_\alpha \gg C_0 - C_\alpha$) est faible, on résout l'équation de Laplace (indépendante du temps) pour déterminer le profil de concentration dans la matrice en supposant $R = \text{cte}$.

Dans le cas d'un précipité sphérique, la résolution de $\left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=R}$ à partir de l'équation de Laplace en coordonnées sphériques et l'intégration de cette valeur du gradient dans l'équation I.24 conduit à :

$$\frac{dR}{dt} = D \left(\frac{C_0 - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha} \right) \times \frac{1}{R} \quad \text{I.25}$$

Et par intégration :

$$R(t) = \left(2D \times \frac{C_0 - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad \text{I.26}$$

Donc la croissance des précipités en une dimension suit une loi en $t^{1/2}$, la croissance est dite croissance parabolique.

Dans le cas d'un précipité en forme de plaquette, la croissance des précipités est définie par la relation suivante :

$$R(t) = \left(2D \times \frac{(C_0 - C_\alpha)}{(C_\beta - C_\alpha) \ln(l)} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad \text{I.27}$$

Où l (constante donnée par le rapport r/R où r variable et R le rayon de la plaquette) est la distance (dont l'origine se situe au centre du précipité) pour la quelle la concentration en bore devient égale à celle de la matrice de silicium ($C=C_0$).

I.1.6 La cristallisation du Si amorphe

Dans le cadre des transistors MOS, les films de Si polycristallin dopés ont été employés comme matériaux pour les grilles. Intéressons nous maintenant au phénomène de cristallisation du silicium amorphe déposé par pulvérisation cathodique. Avant ce dépôt, l'oxyde natif (2 nm d'épaisseur) qui se trouve sur le silicium monocristallin est stabilisé par recuit thermique rapide à 700°C pendant 1min. Ainsi une couche fine d'oxyde se trouve à l'interface Si amorphe/Si{100}, ce qui empêche la cristallisation de la couche amorphe par épitaxie en phase solide (SPEC). Ici, nous parlons de la cristallisation en phase solide (SPC) qui nécessite les deux phénomènes suivants :

- *La germination* : formation des germes critiques, donnant lieu à la naissance de grains. La germination peut être soit homogène, c'est-à-dire que la probabilité de formation des germes est la même dans tous le volume, soit hétérogène, c'est-à-dire il y a des

sites préférentiels pour la formation des germes. La présence des impuretés, défauts ou interfaces donne souvent lieu à une germination hétérogène. Dans ce cas, la germination se fait sans changement de composition. La germination est contrôlée par la diffusion.

- *La croissance des grains* : déplacement de l'interface cristal/amorphe des grains. La croissance est donc contrôlée par la réaction à l'interface cristal/amorphe des grains.

Plusieurs études ont été déjà faites dans la littérature sur la cristallisation du silicium amorphe non dopé et dopé. Simola et al. (52) ont étudié l'effet des dopants de bore et phosphore sur la cristallisation du a-Si. Pour déterminer l'énergie d'activation, il a utilisé le modèle classique Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (53) où les courbes de cristallisation sont décrites par une évolution du type :

$$f(t) = 1 - \exp(-\alpha t^n) \quad \text{I.28}$$

Où $f(t)$ représente la fraction de volume cristallisé, avec $n=4$ (en supposant que la cristallisation est de type volumique) et le coefficient α qui suit une loi de type Arrhenius en fonction de E_a (l'énergie d'activation) :

$$\alpha(T) = \alpha_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad \text{I.29}$$

Pour donner une signification physique à l'exposant n et au coefficient α , nous utilisons l'équation Johnson-Mehl :

$$f(t) = 1 - \exp\left[-\frac{\pi}{3} \dot{N} v_g^3 t^4\right] \quad \text{I.30}$$

Où \dot{N} est le taux de germination (par unité de volume) et v_g est la vitesse de croissance (dans une direction). Cette équation a été obtenue en supposant une germination homogène avec un taux de germination constant, et une vitesse de croissance isotrope et constante. En comparant les équations I.28 et I.30, nous trouvons que $\alpha = \frac{\pi}{3} \dot{N} v_g^3$ (le produit du taux de germination et le cube de la vitesse de croissance). Bisaro et al. (54) afin d'étudier la cinétique de la cristallisation du silicium amorphe non dopé ont exprimé la vitesse de croissance de la manière suivante :

$$v_g(T) = v_g^0 \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \quad \text{I.31}$$

Où E_g ($\approx 3,1$ eV) est l'énergie d'activation pour la croissance, et v_g^0 est une constante qui dépend du dopage. Farjas et al. (55) ont montré que l'énergie d'activation E_a pour la cristallisation en 3D peut s'exprimer en fonction de l'énergie d'activation pour la croissance (E_g) et de celle pour la germination (E_{ns}) de la manière suivante :

$$E_a^{3D} = 3E_g + E_{ns} \quad \text{I.32}$$

Connaissant E_a à partir de l'équation I.29 et E_g (l'énergie d'activation pour la croissance) à partir de l'équation I.31, nous pouvons déterminer E_{ns} (l'énergie d'activation pour la germination). Dans le cas du Si amorphe déposé par LPCVD et non dopé, R. Simola (52) obtient une énergie d'activation E_a^{3D} de 15,2 eV, supérieure à celle obtenue par Farjas et al.(55) ($14,4 \pm 0,5$ eV) et une énergie d'activation pour la germination E_{ns} de 6,2 eV.

I.2 La diffusion réactive dans les siliciures

Utilisée dans la technologie CMOS, la siliciuration de la zone active et de la grille a l'avantage de réduire les résistances en série de manière significative. Parmi les candidats susceptibles de servir dans les applications ULSI (acronyme de « Ultra-Large Scale Integration »), seuls quelques métaux ont les bonnes propriétés électriques, mécaniques, thermodynamiques et thermique. Avec l'introduction récente de la siliciuration nickel pour les MOS avancés, une grande quantité de travaux est apparue. Ces derniers enrichissent nos connaissances sur le système Ni-Si en termes de séquence de phases, de cinétique et de contrainte.

Cette étude bibliographique commence avec une présentation du procédé « Salicide », utilisé dans les technologies CMOS. Puis, des notions fondamentales sur les mécanismes de formation des siliciures, comme les réactions limitées par la diffusion ou la nucléation sont présentées. Nous détaillerons ensuite les différents modèles de croissance. Pour finir, la formation des siliciures ainsi que la redistribution des dopants (bore) et des éléments d'alliages (platine) seront présentées.

I.2.1 La siliciuration dans la technologie CMOS

La siliciuration est un phénomène complexe. En effet, la croissance des phases est couplée et dépend du bilan de matières aux interfaces, qui dépend lui-même des flux de plusieurs espèces. Pour fournir une réponse globale et prévisionnelle à la réalisation des

transistors avec un nouveau matériau, cette étape demande une bonne maîtrise de la formation des phases, de leurs cinétiques et des phénomènes mis en jeux.

Ainsi, cette étude est clairement focalisée sur la compréhension à une échelle nanométrique des problèmes posés par l'intégration des circuits futurs : analyse de la formation des siliciures en termes de germination-croissance, analyse de la structure et de microstructure des phases.

I.2.1.1 Intérêt de la siliciuration

La réduction des dimensions des composants électroniques impose l'intégration de nouveaux composés tels que NiSi, car les siliciures de titane et de cobalt atteignent leurs limites en termes de fiabilité. En effet, le monosiliciure de nickel présente plusieurs avantages par comparaison avec les autres siliciures, avantages résumés dans le Tableau 3.

Siliciure	TiSi₂	CoSi₂	NiSi
Résistivité en couche mince (μΩ.cm)	13-20	14-20	14-20
Silicium consommé par nm de métal (nm)	2,3	3,6	1,8
Température de formation (°C)	600-700	600-700	300-400
Température de fusion (°C)	1500	1326	992

Tableau 3 : La comparaison des propriétés physiques pour les trois siliciures : TiSi₂, CoSi₂ et NiSi.

Un premier avantage de l'utilisation du NiSi est la faible consommation de silicium. Cette consommation est de seulement de 1,8 nm de Si pour 1nm de Ni, tandis que pour le CoSi₂, la consommation du silicium est deux fois plus grande. Cela est important dans l'industrie de la microélectronique, car la faible consommation du Si permet de sauvegarder la profondeur des jonctions. Un deuxième avantage est la température de formation du NiSi qui est quasiment deux fois plus faible que celles du TiSi₂ et CoSi₂.

Malgré ces avantages, NiSi présente aussi deux inconvénients : à haute température, celui-ci a tendance à s'agglomérer (formation d'îlots) et dès 700°C il se transforme en NiSi₂, phase plus résistive. Ces deux phénomènes augmentent la résistance de contact et peuvent être limités par l'addition de platine dans le film de nickel (57).

I.2.1.2 Le procédé SALICIDE

Le siliciure est formé sélectivement, à l'aide du procédé « Salicide » (Self-aligned Silicide). Le procédé peut se résumer en quatre étapes illustrées dans la Figure 17:

- Nettoyage par voie chimique du silicium à la surface du dispositif pour enlever l'oxyde natif. Ce nettoyage se réalise généralement à l'aide de l'acide fluorhydrique (HF) dilué.
- Dépôt d'une couche métallique sur toute la surface de la plaquette de silicium.
- Recuit thermique rapide permettant la formation du siliciure par réaction à l'état solide entre le métal et le silicium. Seul le métal en contact avec le silicium réagit. Celui en contact avec l'oxyde ne réagit pas.
- Attaque sélective par acide permettant le retrait du métal qui n'a pas réagi, car la solution choisie est très réactive avec le métal, mais très peu avec le siliciure et l'oxyde de silicium.

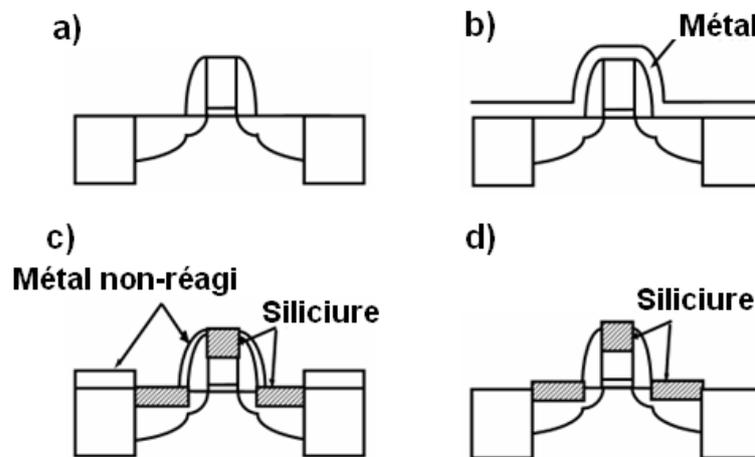


Figure 17 : Les quatre étapes du procédé Salicide (58).

Une partie du silicium dopé est consommé au niveau des zones actives lors de la métallisation, mais il reste suffisamment de silicium dopé pour que le transistor fonctionne correctement. Il est clair que la maîtrise du procédé « Salicide » nécessite une bonne connaissance des interactions entre le métal et le silicium et de la redistribution des dopants dans les siliciures et le silicium.

I.2.2 La formation des phases par diffusion réactive

Dans cette partie, nous allons nous intéresser sur la théorie de la diffusion réactive dans le cas d'un film mince. Pour cela nous commençons par le cas le plus simple, c'est-à-dire le cas d'une phase suivi par le cas de deux phases.

I.2.2.1 Cas d'une phase

Considérons le cas d'une couche mince métallique (M) sur un substrat de silicium (Si). Ce système est hors équilibre thermodynamique. Sous l'application d'une température suffisante pour permettre aux éléments de diffuser, le système évolue vers une phase intermétallique, M_aSi_b . La Figure 18 nous montre que la formation de cette phase permet de diminuer l'énergie libre du système. Le gain d'énergie libre (représenté par la ligne rouge dans la Figure 18), associé à la formation de cette phase, constitue le moteur de cette réaction (ou la force motrice).

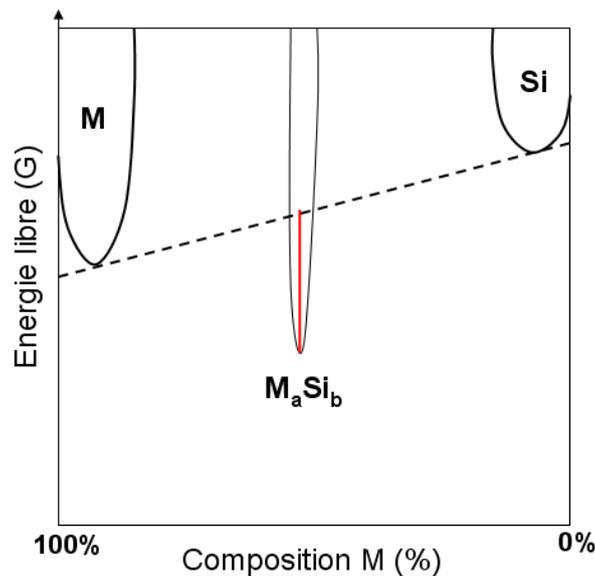


Figure 18 : Energie libre en fonction de la composition d'un composé intermétallique M_aSi_b .

La formation de la phase M_aSi_b nécessite deux étapes : a) la germination et b) la croissance. La croissance se fait généralement en deux étapes : la croissance latérale le long des interfaces jusqu'à l'obtention d'une couche homogène, puis la croissance perpendiculaire à la surface. Dans notre travail de thèse, nous allons décrire seulement la croissance perpendiculaire à la surface.

a- Germination

La germination de la phase M_aSi_b est une germination hétérogène, car elle a lieu à l'interface M/Si. La théorie qui gouverne la formation de cette phase est la théorie classique de la germination décrite précédemment (voir I.1.5). En couches minces (d'épaisseur inférieure à 100 nm), les effets de la germination deviennent prédominant pour la formation de certains phases comme $CoSi_2$, $NiSi_2$ et $TiSi_2$ (59).

b- Croissance « linéaire-parabolique »

La croissance « linéaire-parabolique » a été décrite pour la première fois par Evans (60) en 1924, puis observée par Deal et Grove (61) en 1965 dans le cas de l'oxydation du silicium. Elle combine les deux phénomènes qui régissent la croissance : la diffusion et la réaction à l'interface. Pour l'expliquer, considérons le couple de diffusion M (métal) déposé sur le substrat de Si où l'application d'un recuit thermique conduit à la formation d'une phase M_aSi_b entre M et Si. Nous supposons que M est la seule espèce qui diffuse.

La variation du potentiel chimique de M (μ^M) dans les différentes phases est représentée dans la Figure 19 :

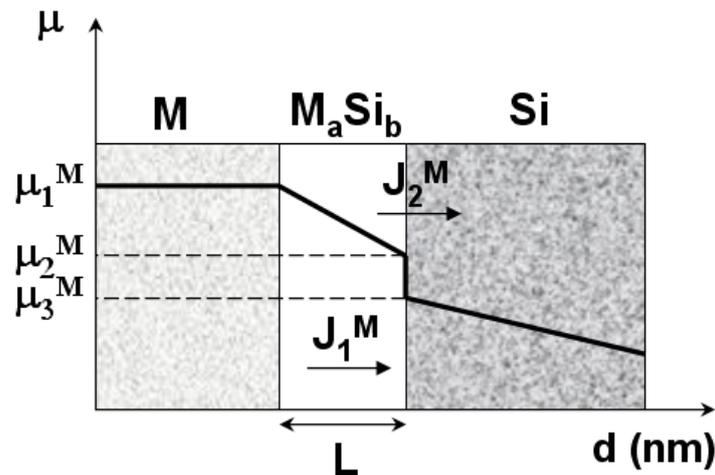


Figure 19 : La schématisation de la croissance de la phase M_aSi_b et de la variation du potentiel chimique de M en fonction de la distance (d).

Nous considérons que la croissance de la phase M_aSi_b ne se fait que dans la direction normale à la surface. Dans la figure ci-dessus on observe la présence de deux flux, J_1^M et J_2^M ,

qui sont le flux des atomes M dans la phase M_aSi_b et respectivement le flux des atomes M à l'interface M_aSi_b/Si . Les expressions de ces deux flux s'écrivent à partir de la relation de Nernst-Einstein de la manière suivante :

$$J_1^M = -C_M \frac{D_M}{K_B T} \frac{\partial \mu_M}{\partial d} = -C_M \frac{D_M}{K_B T} \frac{\mu_2^M - \mu_1^M}{L} \quad I.34$$

Où C_M est la concentration en élément M, D_M est le coefficient de diffusion de M dans la phase M_aSi_b et L est l'épaisseur de la phase M_aSi_b . La variation du potentiel chimique ($\Delta\mu_M$) représente la force motrice pour la diffusion, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour déplacer un atome M de l'interface M/ M_aSi_b et le faire diffuser dans la phase M_aSi_b jusqu'à l'interface M_aSi_b/Si .

$$J_2^M = -C_M v_M \frac{\mu_3^M - \mu_2^M}{k_B T} \quad I.35$$

Où v_M est la vitesse de réaction interfaciale.

En régime permanent, les deux flux J_1^M et J_2^M sont égaux. Ainsi, en égalisant les deux équations, I.34 et I.35, nous pouvons exprimer le potentiel chimique μ_2 en fonction de deux autres potentiels chimiques μ_1 et μ_3 :

$$\mu_2^M = \frac{(v_M L \mu_3^M + D_M \mu_1^M)}{D_M + v_M L} \quad I.36$$

En remplaçant cette expression de μ_2^M dans l'équation I.34, nous déduisons l'expression du flux J_1^M en fonction de μ_1^M et μ_3^M :

$$J_1^M = -C_M \frac{D_M}{K_B T} \times \frac{v_M}{D_M + v_M L} (\mu_3^M - \mu_1^M) \quad I.37$$

De plus, nous pouvons lier directement l'accroissement de la phase M_aSi_b (dL/dt) au flux de diffusion de la manière suivante :

$$J^A = \frac{1}{\Omega} \frac{dL}{dt} = -C_M \frac{D_M}{K_B T} \times \frac{v_M}{D_M + v_M L} (\mu_3^M - \mu_1^M) \quad I.38$$

Où Ω est le volume atomique d'espèce mobile du composé formé, M_aSi_b .

En intégrant l'équation I.38, nous pouvons en déduire la dépendance de l'épaisseur en fonction du temps :

$$\frac{L^2}{2} - \frac{D_M L}{v_M} = -\frac{\Omega C_M D_M}{K_B T} (\mu_3^M - \mu_1^M) t \quad I.39$$

Lorsque l'épaisseur (L) est très faible ($L \ll 1$), L^2 est négligeable devant L et l'expression I.39 devient :

$$L = -\frac{\Omega C_M v_M}{K_B T} (\mu_3^M - \mu_1^M) t = k_i t \quad \text{I.40}$$

Où k_i est une constante de réaction à l'interface. Dans ce cas, la croissance est limitée par la réaction à l'interface.

Lorsque l'épaisseur, L , est grande, L devient négligeable devant L^2 et l'expression I.39 devient :

$$L^2 = -\frac{2\Omega C_M D_M}{K_B T} (\mu_3^M - \mu_1^M) t = k_d t \quad \text{I.41}$$

Où k_d est une constante de diffusion. Dans ce cas, la croissance est limitée par la diffusion.

Au début d'une réaction, l'épaisseur de la phase M_aSi_b est très faible et elle croît linéairement avec le temps, comme le montre l'équation I.43. Au fur et à mesure que l'épaisseur augmente, la distance que les atomes M ont à parcourir est de moins en moins négligeable. La croissance ne va plus être limitée par la réaction à l'interface mais par le nombre d'atomes qui atteignent cette interface. Dans ce cas, l'épaisseur de la phase M_aSi_b suit une loi en racine du temps, comme le montre l'équation I.41. D'où le nom de la croissance « linéaire-parabolique ».

I.2.2.2 Cas de deux phases

Dans le cas de deux phases (M_2Si et MSi), la croissance peut être simultanée ou séquentielle. Nous allons détailler à la suite les deux types de croissance rencontrés pour un film mince (épaisseur inférieure à 100 nm) de métal.

a- Croissance simultanée des phases

La croissance simultanée des phases a été décrite par plusieurs auteurs dans la littérature (62). Dès que nous avons deux phases qui croissent ensemble, la situation est beaucoup plus complexe car la cinétique de croissance de chaque phase ne dépendra pas uniquement de ses propres caractéristiques (cinétique de réaction, coefficient de diffusion) mais aussi des caractéristiques de toutes les phases présentes dans le couple de diffusion M/Si .

Considérons que le système présente deux phases M_2Si et MSi qui croissent simultanément. Nous supposons que le métal M est la seule espèce mobile dans les deux

phases. Nous considérons J_1^M et J_2^M les flux de diffusion du métal M dans les phases M_2Si et respectivement MSi .

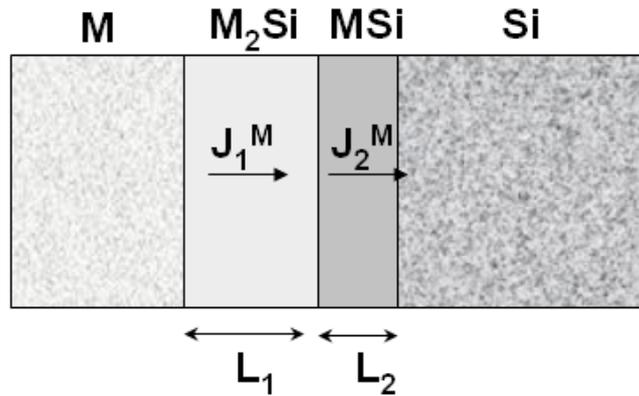


Figure 20 : La représentation schématique de la croissance de deux phases par diffusion du métal.

La croissance de la phase M_2Si a lieu à l'interface M_2Si/MSi par la réaction $M + MSi \rightarrow M_2Si$ tandis que la croissance de MSi a lieu aux deux interfaces M_2Si/MSi et MSi/Si . A la première interface (M_2Si/MSi), la réaction de dissolution $M_2Si \rightarrow MSi + M$ donne des atomes libres de métal M qui vont traverser la couche MSi pour donner la réaction de formation à la deuxième interface, MSi/Si ($M + Si \rightarrow MSi$).

Si on prend le repère lié au Si, lors de la croissance simultanée du M_2Si et MSi , l'interface M/M_2Si se déplace de la droite vers la gauche tandis que l'interface MSi/Si se déplacent de la gauche vers la droite. Pour l'interface M_2Si/MSi , il est difficile de savoir son sens de déplacement. Ce dernier dépend des volumes atomiques des phases qui croissent simultanément. Prenons l'exemple du nickel qui forme avec le silicium les phases Ni_2Si et $NiSi$. Comme le volume atomique du Ni_2Si ($32,82 \text{ \AA}^3$) est supérieur à celui du $NiSi$ ($24,12 \text{ \AA}^3$), alors l'interface $Ni_2Si/NiSi$ se déplace de la gauche vers la droite par rapport au repère placé dans le silicium.

Sachant que L_1 et L_2 sont les épaisseurs des phases M_2Si et respectivement MSi , leurs variations temporelles s'écrivent de la manière suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dL_1}{dt} = J_1^M - J_2^M \\ \frac{dL_2}{dt} = 2J_2^M - J_1^M \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{I.42} \\ \text{I.43} \end{array}$$

Où le facteur 2 de l'équation I.43 provient de la composition des phases (M_2Si). Ce système d'équations montre le couplage qui existe entre les taux de croissance des différentes phases. Comme les flux J_1^M et J_2^M peuvent être contrôlée par plusieurs processus (réaction aux interfaces ou diffusion), on s'imagine aisément la complexité de la croissance dans le cas de la formation simultanée.

b- Croissance séquentielle des phases

En général, dans le cas des films minces, les phases apparaissent le plus souvent séquentiellement (63) et non simultanément. Cela signifie que la réaction d'un film métallique avec un substrat de silicium lors d'un traitement thermique, conduit à la formation successive de plusieurs siliciures.

La croissance séquentielle des phases a été étudiée par plusieurs auteurs (d'Heurle et al. (63), (64) et Gösele et al. (65)). Elle peut être expliquée comme ceci. Considérons deux phases, notées M_2Si et MSi , où la variation de l'épaisseur de chaque phase est donnée par les équations I.42 et I.43. Supposons que chaque phase a une croissance linéaire-parabolique, on peut imaginer une situation dans laquelle le flux de la phase M_2Si est limité par un processus de diffusion tandis que celui de la phase MSi est contrôlé par le taux de réaction. On a alors $J_1 = \alpha/L_1$ et $J_2 = R_2$ (R_2 est proportionnel au taux de réaction).

$$\frac{dL_1}{dt} = \frac{\alpha}{L_1} - R_2 \quad \text{et} \quad \frac{dL_2}{dt} = 2R_2 - \frac{\alpha}{L_1} \quad \text{I.44}$$

La phase MSi commencera à croître quand : $dL_2/dt > 0$ ou $L_1 > \alpha/2R_2$. Cela définit une épaisseur critique que la phase M_2Si doit atteindre avant que la phase MSi ne commence à se former. Le facteur principal influant sur le changement de mode de croissance (séquentielle en film mince et simultanée en couple massif) est l'épaisseur de la couche métallique. Si l'épaisseur de métal permet de former une épaisseur de M_2Si supérieure à l'épaisseur critique, on pourra avoir une formation simultanée. Dans le cas contraire, la couche de métal est consommée avant d'atteindre l'épaisseur critique de M_2Si et la formation est séquentielle. Une autre explication proposée par Gösele et al. (65) pour la formation séquentielle est la suivante : la formation d'une première phase permet un gain énergétique important, toutes les phases pouvant donc en principe germer par réaction entre le métal et le silicium. Par contre, le gain d'énergie lié à la germination des autres phases est plus faible. Dans le cas où la cinétique de croissance de la première phase est très rapide, le film métallique sera alors consommé complètement avant que les autres phases ne germent.

Il existe plusieurs règles de prédiction de la première phase formée. Celles qui reposent uniquement sur des arguments thermodynamiques ne sont pas réalistes. La règle de d'Heurle et Gas (63) prédit la formation de la première phase de la manière suivante. Prenons l'exemple d'un système binaire M-Si constitué de plusieurs phases. Pour savoir lequel des composés M_2Si ou MSi_2 se formera en premier, nous considérons que la diffusion de M (Si) dans M_2Si (MSi_2) est du même ordre de grandeur que l'autodiffusion de M(Si) dans M(Si). La phase qui se formera en premier sera celle dont l'élément majoritaire diffuse le plus vite. Autrement dit :

- Si $(D_{M/M_2Si} \approx D_{M/M}) > (D_{Si/MSi_2} \approx D_{Si/Si})$ alors M_2Si se formera en premier.
- Si $(D_{Si/MSi_2} \approx D_{Si/Si}) > (D_{M/M_2Si} \approx D_{M/M})$ alors MSi_2 se formera en premier.

I.2.3 Revue sur la formation de siliciures de Ni à forte dopage du substrat de Si

Dans ce sous-chapitre, nous présentons d'abord quelques données fondamentales sur le système Ni-Si. Ensuite nous allons présenter l'état de l'art de la diffusion dans les principaux siliciures de Ni (Ni_2Si , $NiSi$ et $NiSi_2$) observés dans le cas d'un film mince. Nous présentons notamment le formalisme de diffusion matrice/joint de grain caractéristique pour les matériaux polycristallins, comme dans le cas de siliciures de Ni. Nous finissons notre étude bibliographique avec les systèmes Ni/Si(B) et Ni(Pt)/Si.

I.2.3.1 Système Ni-Si

a- Notions fondamentales

Le diagramme de phase Ni-Si, présenté dans la Figure 21, nous montre les phases qui se forment à une température comprise entre 700 et 1500°C. Par contre, nos études concernent la formation des siliciures en films minces à basse température et plus particulièrement à des températures inférieures de 700°C. A partir de ce diagramme de phase, on peut déduire la solubilité limite du silicium dans le nickel (de l'ordre de 10%) et du nickel dans le silicium (de l'ordre de 0,03%) à 700°C. Le silicium est donc beaucoup plus soluble dans le nickel que le nickel dans le silicium.

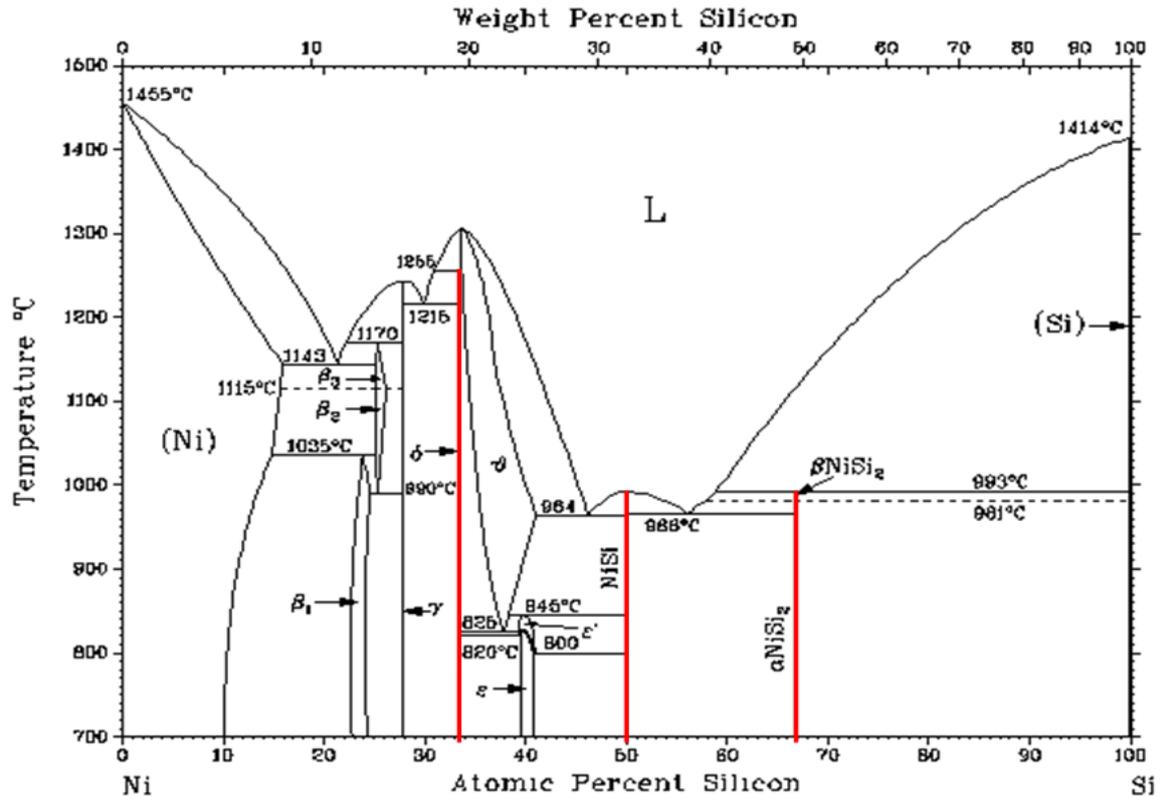


Figure 21 : Diagramme de phase Ni-Si (23).

La réaction dans un couple de diffusion massif de nickel et de silicium conduit à la formation des plusieurs phases à 700°C comme : β_1 -Ni₃Si, γ -Ni₃₁Si₁₂, δ -Ni₂Si, ϵ -Ni₃Si₂, NiSi et α -NiSi₂, prédites par le diagramme de phase Ni-Si (23). Contrairement au cas d'un couple de diffusion massif de nickel, dans le cas d'un film mince de nickel (épaisseur inférieure à 100 nm) déposé sur un substrat de silicium, les phases Ni₂Si, NiSi et NiSi₂ ont été généralement observées (66). Néanmoins, nous rappelons qu'à part ces trois phases plusieurs auteurs (67) ont observé la présence des phases transitoires comme : Ni₃₁Si₁₂, θ -Ni₂Si et Ni₃Si₂. Le processus de formation des phases Ni₂Si, NiSi et NiSi₂ est généralement séquentiel (67). A environ 250°C, la première phase qui apparaît à l'interface Ni/Si est Ni₂Si. Lorsque le nickel est consommé, la phase NiSi se forme à l'interface Ni₂Si/Si jusqu'à la consommation complète du Ni₂Si. La croissance des ces deux phases (Ni₂Si et NiSi) est contrôlée par la diffusion du Ni. Par contre, la phase NiSi₂ ne se forme pas à une température comprise entre 250°C et 350°C, même pour un temps de recuit très long. Pour germer la phase NiSi₂, le système a besoin de beaucoup d'énergie pour franchir la barrière de germination. Cette énergie est obtenue lors du recuit thermique à hautes températures (750-800°C). Sa croissance

est donc contrôlée par la germination (68). La Figure 22 résume la formation séquentielle des phases pour le système Ni (film mince)/Si.

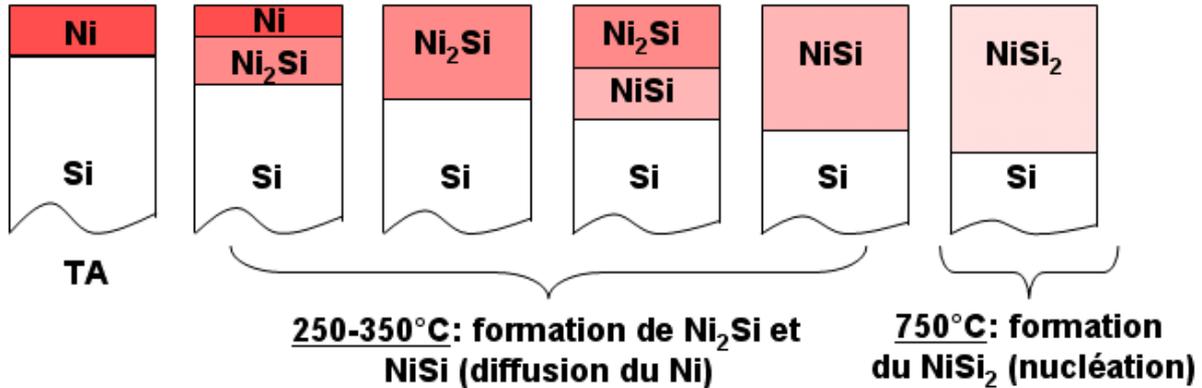


Figure 22 : Représentation schématique de la séquence de formation des phases.

Récemment, des nouvelles techniques expérimentales ont permis de montrer que la séquence de la formation des phases est bien plus complexe. Par exemple, Rivero et al. (69) et Lavoie et al. (70) ont montré, dans le cas du système Ni-Si en couche mince, que la phase Ni_3Si_2 et respectivement $Ni_{31}Si_{12}$ apparaissent pendant la formation de Ni_2Si . Puis, ces phases disparaissent au-delà de $250^\circ C$.

b- Cristallographie des phases

Comme nous avons vu auparavant la réaction entre le film de nickel (structure de cubique face centré et paramètre de maille de $3,52 \text{ \AA}$) avec le substrat de silicium (structure de cubique diamant et paramètre de maille de $5,41 \text{ \AA}$) conduit à la formation des trois phases principales : Ni_2Si , $NiSi$ et $NiSi_2$. Nous allons maintenant décrire la structure cristallographique de chaque phase.

Le composé Ni_2Si a une structure orthorhombique primitive dans le groupe d'espace $Pnma$ (Figure 23). Les paramètres de maille sont les suivantes : $a=5,00 \text{ \AA}$; $b=3,73 \text{ \AA}$; $c=7,04 \text{ \AA}$. Dans la maille élémentaire, il y a quatre motifs qui sont constitués d'un atome de Si et deux atomes de Ni. Les positions des atomes du motif sont : Si ($0,236a$; $0,25b$; $0,114c$); Ni ($0,825a$; $0,25b$; $0,063c$) et Ni ($0,958a$; $0,25b$; $0,703c$). Les plus proches voisins d'un atome de Ni sont soit Ni soit Si, alors qu'un atome de Si n'a que des atomes de Ni comme proches voisins.

Le composé $NiSi$ possède une structure orthorhombique primitive de type MnP dans le groupe d'espace $Pnma$ (Figure 23). Les paramètres de maille sont : $a=5,23 \text{ \AA}$; $b=3,25 \text{ \AA}$;

$c=5,65 \text{ \AA}$. Dans la maille élémentaire, il y a quatre motifs qui sont constitués d'un atome de Si et un atome de Ni. Les positions des atomes du motif sont : Si $(0,170a; 0,25b; 0,580c)$ et Ni $(0,006a; 0,25b; 0,184c)$.

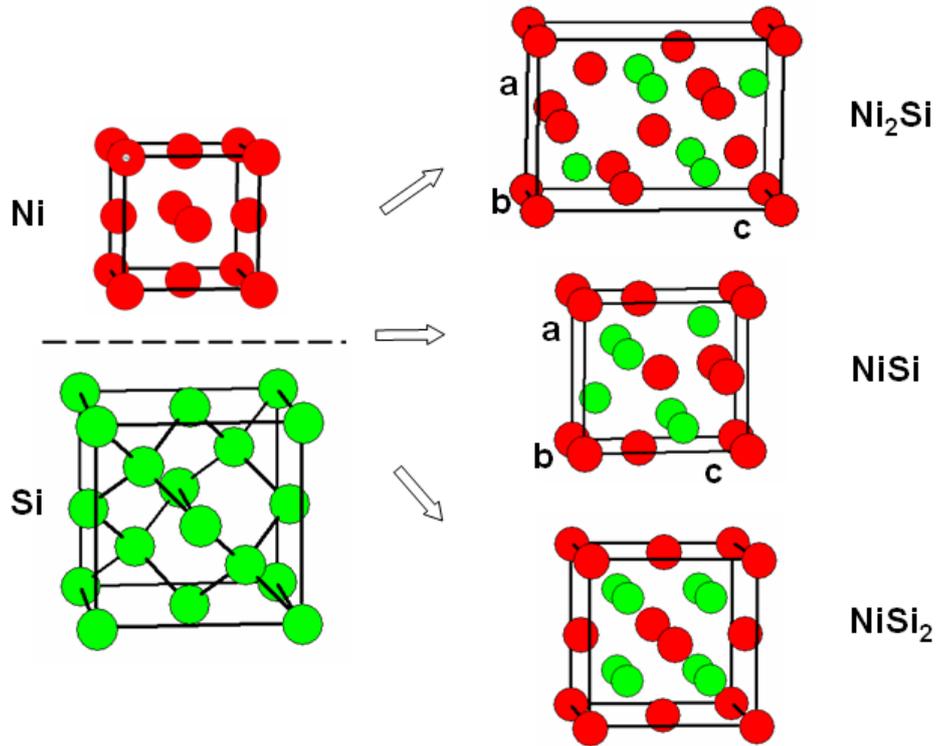


Figure 23 : Structures cristallographiques des phases formées entre un film mince de nickel et le substrat de silicium³.

Le composé NiSi₂ a une structure de type CaF₂ (Figure 23), sa maille est cubique à faces centrées de paramètre de maille $a=5,406 \text{ \AA}$. Son groupe d'espace est $Fm\bar{3}m$ et le motif est constitué d'un atome de Ni en $(0,0,0)$ et de deux atomes de silicium en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ et en $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$.

c- Etat de l'art de la diffusion

D'Heurle et al. (63) ont montré, avec des expériences des marqueurs, que le nickel est l'espèce majoritaire qui diffuse dans le réseau de siliciure lors de la formation des phases Ni₂Si, NiSi et NiSi₂. De même, Finstad et al. (71) ont étudié la diffusion du nickel et du silicium dans les siliciures. Généralement, tous les auteurs sont d'accord sur le fait que le

³ Ces structures ont été réalisées à l'aide du logiciel CaRIne Cristallographie 3.1

nickel est l'espèce qui diffuse majoritairement dans les siliciures de nickel. D'Heurle et al.(72) ont estimé que la vitesse de diffusion du nickel est 10 fois plus élevée que celle du silicium et Finstad et al. (71) ont montré que le nickel participe à plus de 95% du flux de diffusion dans les siliciures de nickel.

Comme le Ni est l'espèce la plus mobile dans les siliciures Ni_2Si , $NiSi$ et $NiSi_2$, nous avons résumé dans le Tableau 4 les différents paramètres de diffusion issus de la littérature.

Ni dans la phase :	T(°C)	D_0 (cm ² /s)	E_a (eV)	Référence
Ni	900-1200	2,22	2,95	Hoffmann et al. (73)
Si	-	0,002	0,47	Shyam et al. (74)
Ni_2Si	275÷450	$2,5 \times 10^{-14} \div 1,6 \times 10^{-11}$	1,4÷1,7	Gas et al.(75), Ma et al. (76)
$NiSi$	340	-	1,5÷1,87	Gambino et al. (77), Finstad et al. (71)
	250÷400	-	1,65	Olowafe et al.(78)
$NiSi_2$	350÷425	-	1,65	C.-D. Lien et al. (79)

Tableau 4 : Les paramètres de diffusion (préfacteur D_0 (cm²/s) et énergie d'activation E_a (eV)) du Ni dans les phases : Ni, Si, Ni_2Si , $NiSi$ et $NiSi_2$.

Nous observons que les paramètres de diffusion du Ni dans Ni_2Si et $NiSi$ sont très proches. Sachant que les deux phases sont polycristallines, il est possible que la diffusion du Ni dans ces phases se fasse majoritairement aux joints des grains. Pour une meilleure compréhension de la diffusion du Ni dans les siliciures de Ni, nous allons présenter à la suite le formalisme de diffusion matrice/joint de grains.

d- Le formalisme de la diffusion matrice/joint de grains

Dans le cadre des matériaux monocristallins (comme le silicium), le transport de matière s'effectue uniquement par diffusion volumique. Dans les matériaux polycristallins, les joints de grains sont en général des courts circuits de diffusion. En conséquence, la majeure partie du transport de matière s'effectue par diffusion intergranulaire.

Harrison et al. (80) ont décrit la diffusion dans un polycristal sous forme de trois régimes de diffusion : les régimes A, B et C (voir Figure 24).

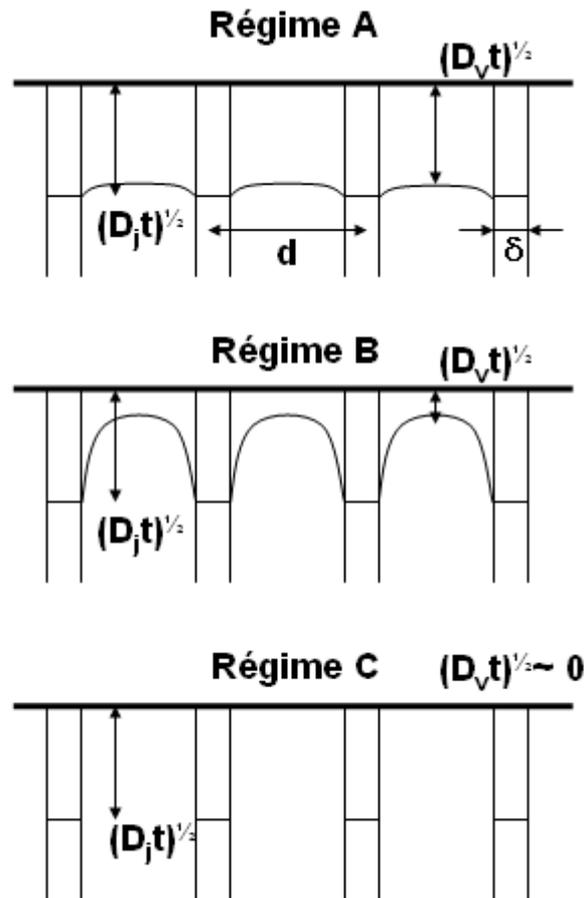


Figure 24 : Illustration schématique des régimes de diffusion d'après Harrison.

Ces trois régimes peuvent être expliqués ainsi :

Régime A - le régime de forte diffusion volumique :

Dans ce régime de diffusion la pénétration volumique est très supérieure à la taille des grains ($(D_v t)^{1/2} > d$). Le coefficient de diffusion effectif (D_{eff}) qui comprend la diffusion dans le réseau et dans les joints de grains est décrit de la manière suivante :

$$D_{eff} = (1 - f)D_v + fD_j \quad \text{I.45}$$

Où D_v et D_j sont les coefficients de diffusion volumique et respectivement aux joints de grains et $f = \delta/d$ (pour des grains colonnaires) est défini par le rapport entre la largeur du joint de grain (δ) et la taille des grains (d).

Régime B - le régime de diffusion volumique intermédiaire :

La diffusion se produit dans les joints et simultanément en volume à partir de la surface et latéralement à partir des joints. Pour ce régime il y a plusieurs modèles proposés par la littérature, comme par exemple celui de Fischer et al. (81).

Régime C - le régime de diffusion volumique négligeable :

Il s'agit de l'opposé du régime A car la diffusion a lieu majoritairement dans les joints des grains. Le processus est donc caractérisé par un seul coefficient de diffusion (D_j) dans un milieu homogène. L'avantage de ce régime est de permettre la détermination directe du coefficient de diffusion intergranulaire, sans aucune supposition concernant l'épaisseur des joints des grains.

Un modèle qui permet d'analyser le problème de la diffusion en régime de type C dans un film mince, où les joints des grains sont parallèles et équidistants, est le modèle de Hwang-Balluffi et al. (82). Dans ce régime, la diffusion volumique est gelée, donc le transport de matière ne s'effectue que dans les joints des grains sans aucune fuite vers les grains adjacents.

Les auteurs ont développé une analyse mathématique pour interpréter les cinétiques d'accumulation superficielle d'un soluté préalablement déposé sur la face opposée du film en supposant que les atomes qui arrivent par les joints se dispersent à la surface (Figure 25). Les auteurs ont déterminé une relation qui lie le coefficient de diffusion intergranulaire D_j à la concentration moyenne C_s de la surface d'accumulation. Cette relation, appelée équation de Hwang-Balluffi, est de la forme suivante :

$$\frac{k''}{k'} \times \frac{C_s}{C_0} = 1 - \exp(-\omega t') \text{ et } \omega = \frac{\delta D_j \lambda}{\delta_s h k'} \quad \text{I.46}$$

Où λ est la densité de joints de grains (pour un polycristal ayant des grains cubiques d'épaisseur d , $\lambda=2/d$) et h l'épaisseur du film. k' et k'' sont des facteurs de ségrégation à l'interface surface d'accumulation/joint de grains et respectivement à l'interface joint de grain/source définis par les rapports C_s/C_b et C_b/C_0 . C_b et C_0 sont les concentrations de soluté dans le joint de grain et dans la source. La quantité t' est un temps corrigé ($t'=t-t_0$) qui tient compte du fait qu'il y a un phénomène transitoire dans chaque mesure de diffusion avant l'établissement de l'état quasi-stationnaire et t est le temps réel.

L'équation de Hwang-Balluffi est utilisable sous les conditions suivantes :

- L'état quasi-stationnaire est établi du point de vue du courant de diffusion intergranulaire.

- La diffusion superficielle est suffisamment rapide (pour homogénéiser instantanément la distribution des atomes de soluté en surface).
- Maintien d'une fraction atomique constante des atomes de la source à l'interface joint de grains/source.

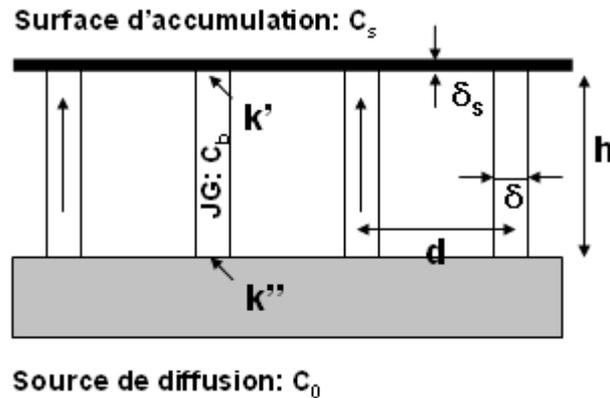


Figure 25 : Géométrie du film mince, avec joints de grains parallèles, utilisée dans le modèle de Hwang-Balluffi et al.(82).

I.2.3.2 Système Ni/Si(B)

Pour améliorer les propriétés électriques, le silicium est dopé avec des impuretés adéquates (les dopants) permettant d'introduire les porteurs libres. Deux types des dopants peuvent être utilisés : les accepteurs qui sont les éléments de la colonne III (le plus utilisé est le bore) et les donneurs qui sont les éléments de la colonne V (les plus utilisés sont le phosphore et l'arsenic). Ensuite pour diminuer la résistance de contact des transistors MOS, une couche mince de Ni est déposée et un recuit thermique est appliqué pour former la phase de faible résistivité, NiSi. La présence des dopants peut influencer la cinétique de formation des siliciures et leur distribution peut changer les propriétés électriques de la structure siliciure-silicium.

Dans le cadre de ce sous-chapitre, nous allons présenter les résultats issus de la littérature sur l'influence du bore sur la cinétique de formation des siliciures de Ni, ainsi que sur la redistribution du bore dans les siliciures de Ni.

a- Diagramme de phase

Dans la Figure 26, nous présentons le diagramme de phase ternaire Ni-Si-B à une température de 850°C (23). Selon ce diagramme de phase, plusieurs phases binaires peuvent exister entre le Ni et le Si (Ni_3Si à basse température, $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$, Ni_2Si , NiSi et NiSi_2), entre le Si et le B (B_3Si et B_6Si) et entre le B et le Ni (BNi , B_3Ni_4 , BNi_2 et BNi_3). De plus, ce diagramme Ni-Si-B obtenu à 850°C nous informe sur l'existence de plusieurs phases ternaires, à l'équilibre, comme : BNi_4Si_2 , BNi_6Si_2 , $\text{B}_2\text{Ni}_9\text{Si}_4$ et probablement $\text{B}_4\text{Ni}_{11}\text{Si}_5$.

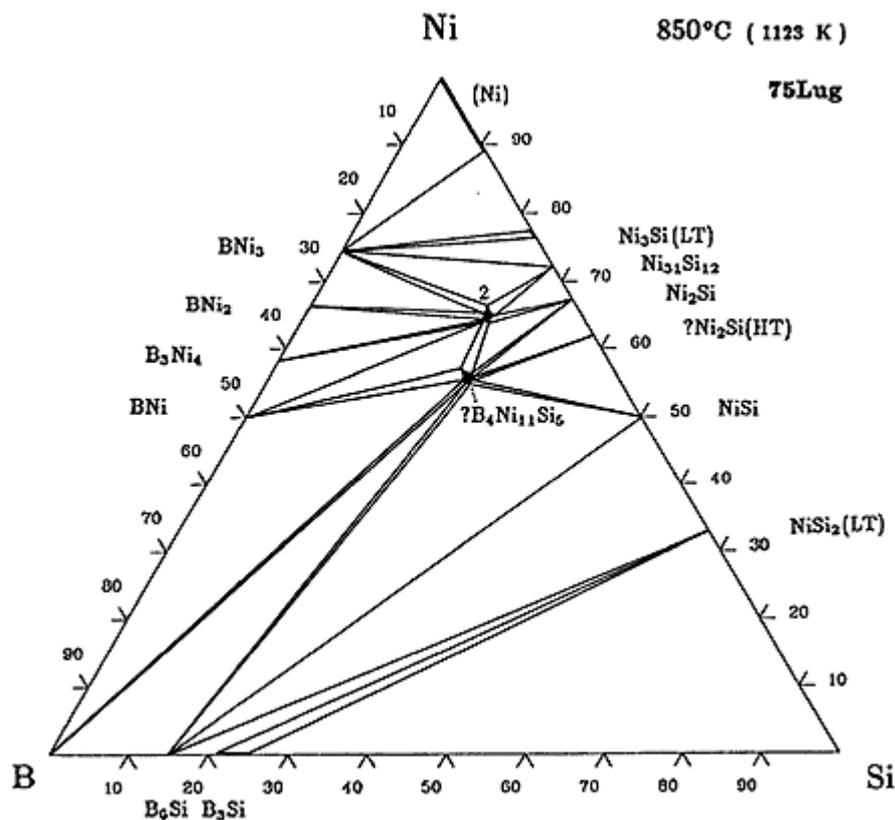


Figure 26 : Le diagramme ternaire NiSiB à 850°C (83).

Ces phases ternaires apparaissent dans les matériaux massifs contenant du Ni, du Si et du B à 850°C. Notre étude ne se base pas sur des matériaux massifs mais sur un film mince de Ni (épaisseur inférieure à 100 nm) qui réagit avec le substrat de Si fortement dopé en bore à faibles températures (inférieure à 850°C). Quelle phase se forme à l'équilibre thermodynamique dans le cas d'un film mince de nickel ?

Par exemple dans le cas de film mince de nickel déposé sur un substrat de silicium dopé B, Kudo et al. (84) ont observé la précipitation du B dans NiSi à l'aide de la sonde

atomique tomographique (SAT), à une température pour la quelle la phase NiSi s'agglomère (Figure 27). Même si les auteurs n'ont pas donné des informations sur la température de recuit, nous savons que l'agglomération de la phase NiSi se produit à hautes températures (environ 600°C-700°C).

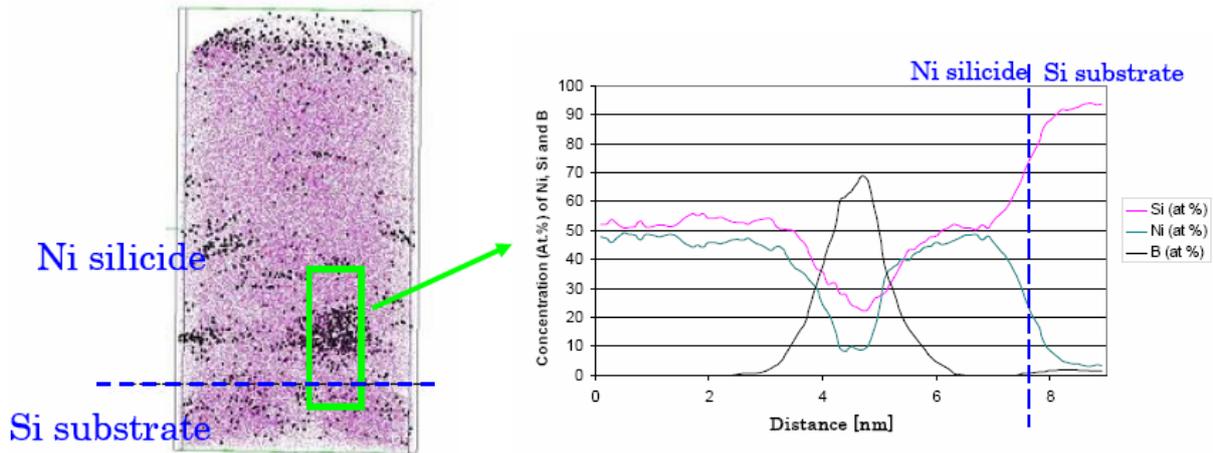


Figure 27 : La redistribution des atomes de Si (rose) et bore (noire) dans le volume analysé. Le profil de concentration en bore a travers un amas riche en bore (84).

Dans la Figure 27, nous observons des gros précipités très riches en bore (70 %) mais aussi des petits précipités moins riches en bore. Ces précipités contiennent à la fois du nickel et du silicium, mais la concentration en silicium est quasiment trois fois plus élevée que celle du nickel. Ainsi la question qui nous interpelle est la suivante : Dans le système Ni/Si(B), pouvons-nous parler de la formation des phases binaires ou ternaires, comme celles numérotées ci-dessus ?

Dans ce travail de thèse nous essayons d'apporter une réponse en ce qui concerne la formation des phases mais aussi sur la distribution du bore à travers les phases formées.

b- L'influence du bore sur la formation des siliciures de Ni

Durant ces dernières années, il y a eu plusieurs travaux sur les effets des dopants sur la formation et la stabilité de siliciures de Ni (85), (86), (87). Tous ces travaux affirment que la présence du bore n'a aucun effet sur la séquence des phases dans les siliciures de Ni. Par contre, elle peut retarder la formation de certaines phases. Par exemple, Xu et al. (86) ont

observé que la transition de NiSi à NiSi₂ a été retardée par la présence du bore lors de la formation des siliciures de nickel.

A haute température, le NiSi présente un inconvénient. Il peut s'agglomérer, c'est-à-dire former des îlots. Ce phénomène diminue les performances électriques du transistor CMOS. La présence du bore dans le NiSi peut retarder cette agglomération. Par exemple, Ahmet et al.(85) ont observé que l'agglomération de NiSi est ralentie dans les siliciures de nickel formés sur le substrat de Si fortement dopé en bore (au pic d'implantation $C_B=1,5 \times 10^{20}$ at/cm³) en comparaison avec les siliciures de nickel formés sur le substrat de silicium faiblement dopé en bore (au pic d'implantation $C_B = 7,5 \times 10^{19}$ at/cm³).

c- Redistribution du bore

Comme nous l'avons décrit au début de ce sous-chapitre, les siliciures de nickel sont obtenus à l'aide du procédé Salicide, qui est une technologie-clé pour la fabrication des transistors CMOS modernes. Dans ce procédé, le métal est déposé sur les parties actives du transistor (la source, la grille et le drain). Le recuit thermique permet la formation des siliciures de nickel par réaction à l'état solide entre le métal et le silicium. Pendant la formation de ces siliciures, les dopants vont se redistribuer dans la structure siliciure/silicium dopé bore et cela peut changer les propriétés des jonctions source/drain. Il est donc très important de savoir comment ces dopants sont distribués aux alentours de l'interface siliciure/silicium.

Zaring et al. (88) ont étudié la redistribution du bore lors de la formation des siliciures de nickel tel que Ni₂Si, NiSi et NiSi₂. Les auteurs ont montré à l'aide de la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) que le bore s'accumule à la surface du siliciure et à l'interface siliciure/silicium ; le profil du bore à l'interface siliciure/silicium ayant une forme quasiment exponentielle. Jiang et al. (89) ont confirmé les résultats obtenus par Zaring et al. (88) dans le cas de la formation du NiSi après un recuit thermique à 450°C. Deux pics d'accumulation de bore sont révélés : un premier localisé près de l'interface NiSi/Si et un deuxième localisé près de la surface du monosiliciure de nickel, NiSi.

L'accumulation du bore à l'interface siliciure/silicium peut être due au phénomène appelé « effet de chasse-neige » (en anglais « snow-plow effect »). Ce phénomène peut-être expliqué par un rejet du bore dans le silicium (la phase qui se consomme) lorsque l'interface se déplace au cours de la croissance d'une nouvelle phase (par exemple la phase NiSi).

« L'effet de chasse-neige » a pour origine la différence de limite de solubilité ou de diffusion entre les deux phases.

Dans le cadre de ce travail nous allons étudier la redistribution du bore lors de la formation de siliciures de nickel à l'échelle atomique. Ce travail apportera plus des détails sur la nature de la distribution du bore dans les siliciures de nickel.

I.2.4 Revue sur la formation de siliciures de Ni alliés 5% en Pt

Après avoir décrit les résultats bibliographiques sur les effets des dopants (bore) sur la formation des phases, nous présentons maintenant les effets des éléments d'alliages sur la formation des phases. Plusieurs études sur ce sujet ont été faites. Après avoir fait un court rappel sur l'intérêt du platine pour le procédé « Salicide », nous allons présenter les informations bibliographiques sur les effets du Pt sur la formation des siliciures de Ni et sur la redistribution du Pt à travers les différentes phases.

I.2.4.1 Intérêt du platine pour le procédé SALICIDE

La réduction des dimensions du transistor CMOS impose l'intégration de nouveaux siliciures tels que le monosiliciure de nickel (NiSi), sachant que le siliciure de titane (TiSi₂) ainsi que le siliciure de cobalt (CoSi₂) ont atteint leurs limites en termes de fiabilité. Malgré les nombreux avantages que le NiSi présente, l'intégration de ce nouvel siliciure est limitée par sa stabilité thermique. A hautes températures, NiSi se transforme rapidement en NiSi₂, phase hautement résistive. De plus, à hautes températures NiSi peut s'agglomérer (formation des îlots) ce qui a un effet néfaste sur la réalisation des bons contacts dans les dispositifs.

C'est à ce stade que rentre en jeu les éléments d'alliages. Mangelinck et al. (57) ont montré que l'ajout du platine au film de NiSi peut résoudre le problème d'instabilité thermique. Les auteurs ont comparé, par Spectroscopie de Photoélectrons induits par les rayons X (XPS), la formation des siliciures de nickel dans le cas d'un film mince de Ni contenant 5% de Pt avec le cas d'un film mince de Ni pur.

Dans la Figure 28, chaque plateau définit un domaine en température de la phase concernée. Dans les deux cas, Ni₂Si est la première phase observée. Elle se forme à environ 200-250°C et reste présente jusqu'à 300-350°C. A partir de 300°C la phase NiSi commence à se former et reste stable jusqu'à 700°C dans le cas du Ni pur et 900°C dans le cas du Ni

contenant 5% de Pt. Il est clair que l'addition de 5% de Pt augmente la stabilité thermique du NiSi d'environ 200°C.

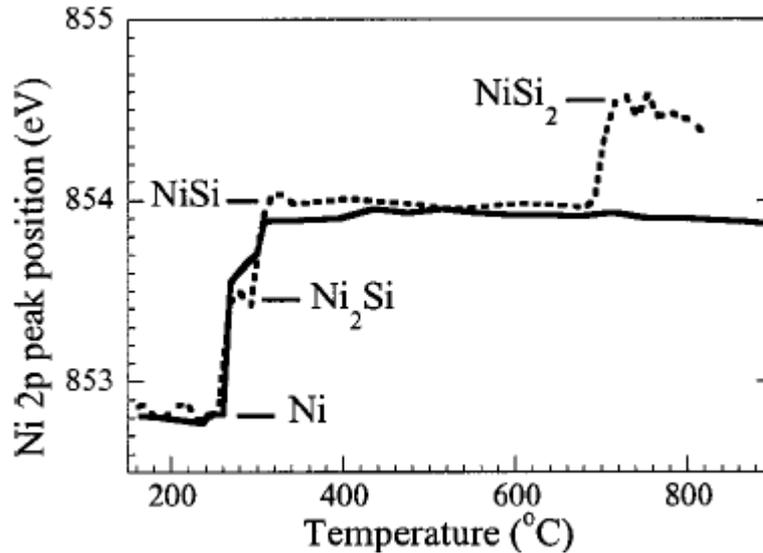


Figure 28 : Variation du pic 2p (énergie de liaison) obtenue par analyse XPS pour le Ni pur (en pointillait) et pour le Ni contenant 5% de Pt (en gras) (57).

I.2.4.2 La formation des siliciures de Ni allié en Pt

La présence du Pt peut agir sur la formation des siliciures de Ni. Généralement, les phases apparaissent de façon séquentielle comme le montre la plupart d'études réalisées sur le film de Ni allié en Pt (69), (90). Récemment, Hoummada et al. (91) ont observé après dépôt, à l'aide de la sonde atomique tomographique (SAT), la présence simultanée de Ni₂Si et NiSi avec le Ni dans le cas d'un film de Ni allié à 5% de platine. NiSi forme une couche homogène tandis que Ni₂Si est présente sous la forme d'une particule en accord avec l'étape de la germination de la phase Ni₂Si. En appliquant un recuit thermique, les deux phases Ni₂Si et NiSi croissent simultanément, sachant que la cinétique de croissance de NiSi est faible par rapport à la croissance de Ni₂Si au cours de cette formation simultanée.

La présence du Pt peut agir aussi sur la formation des phases transitoires (apparition et disparition rapide de phases), généralement vues dans le cas du système Ni pur/Si. Pour le système Ni(5%Pt)/Si, plusieurs auteurs ont observé l'absence de ces phases transitoires (91). Cela peut être expliqué comme ceci : l'ajout de 5% de Pt augmente la barrière de germination des phases transitoires. Il se peut que la redistribution du Pt, lors des premiers stades de formation des siliciures de Ni, soit responsable de la suppression de ces phases transitoires.

Ainsi, une bonne connaissance de la redistribution du platine s'impose. Nous allons décrire brièvement ce que la littérature présente sur la redistribution du platine dans le système Ni(Pt)/Si.

I.2.4.3 Redistribution du Pt

L'un des éléments d'alliages le plus discuté pour les siliciures de Ni est le platine parce qu'il a récemment résolu beaucoup de problèmes liés à l'intégration de NiSi comme contact dans la technologie CMOS (57).

Comme nous avons vu auparavant, le co-dépôt de Ni et Pt (5 %) n'a aucun effet sur l'ordre de formation des phases : Ni₂Si est la première phase qui se forme et NiSi se forme seulement une fois que la couche Ni (5%Pt) est complètement consommée (91). De plus, le platine ne forme pas des siliciures de platine (Pt₂Si, PtSi), mais il s'accumule à l'interface Ni/Ni₂Si et reste à cette interface jusqu'à ce qu'il atteigne une concentration critique pour ensuite diffuser vers l'interface Ni₂Si/Si, comme l'affirment Corni et al.(92),(93). Une fois que la couche de Ni est complètement consommée, une faible quantité de Pt reste à la surface du siliciure tout au long de la réaction. Une très faible accumulation de Pt se trouve dans Ni₂Si, tandis que dans NiSi il est plutôt distribué de façon homogène. Quand Ni₂Si est complètement consommé, c'est-à-dire après un recuit de 30s entre 450°C et 550°C, un faible pic d'accumulation de Pt se trouve à l'interface NiSi/Si.

Récemment, Houmada et al (91) ont établi, à l'aide la rétrodiffusion de particules chargées (RBS), les principales étapes de la redistribution du platine dans le cas d'un film mince de Ni allié à 5% de Pt. La redistribution du Pt dans ce cas est un peu différente de celle observée par Corni et al. (92), (93). Premièrement, Houmada et al. (91) observent une accumulation du platine à l'interface Ni₂Si/NiSi pendant la croissance de la phase Ni₂Si. Ensuite, quand tout le film Ni₂Si est complètement transformé en NiSi, le platine est localisé au milieu de la couche NiSi. Les résultats sont comparables à celles obtenues par Mangelinck et al. (94).

Le comportement de la redistribution du Pt peut être expliqué à l'aide de sa solubilité limite dans les différents siliciures. Le Pt a une solubilité limite très faible dans le Si (95) et il aura tendance à se distribuer plutôt dans les siliciures de nickel. Ni₂Si et Pt₂Si ont de structures cristallines différentes tandis que PtSi et NiSi sont homostructurales avec des paramètres de maille très proches (96), (97). On s'attend donc que le Pt soit beaucoup plus soluble dans NiSi que dans Ni₂Si.

I.3 Conclusion générale du chapitre

Ce premier chapitre pose les bases de la diffusion du bore dans le silicium et du mécanisme de siliciuration du nickel dans plusieurs systèmes Ni/Si, Ni/Si(B) et Ni(Pt)/Si.

La diffusion du bore dans le silicium à l'échelle atomique est relativement complexe. L'état de l'art sur les mécanismes de diffusion a montré que le bore diffuse dans le silicium par un mécanisme interstitiel. A l'échelle macroscopique, la diffusion du bore est décrite par les lois classiques de la diffusion, données par les deux lois de Fick.

Un autre phénomène, que nous avons présenté dans la première partie de ce chapitre, est l'implantation ionique. Elle conduit à la création des défauts ponctuels, comme les lacunes et les auto-interstitiels de silicium (Si-I). Nous avons présenté qu'une formation des défauts étendus (comme les défauts {113} et les boucles de dislocation) est possible, seulement si la concentration des Si-I dépassent leurs limite de solubilité dans le silicium. Nous avons également décrit la précipitation du B dans le silicium monocristallin, sachant que le B peut se trouver en sursaturation dans le silicium après une implantation ionique d'une forte dose de bore.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons exposé la formation des phases entre un film mince de nickel et le substrat de silicium monocristallin, ainsi que la redistribution des dopants (bore dans Ni/Si(B)) ou éléments d'alliages (platine dans Ni(Pt)/Si). L'addition des dopants ou éléments d'alliage permet d'améliorer les propriétés des siliciures. Généralement, la redistribution des dopants dans les structures siliciure/silicium est proche de celle des éléments d'alliages.

Références

- 1 www.chipworks.com
- 2 San Jose (2003). *"International Technology Roadmap for Semiconductors"*, Semiconductor Industry Association.
- 3 M. E. Wieser (2006). *Pure Appl. Chem.* 78, 2051-2066.
- 4 WebElements (1993). *Periodic Table of the Elements*.
- 5 K. G. Lyon, G. L. Salinger, C. A. Swenson et G. K. White (1977). *J. Appl. Phys* 48 (3), 865.
- 6 S.M. Sze (1981). *"Physics of Semiconductor Devices"*, pg. 29.
- 7 L. Pelaz, M. Jaraiz, G.H. Gilmer, H. Gossmann, C.S. Rafferty, D.J. Eaglesham et J.M. Poate (1997). *Appl Phys Lett* 70, 2285-2287.
- 8 G.H.Gilmer, T. Diaz de la Rubia, D.M. Stock et M. Jaraiz (1995). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 102, 247-255.
- 9 M.J. Caturla, M.D. Johnson et T.D. de la Rubia (1998). *Appl Phys Lett* 72, 2736-2738.
- 10 X. Liu, W. Windl et M.P. Masquelier (2000). *Appl Phys Lett* 77, 2018-2020.
- 11 Y. Okada et Y. Tokumaru (1984). *J. Appl. Phys.* 56, 314.
- 12 Francis Lévy (1995). *Traité des Matériaux "Physique et technologie des semi-conducteurs"* 18, 63.
- 13 Pierre Auger (2005). *"Les défauts cristallins"* 2, 26.
- 14 P.M. Fahey (1989). *Rev Mod Phys* 61, 289.
- 15 J. Philibert (1985). *"Diffusion et Transport de matière dans les solides"*, les éditions de physique.
- 16 M. Yoshida, E. Arai, H. Nakamura et Y. Terunuma (1974). *J Appl Phys* 45, 1498-1506.
- 17 J. Xie et S.P. Chen (1999). *Journal of Physics: Condensed Matter* 11, 7219-7226.
- 18 F. Boucard (2003). *"Modélisation de la diffusion des dopants dans le silicium"*, Université Louis Pasteur – Strasbourg I.
- 19 M. Miyake et S. Aoyama (1988). *J. Appl. Phys.* 63 (5), 1754.
- 20 R. Angelucci (1986). *Appl. Phys. Lett.* 49 (21), 1468.
- 21 A. E. Michel, W. Rausch, P. A. Ronsheim et R. H. Kastal (1987). *Appl. Phys. Lett.* 50 (7), 416.

- 22 A.E. Michel, W. Rausch, P.A. Ronsheim et R.H. Kastl (1987). *Appl Phys Lett* 50, 416-418.
- 23 T. B. Massalski (1996). *Binary alloy phase diagrams*, 2nd edition.
- 24 A. Armigliato, D. Nobili, P. Ostoja, M. Servidori et S. Solmi (1977). *The Electrochemical Society*, Pennington, NJ.
- 25 D. Nobili (1988). "*Prperties of silicon*" *INSPEC*, 384-385.
- 26 Fu-Chia Shone (1987). "*Physics and Modeling of dopant redistribution in silicide/silicon shallow junction devices*" *thèse de doctorat*, Standford University.
- 27 P. Pichler (2002). *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 717, 103.
- 28 S. Solmi, F. Baruffaldi et R. Canteri (1991). *J. Appl. Phys.* 69, 2135.
- 29 T. Aselage et D. R. Tallant (1998). *Phys. Rev. B* 57 (5), 2675.
- 30 A. Claverie, B. Colombeau, G. Ben Assayag, C. Bonafos, F. Cristiano, M. Omri et B. de Mauduit (2000). *MSSP*, 610.
- 31 A. Claverie, B. Colombeau, B. de Mauduit, C. Bonafos, X. Hebras, G. Ben Assayag et F. Cristiano (2003). *Appl. Phys. A* 76, 1025-1033.
- 32 J.W. Corbett, J.P. Karins et T.Y. Tan (1981). *Nuclear Instruments and Methods* 182-183, 457-476.
- 33 S. Coffa, S. Libertino et C. Spinella (2000). *Appl Phys Lett* 76, 321-323.
- 34 N. E. B. Cowern, K. T. F. Janssen et H. F. F. Jos (1990). *J. Appl. Phys.* 68, 6191.
- 35 L. Pelaz, M. Jaraiz, G. H. Gilmer, H.-J. Gossmann, C. S. Rafferty, D. J. Eaglesham et J. M. Poate (1997). *Appl. Phys. Lett.* 70, 17.
- 36 S. Mirabella, E. Bruno, F. Priolo, D. De Salvador, E. Napolitani, A. V. Drigo et A. Carnera (2003). *Appl. Phys. Lett.* 83, 680.
- 37 S. Boninelli, S. Mirabella, E. Bruno, F. Priolo, F. Cristiano, A. Claverie, D. De Salvador, G. Bisognin et E. Napolitani (2007). *Appl Phys Lett* 91, 031905-031903.
- 38 D. De Salvador, E. Napolitani, G. Bisognin, A. Carnera, E. Bruno, S. Mirabella, G. Impellizzeri et F. Priolo (2005). *Appl. Phys. Lett.* 87, 221902.
- 39 F. Cristiano, X. Hebras, N. Cherkashin, A. Claverie, W. Lerch et S. Paul (2003). *Appl Phys Lett* 83, 5407-5409.
- 40 S. Takeda (1991). *Jpn. J. Appl. Phys.* 30, L639.
- 41 C. Bonafos (1996). *Thèse de doctorat*, INSA - Toulouse.
- 42 B. Colombeau (2001). *Thèse de doctorat*, UPS - Toulouse.
- 43 B. de Mauduit, L. Laânab, C. Bergaud, M.M. Faye, A. Martinez et A. Claverie (1994). *Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. B* 84, 190.

- 44 A. Claverie, L. Laânab, C. Bonafos, A. Martinez, C. Bergaud et D. Mathiot (1994). *ADEQUAT Deliverable D4125 (ESPRIT project 7236)* 27.
- 45 E. Bazizi, P. Fazzini, C. Zechner, A. Tsibizov, H. Kheyrandish, A. Pakfar, L. Ciampolini, C. Tavernier et F. Cristiano (2008). *Materials Science and Engineering: B* 154-155, 275-278.
- 46 F. Cristiano, Y.Lamrani, F.Severac, M. Gavelle, S. Boninelli, N. Cherkashin, O. Marcelot, A. Claverie, W. Lerch et S. Paul (2006). *Nuclear Instr. and Meth. in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 253, 68-79.
- 47 W. OSTWALD (1901). *Analytische Chemie. Engelmann*, Leipzig, 3^{ème} Edition.
- 48 C. Bonafos, D. Mathiot et A. Claverie (1998). *J Appl Phys* 83, 3008-3017.
- 49 B.W. Roberts and D. Turnbull (1958). "*Growth and Perfections of Crystals*", edition Chapman and Hall, London.
- 50 D. A. Porter et K. E. Easterling (1992). "*Phase transformation in metals and alloys*" 2nd edition, New York, 266.
- 51 Jean Philibert (1990). "*Diffusion et transport de matière dans les solides*" les éditions de physique, 409.
- 52 R. Simola (2007). "*Redistribution de dopants dans le silicium polycristallin: contribution aux mémoires non volatiles EEPROM*" thèse de doctorat, pg. 17.
- 53 M. Avrami (1941). *J. Chem. Phys.* 9, 177.
- 54 R. Bisaro, J. Margarino, Y. Pastol, P. Germain and K. Zellama (1989). *Phys. Rev. B* 40, 7655.
- 55 J. Farjas, C. Rath, P. Roura et P. Roca i Cabarrocas (2004). *Appl. Surf. Sci* 238, 165.
- 57 D. Mangelinck, J.Y. Dai, J.S. Pan, et S.K. Lahiri (1999). *Appl Phys Lett* 75, 1736-1738.
- 58 H. Iwai, T. Ohguro et S. Ohmi (2002). *Microelectronic Engineering* 60, 157-169.
- 59 F.M. d'Heurle (1988). *Journal of Material Research* 3, 167-195.
- 60 U. R. Evans (1986). *Trans. Electrochem. Soc.* 46, 247.
- 61 B. E. Deal et A. S. Grove (1965). *Journal of applied Physics* 36, 3770-3778.
- 62 T. Laurila et Jyrki Molarius (2003). *Critical Reviews in solid state and materials sciences* 28, 185-230.
- 63 F. M. d'Heurle, P.G. (1986). *J. Mater. Res.* 1, 205.
- 64 F. M. d'Heurle (1994). *Material Science Forum* 155-156, 1.
- 65 U. Gösele et K.N. Tu (1982). *J. Appl. Phys.* 51, 3252.

- 66** F. Nemouchi, D. Mangelinck, C. Bergman, P. Gas et U. Smith (2005). *Appl Phys Lett* 86, 041903-041903.
- 67** F. Nemouchi (2005). *Thèse de doctorat "Réactivité de films nanométriques de nickel sur substrats silicium-germanium"*, Université des sciences d'Aix-Marseille III.
- 68** D. Mangelinck (1995). *thèse de doctorat "Etude de l'adaptation des paramètres cristallins de NiSi₂ et Si par substitution du Ni"*, Université des sciences d'Aix-Marseille III.
- 69** C. Rivero (2005). *Thèse de doctorat "Contraintes mécaniques induites par les procédés de la microélectronique : développement des contraintes lors des réactions Co-Si et Ni-Si"*, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III.
- 70** C. Lavoie, F.M. d'Heurle, C. Detavernier et C. Cabral, (2003). *Microelectronic Engineering* 70, 144-157.
- 71** T G Finstad (1981). *Physica Status Solidi (a)* 63, 223-228.
- 72** F. d'Heurle, S. Petersson, L. Stolt et B. Strizker (1982). *J Appl Phys* 53, 5678-5681.
- 73** R. E. Hoffman, F. W. Pikus et R. A. Ward (1956). *Trans. Met. Soc. AIME* 206, 483.
- 74** Shyam P. Murarka (1983). *"Silicide for ULSI Applications"*, New York: Academic Press.
- 75** P. Gas (1989). *Applied Surface Science* 38, 178-184.
- 76** E. Ma, B. S. Lim, M. A. Nicolet et M. Natan (1987). *Applied Physics A* 44 (2), 157-160.
- 77** J. Gambino et E. Colgan, (1998). *Materials Chemistry and Physics* 52, 99-146.
- 78** J. Olowolafe, M. Nicolet et J. Mayer, (1976). *Thin Solid Films* 38, 143-150.
- 79** C.-D. Lien, M.-A. Nicolet, S. S. Lau (1984). *Physica Status Solidi (a)* 81 (1), 123-128.
- 80** L.G. Harrison (1961). *Trans. Faraday Soc.* 57, 1161.
- 81** J. C. Fischer (1951). *J. Appl. Phys* 22, 75.
- 82** J.C.M Hwang et R.W. Balluffi, (1979). *J Appl Phys* **50**, 1339-1348.
- 83** ASM International (1995). *"Handbook of ternary alloy phase diagrams"*.
- 84** S. Kudo, Y. Hirose, T. Futase, Y. Ogawa, T. Yamaguchi, K. Kihara, K. Kashihara, N. Murata, T. Katayama, K. Asayama et E. Murakami (2005). *IEEE-47th Annual International Reliability Physics Symposium*, 311-316, Montreal.
- 85** Parhat Ahmet, Takashi Shiozawa, Koji Nagahiro, Takahiro Nagata, Kuniyuki Kakushima, Kazuo Tsutsui, Toyohiro Chikyow et Hiroshi Iwai (2008). *Microelectronic Engineering* 85, 1642-1646.

- 86** D.-X. Xu, S.R. Das, C.J. Peters et L.E. Erickson (1998). *Thin Solid Films* 326, 143-150.
- 87** M.A. Pawlak, J.A. Kittl, O. Chamirian, A. Veloso, A. Lauuwens, T. Schram, K. Maex et A. Vantomme (2004). *Microelectronic Engineering* 76, 349-353.
- 88** C. Zaring, H. Jiang, B.G. Svensson and M. Ostling (1991). *Applied Surface Science* 53, 147-152.
- 89** Y.-L. Jiang, A. Agarwal, G.-P. Ru, G. Cai, B.-Z. Li (2005). *Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B* 237, 160-166.
- 90** T. Barge (1993). *Thèse de doctorat "Formation de siliciures par réaction métal-silicium: Role de la diffusion"*, Université des sciences d'Aix Marseille III.
- 91** K. Houmada (2007). *Thèse de doctorat "Etude de la redistribution des dopants et des éléments d'alliages lors de la formation des siliciures"*, Université Paul Cézanne, Marseille.
- 92** F. Corni, C. Nobili, G. Ottaviani, R. Tonini, B. Grignaffini Gregorio et G. Queirolo (1995). *Applied Surface Science* 91, 107.
- 93** F. Corni, B. Grignaffini Gregorio, G. Ottaviani, G. Queirolo et J.P. Follegot (1993). *Applied Surface Science* 73, 1997.
- 94** D.Mangelinck, J.Y.Dai et S.K. Lahiri (1999). *MRS spring meeting*.
- 95** H. Zimmermann, H.R. (1992). *Applied Physics A* 55, 121.
- 96** D. Mangelinck, P. Gas, J.M. Gay, B. Pichaud, O. Thomas (1998). *Journal of Applied Physics* 84, 2583.
- 97** S.P. Murarka (1987). *Journal of Vacuum Science and Technology B* 5, 1674.

CHAPITRE II : Techniques expérimentales

Le silicium et les siliciures de nickel ont été étudiés par de nombreuses techniques expérimentales. Le but de ce travail de thèse est de caractériser d'une manière précise la redistribution du bore dans le silicium et les siliciures de nickel, ainsi que celle du platine dans les siliciures de nickel. Pour cela, nous avons utilisé principalement la Sonde Atomique Tomographique à grand angle assisté par un laser femtoseconde (LaWaTAP). Cette technique permet de caractériser, à l'échelle nanométrique, la redistribution des dopants et des éléments d'alliages dans les matériaux étudiés. Néanmoins, nous avons réalisé des études supplémentaires à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX), de la microscopie électronique en transmission (MET) et de la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS), afin de mieux caractériser nos matériaux.

Dans ce chapitre, nous commençons d'abord par une description de la préparation des échantillons (la technique d'implantation du bore dans le silicium et la technique d'élaboration des couches minces). Ensuite, nous décrivons les principes fondamentaux de chaque technique utilisée dans le cadre de cette thèse.

II.1 Implantation ionique

Une jonction p+/n idéale est très fine et très dopée (au-delà de la limite de solubilité du dopant dans le silicium). Parmi les dopants de la colonne III de la table de Mendeleïev, c'est le bore qui présente les meilleures caractéristiques. D'une part, il a une faible énergie d'ionisation et d'autre part, il présente la plus importante solubilité limite parmi les dopants de type p. Par contre, du fait de sa faible masse atomique, il doit être implanté à basses énergies pour assurer une faible pénétration.

Parmi les techniques disponibles pour la réalisation des jonctions ultraminesces p+/n, l'implantation ionique est actuellement la seule utilisée dans les technologies Ultra Large Scale Integration (ULSI).

II.1.1 Principe de l'implantation ionique

L'implantation ionique consiste à bombarder un substrat avec des ions accélérés de dopant. Ces ions vont ensuite perdre leurs énergies par des collisions successives avec les atomes et les électrons de la cible (Figure 1.a). On assiste alors, après implantation, à une distribution des ions de dopant dans le substrat qui dépend des paramètres d'implantation utilisés (énergie, dose, température du substrat). De plus, en utilisant la séparation de masse par tri magnétique, on peut sélectionner spécifiquement un type d'ion dopant.

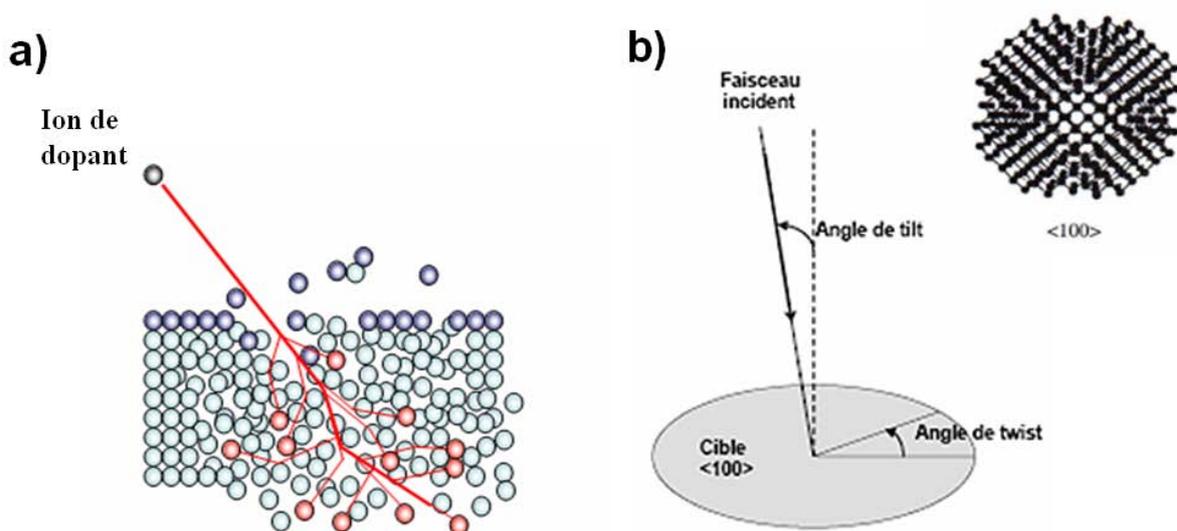


Figure 1: a) Le principe de l'implantation du substrat de Si avec des ions dopants. Des cascades de collision sont créées à l'intérieur de l'échantillon; b) L'inclinaison du substrat de Si pour éviter les canaux $\langle 100 \rangle$ représentés ici.

Cette méthode offre plusieurs avantages importants pour la fabrication de dispositifs électroniques. Elle permet un contrôle précis de l'énergie du faisceau, et par conséquent de la distribution en profondeur des impuretés implantées, en connaissant parfaitement la dose introduite. Cette technique permet aussi de réaliser des dopages élevés qui dépassent la limite de solubilité du dopant dans le substrat. Ceci est bien sûr impossible par diffusion.

II.1.2 Le phénomène de canalisation

A part les avantages décrits ci-dessus, l'implantation ionique directe présente notamment des désavantages comme le phénomène de canalisation. On observe ce phénomène lors de l'implantation d'ions légers, comme le bore, dans un substrat cristallin tel que le silicium. A cause de la nature cristalline de la cible, les ions de bore peuvent pénétrer profondément dans le substrat suivant des directions de bas indices telles que $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$. C'est le phénomène de canalisation. Dans ces "canaux", certains ions ne perdent leur énergie que par interactions électroniques et s'infiltrent donc jusqu'à des profondeurs importantes (1). Ceci se traduit par une "queue" dans le profil de concentration en bore dont l'extension dépend fortement et très précisément de l'orientation du cristal par rapport à la direction incidente du faisceau ionique. Pour diminuer ces effets dus au phénomène de canalisation, le substrat est incliné pendant l'implantation avec un angle (tilt) de 7° et un angle de twist de 30° (Figure 1.b). Malgré l'inclinaison du substrat de silicium, les effets de canalisation ne disparaissent pas complètement. Pour éliminer ces effets de canalisation présents lors d'une implantation directe, une solution consiste à implanter le bore dans un substrat préalablement amorphisé par bombardement ionique. X. Hebras (2) montre dans la Figure 2 une comparaison entre un profil de bore directement implanté dans le substrat de Si monocristallin et un profil de bore implanté dans un substrat preamorphisé, pour une dose de $1 \times 10^{14} \text{ at/cm}^2$.

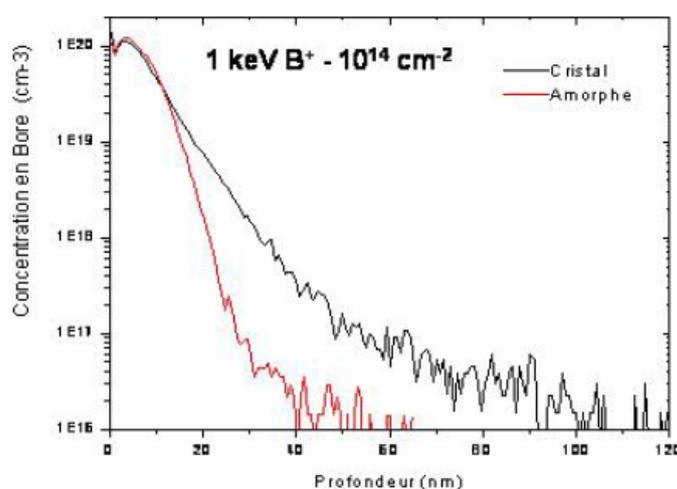


Figure 2: Implantation du bore à une dose de $1 \times 10^{14} \text{ at/cm}^2$, dans un substrat amorphe et cristallin. On met en évidence le phénomène de canalisation des dopants qui augmente la profondeur des jonctions (2).

On observe clairement que le profil de bore après amorphisation est nettement plus abrupt que celui directement implanté. Néanmoins, après implantation, l'échantillon doit subir un recuit afin de restaurer la cristallinité du réseau et activer les dopants implantés, en assurant leur passage de la position interstitielle où ils peuvent se trouver après implantation à la position substitutionnelle (active électriquement).

Nous avons utilisé cette technique pour réaliser l'implantation du bore dans le substrat de silicium. Cette implantation a été réalisée par l'entreprise IBS (Ion Beam Services), située à Rousset (France). Les conditions d'implantation sont les suivantes : dose de 5×10^{15} at/cm², énergie de 10 keV. La dose a été choisie pour reproduire les jonctions p+/n qui sont fortement dopées. Du fait de sa faible masse atomique, le bore doit être implanté à des énergies inférieures à 1 keV pour assurer une faible pénétration car les jonctions idéales sont très fines. Par contre, nous avons choisie une énergie bien supérieure à 1 keV et cela pour étudier en détail la redistribution du bore en profondeur dans le silicium après implantation et recuit thermique.

II.2 Technique d'élaboration des couches minces

Les systèmes de pulvérisation cathodique bénéficient d'une très grande popularité en milieu industriel. Ils sont moins performants que le procédé CVD (Chemical Vapor Deposition) au niveau de la vitesse de dépôt, mais incontestablement, ils sont plus simples à mettre en œuvre et ils permettent le dépôt de n'importe quel matériau solide à température ordinaire, surtout des matériaux difficiles à évaporer.

Le principe de fonctionnement d'une pulvérisation cathodique est le suivant (Figure 3). Le matériau à déposer (dans notre cas le nickel), appelé matériau cible, est introduit dans l'enceinte sous vide où la pression résiduelle est comprise entre 10^{-2} et 10^{-4} mbar. Le matériau cible est fixé sur une électrode (la cathode) que l'on porte à une tension négative de -3 à -5 kV. Une deuxième électrode (l'anode) est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques centimètres. Le champ électrique créé entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel (Argon). Cette ionisation apparaît sous forme d'un nuage luminescent (plasma), localisé entre les deux électrodes.

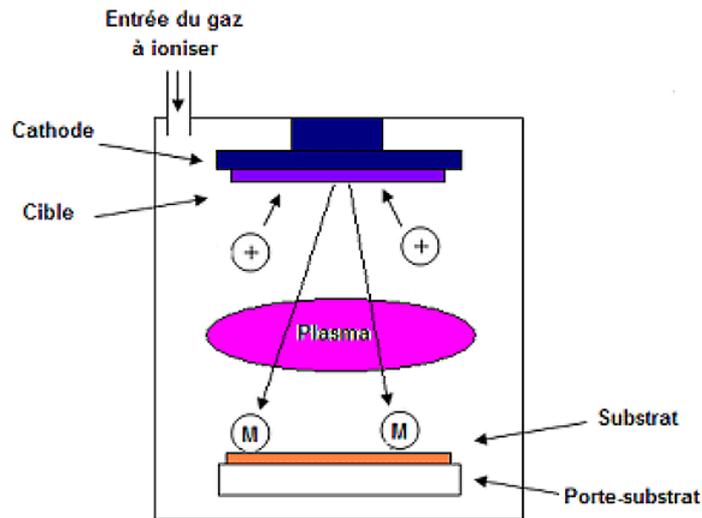


Figure 3: Schéma de principe de la pulvérisation cathodique (3).

Le gaz résiduel contient :

- des électrons, qui sont attirés par l'anode ;
- des ions gazeux positifs qui sont attirés par la cible (cathode).

Ainsi, le dépôt est dû à la condensation d'atomes provenant de la cible, expulsés de celle-ci sous l'effet de l'impact d'ions positifs contenus dans le gaz luminescent, et attirés par la cible du fait de sa polarisation négative. Le taux de pulvérisation cathodique dépend de la masse des ions autant que de leurs énergies. Il est aussi très sensible à l'angle d'incidence des ions de bombardement.

Nous avons utilisé la méthode de pulvérisation cathodique pour déposer des couches minces de nickel sur un substrat de silicium. Avant dépôt, la surface du substrat de silicium est nettoyée avec de l'acide fluorhydrique (HF) pour enlever l'oxyde natif (2 nm) formé à l'ambiante.

Ces dépôts ont été réalisés dans le laboratoire IM2NP situé à Marseille. Ce laboratoire est équipé d'une enceinte de pulvérisation cathodique qui contient 3 cibles : deux sur lesquelles est appliquée une tension continue (pour les métaux) et une sur laquelle est appliquée une tension alternative (pour les semi-conducteurs). Les cibles sont équidistantes entre elles et sont inclinées de 45° par rapport à la normale du porte-échantillon. Les particules pulvérisées vont donc se déplacer en ligne droite avec un minimum de collisions. Au cours du dépôt le substrat tourne avec une vitesse de l'ordre de 7 tr/min pour améliorer l'homogénéité de l'épaisseur de la couche déposée.

Le gaz introduit dans l'enceinte du pulvérisateur est l'Argon. La pression de travail dans l'enceinte peut varier de quelques 10^{-3} mbar à quelques 10^{-7} mbar au cours du dépôt. Nous avons aussi la possibilité de réaliser la co-déposition de deux matériaux à partir de 2 cibles différentes. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons utilisé les deux techniques (dépôt de Ni(5%Pt) et co-dépôt de Ni 95% et Pt 5%) pour réaliser les dépôts de nickel allié en platine ($\text{Ni}_{0,95}\text{Pt}_{0,05}$).

II.3 Sonde Atomique (SA)

Un nombre limité de techniques expérimentales permet d'accéder à la quantification d'hétérogénéités chimiques, à une échelle nanométrique. La sonde atomique est une combinaison d'un microscope à effet de champ et d'un spectromètre de masse à temps de vol qui a permis à la fin des années soixante de déterminer, pour la première fois, la nature chimique des atomes évaporés (4).

La microscopie ionique se distingue des autres techniques de microscopie par le fait qu'elle n'utilise aucun faisceau incident. Elle permet, par l'ionisation d'un gaz, d'obtenir une image de la surface de l'échantillon.

La sonde atomique tomographique (SAT) permet d'analyser les alliages les plus divers : aciers, superalliages, alliages de titane ou d'aluminium, etc.... L'utilisation d'impulsions femtoseconde, innovation introduite par le laboratoire « Groupe Physique des Matériaux » (GPM), ouvre aujourd'hui le domaine d'application de cette technique à des matériaux résistifs, tels que les semi-conducteurs (5). La SAT repose sur deux phénomènes, l'ionisation et l'évaporation par effet de champ, nécessitant la présence en surface de l'échantillon d'un champ électrique de l'ordre de 30 à 50 V/nm.

Comparée à d'autres techniques d'analyse, la SAT a une résolution en profondeur qui peut atteindre strictement un plan atomique et une résolution latérale à la surface de l'échantillon de quelques angströms à quelques nanomètres. A cela s'ajoute une excellente résolution en masse et un faible bruit de fond qui rendent possible la détection d'éléments de masses très proches, même s'ils sont présents en très faible quantité dans le matériau. Par exemple, elle est capable de détecter des quantités très faibles des dopants (jusqu'à 10^{19} at/cm³ = 0,02%) présents dans le silicium.

II.3.1 Le microscope ionique

II.3.1.1 Principe :

C'est le premier instrument qui a permis d'observer un matériau à l'échelle atomique. Son principe, représenté dans la Figure 4, repose sur deux phénomènes physiques : *l'ionisation par effet de champ et l'évaporation par effet de champ*.

Le champ électrique à l'extrémité d'une pointe très fine de rayon de courbure R , portée à un potentiel V est de la forme :

$$E = \frac{V}{\beta R} \quad \text{II.1}$$

Où β est appelé *facteur champ* (sans dimension, il varie entre 2 et 8) et E est le champ électrique. La variation en $1/R$ du champ électrique à la surface de la pointe permet d'atteindre un champ intense, lorsque le rayon de courbure est suffisamment petit. Un rayon de courbure de quelques dizaines de nanomètres permet d'atteindre un champ électrique de l'ordre de 30 à 50 V/nm par l'application d'un potentiel de quelques kV sur la pointe.

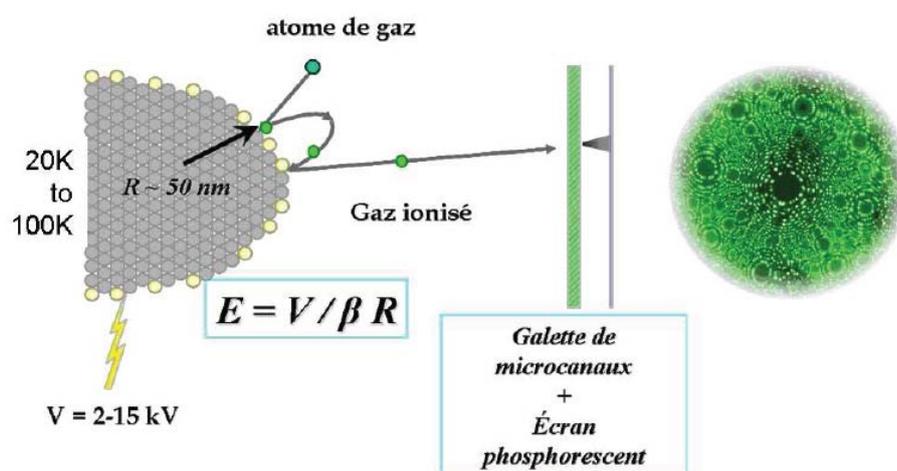


Figure 4: Principe de la formation des images en microscopie ionique¹.

L'échantillon est placé dans une enceinte à ultravide dans laquelle la pression résiduelle est de quelques 10^{-8} Pa et refroidi à une température comprise entre 20 et 80 K. Une faible pression (10^{-3} Pa) de « gaz image » (He, Ne, Ar) est introduite dans l'enceinte. Ce gaz va s'ioniser près de la surface et plus particulièrement à proximité des protubérances car ce sont les régions où le champ électrique est le plus intense. Les atomes du « gaz image » situés

¹ Cette image a été réalisée par F. Danoix (GPM, Université de Rouen).

au voisinage de l'apex de la pointe vont être polarisés. Ensuite, ils se dirigent vers les zones de grand champ électrique (les protubérances). Les atomes polarisés rebondissent par agitation thermique, au niveau de ces protubérances. C'est le phénomène d'accommodation thermique. L'énergie cinétique des atomes va être perdue à chaque fois que les atomes frappent la surface de la pointe et rebondissent. Une fois les atomes de gaz ionisés, ils sont accélérés sous l'effet de champ électrique vers l'écran phosphorescent.

II.3.1.2 Ionisation et Evaporation par effet de champ

Un électron d'un atome de gaz a une probabilité d'autant plus élevée de passer dans le métal par effet tunnel que l'atome est proche d'une distance critique, x_c , de la pointe (Figure 5). Le niveau d'énergie d'électrons de l'atome trouvé à cette distance critique correspond au niveau de Fermi dans le métal. L'électron peut ainsi franchir la barrière de potentiel par effet tunnel. C'est l'ionisation par effet de champ.

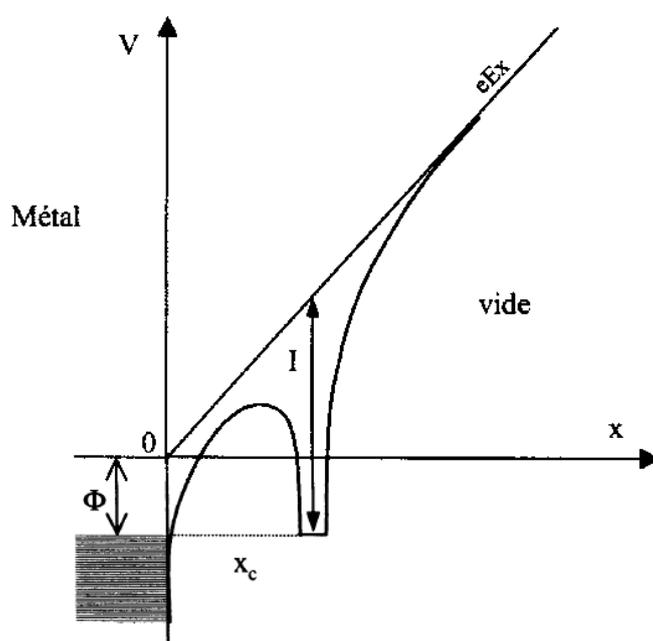


Figure 5: Energie potentielle d'un atome de gaz à proximité d'une surface métallique (6).

L'atome de gaz va perdre un électron et l'ion ainsi formé va être accéléré par le champ électrique jusqu'à l'écran. Les ions ainsi produits offrent une image de la surface de la pointe. Le résultat est une image projetée et agrandie détaillant la structure atomique de la surface de

l'échantillon. En augmentant le potentiel V , le champ électrique s'intensifie et les atomes de la pointe elle-même vont être ionisés. C'est l'évaporation par effet de champ.

La fréquence d'évaporation des atomes, ν , s'exprime par une loi d'Arrhenius (6) :

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{Q_a(E)}{k_B T}\right) \quad \text{II.2}$$

Où $Q_a(E)$ est la hauteur de la barrière de potentiel et ν_0 est la fréquence de vibration des atomes en surface.

II.3.1.3 Le grandissement

Le *grandissement* est fonction du rapport de la distance pointe-écran (d) au rayon de courbure (R) de l'extrémité de l'échantillon :

$$G = \frac{d}{(m+1)R} \quad \text{II.3}$$

Où m est un paramètre de valeur proche de 0,6.

Ce grandissement est de l'ordre 10^6 - 10^7 (Figure 6) et il est d'autant plus important que le rayon de courbure de l'apex est faible. Le rayon de courbure est proportionnel au potentiel électrique (Equation II.1) ce qui conduit à un grandissement beaucoup plus important à bas potentiel qu'à haut potentiel :

$$G = \frac{d}{(m+1) \times \frac{V}{E\beta}} \quad \text{II.4}$$

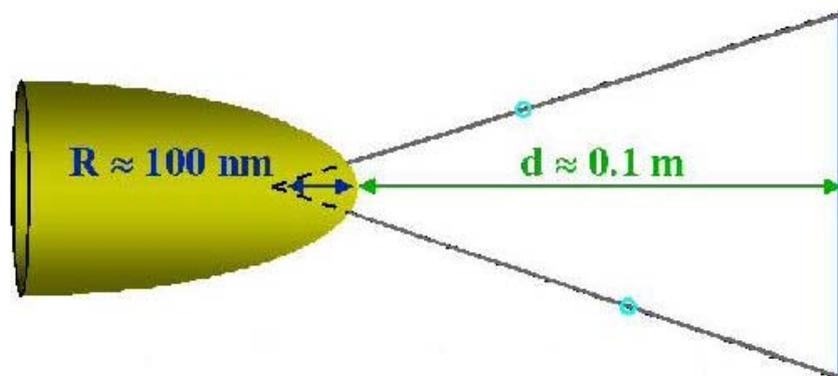


Figure 6: Le grandissement d'une image.

Le microscope ionique permet l'évaluation des paramètres, m et $E\beta$, caractéristiques du matériau et de la géométrie de la pointe :

- Paramètre $E\beta$, produit du champ d'évaporation par le facteur de forme β . Pour le silicium $E\beta$ varie entre 160 et 175 V/nm. Cette variation du coefficient $E\beta$ est due au facteur β qui dépend de la géométrie de la pointe. Nous avons des plots de silicium collés sur des pointes d'inox, d'où la difficulté d'exprimer précisément la valeur de ce coefficient.
- Paramètre m , le point de projection, a généralement une valeur proche de 0,6 (avec une précision d'environ 20%).

II.3.1.4 Images ioniques

Un exemple d'image ionique est donné dans la Figure 7. Cette image est obtenue pour le silicium dopé bore et recuit à 600°C pendant 1h. Les conditions d'analyse sont les suivantes : la pression du « gaz image » (hydrogène) est de $\sim 10^{-5}$ Torr. La température d'analyse est de 80 K. L'empilement des plans forme des pôles cristallographiques, situés au centre de ces anneaux visibles sous forme de cercles concentriques en contraste clair.

La Figure 7.a est en définitive une projection quasi-stéréographique de la surface de la pointe. Cette image est de mauvaise qualité. En effet, on observe sur l'image de la Figure 7.a de nombreux points brillants qui empêchent de voir en détail la structure ordonnée du silicium. L'analyse du silicium par FIM (« Field Ion Microscope ») a été déjà faite auparavant. Melmed et al.(7) ont analysé le silicium à l'aide du FIM en utilisant plusieurs gaz : hydrogène, néon et mélanges d'hydrogène-néon et hydrogène-hélium. L'image ionique du silicium est très proche de celle présentée dans la Figure 7.a. Sachant que le silicium est un matériau difficile à étudier en microscopie ionique, des conditions particulières d'analyse sont nécessaires. Ces auteurs affirment que l'utilisation de l'hydrogène pur comme gaz conduit à une observation limitée de la structure cristalline du silicium. Néanmoins, lors de nos analyses FIM faites avec de l'hydrogène, on observe la présence de 5 pôles cristallographiques de la matrice de silicium monocristallin : (100), (111), (313), (110) et (101). La Figure 7.b représente une schématisation mettant ainsi en valeurs les pôles cristallographiques caractéristiques pour le silicium, observés dans la Figure 7.a.

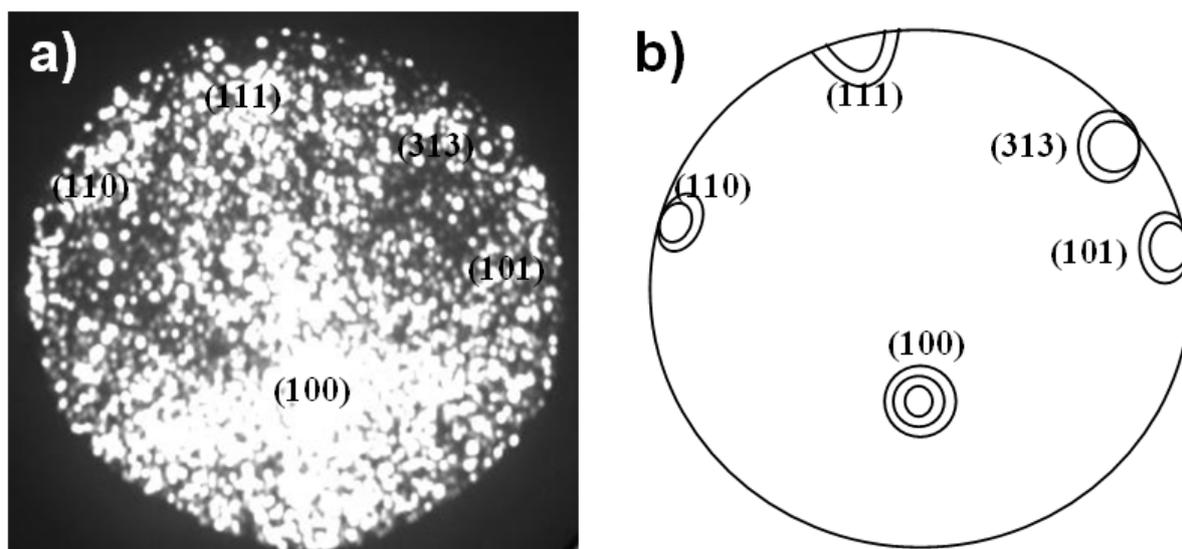


Figure 7 : a) Image ionique obtenue à l'aide du microscope ionique pour le silicium dopé bore recuit à 600°C. b) La schématisation des pôles observés en a). Les conditions d'analyse sont : 10^{-5} Torr de H, $T = 80$ K, $V_{DC} = 7$ kV.

II.3.2 La sonde atomique tomographique

Comme la sonde atomique classique, la sonde atomique tomographique utilise la spectrométrie de masse à temps de vol pour identifier chimiquement chaque ion collecté. Mais le remplacement du détecteur sensible à une particule par un multidétecteur permet la localisation spatiale et simultanée de plusieurs impacts d'ions sur sa surface (8).

Le principe de cette nouvelle génération de sonde, mise au point par A. Cerezo (9), est schématisé dans la Figure 8. L'échantillon, taillé sous forme de pointe, est placé dans l'enceinte d'analyse sous ultravide. Un potentiel continu (V_0) est appliqué sur la pointe. La barrière de potentiel liant les atomes à la surface est abaissée par des impulsions de tension (V_p) superposées au potentiel continu (V_0) appliqué à la pointe. En appliquant un potentiel ($V = V_0 + V_p$), le champ électrique E est suffisamment grand pour arracher et ioniser les atomes situés en bord de terrasses de la pointe elle-même. Par ailleurs, seuls les atomes de surface ont une probabilité non nulle de s'évaporer sachant que le champ électrique ne pénètre pas à l'intérieur d'un matériau conducteur.

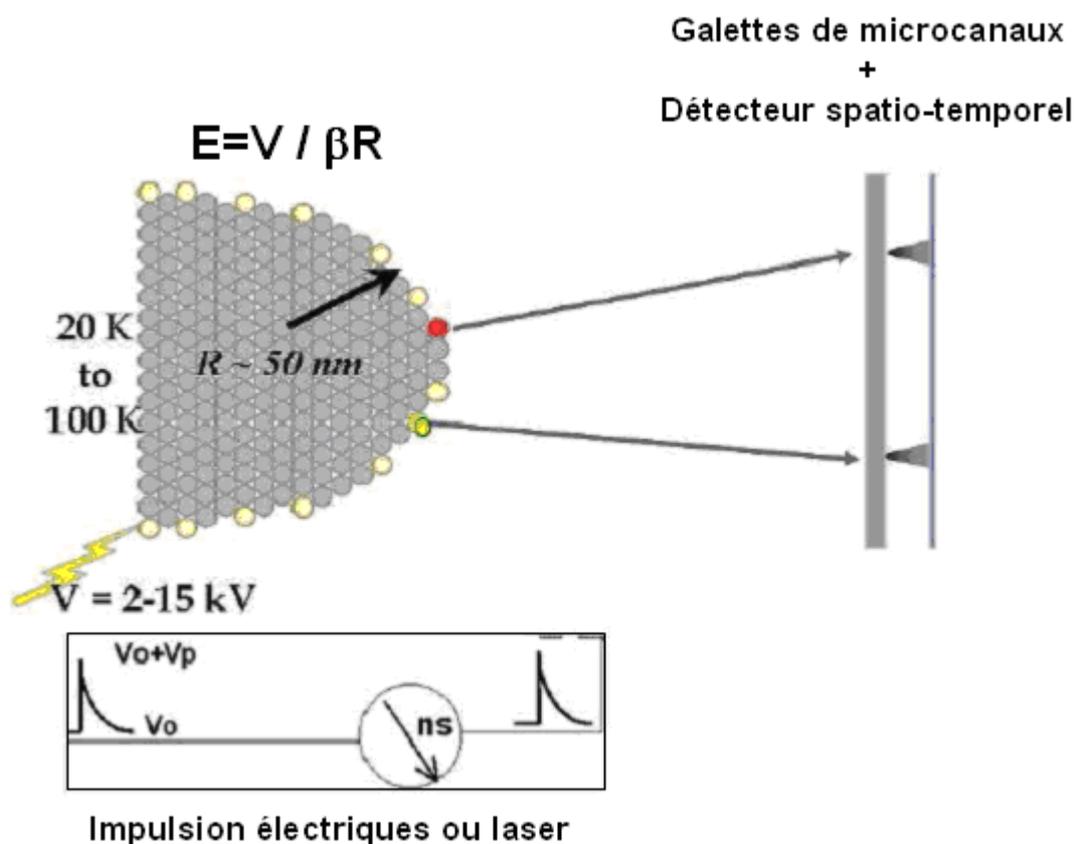


Figure 8: Principe général de la sonde atomique tomographique.

Une série de galettes de microcanaux constituent le multidétecteur de cette sonde. Chaque ion provenant de l'échantillon est à l'origine d'une gerbe d'électrons, produite par un multiplicateur d'électrons (galettes de microcanaux). Cette gerbe irradie le détecteur ADLD (l'acronyme de « Advanced Delay Line Detector »). Sachant que ce détecteur a un grand pouvoir séparateur spatio-temporel, le détecteur nous donne les informations sur la position de chaque ion à la surface de l'échantillon par projection inverse. Donc, on peut reconstruire l'image en 3D avec une bonne résolution spatiale.

Successivement, l'échantillon est évaporé couche atomique par couche atomique. La région analysée est reconstruite et visualisée sous la forme d'un volume (tridimensionnel) typiquement de $15 \times 15 \times 100 \text{ nm}^3$.

Le grandissement de la SAT est égal à : $G = \frac{d}{(m+1)R}$ avec $R = \frac{V}{E\beta}$ (de la même manière que le microscope ionique).

Le rapport masse sur charge ($\frac{M}{n}$) des éléments évaporés est calculé à l'aide de la mesure du temps de vol (t_V) des espèces chimiques, depuis l'échantillon jusqu'à un détecteur.

Le rapport $\frac{M}{n}$ de l'ion s'exprime à partir de la conservation de l'énergie : l'énergie cinétique de l'ion détecté est égale à un multiple ne du potentiel appliqué sur la pointe.

$$\frac{1}{2}Mv^2 = ne \times (V_0 + V_p) \quad \text{II.5}$$

Où M est la masse de l'atome évaporé ;

v la vitesse de l'atome ;

n le nombre de charges de l'atome évaporé ;

e la charge élémentaire ;

V le potentiel appliqué à la pointe ;

Sachant que L est la distance entre la pointe et le détecteur avec $v = \frac{L}{t_V}$ et que

$V = V_0 + V_p$, on obtient :

$$\frac{M}{n} = 2e(V_0 + V_p) \left(\frac{t_V}{L} \right)^2 \quad \text{II.6}$$

La valeur du rapport masse sur état de charge ($\frac{M}{n}$) permet d'identifier l'ion détecté.

Les N ions détectés et identifiés contribuent à la construction d'un spectre de masse.

II.3.3 La sonde atomique assistée par un laser femtoseconde

Afin d'améliorer la résolution en masse en réduisant les déficits en énergie et d'ouvrir la sonde atomique aux matériaux pas ou peu conducteur, Kellogg et Tsong (10), puis Tsong et al. (11) ont proposé le remplacement des impulsions électriques HT par des impulsions laser nano ou subnanoseconde. Le Groupe de Physique des Matériaux à Rouen a développé la nouvelle génération de sonde atomique assistée par un laser pulsé avec des impulsions ultracourtes (femtosecondes au lieu de nanosecondes), permettant entre autres l'analyse des matériaux semiconducteurs (12).

Des sondes atomiques à laser pulsé ont été conçues notamment à l'Université d'Oxford (Royaume-Uni).

Les limitations intrinsèques à la sonde atomique semblent dues principalement à la durée de l'impulsion laser HF. La solution idéale de ce problème est de réduire la durée de cette impulsion de plusieurs ordres de grandeur pour réduire les déficits en énergie et les incertitudes sur l'instant de départ de l'ion. Au cours des années 90, Tsong et al.(13) avait émis l'idée que les impulsions de champs ultracourtes pourraient être créées en utilisant le champ électrique intrinsèque à l'onde électromagnétique d'impulsions laser subpicoseconde en sonde atomique.

Le faisceau laser est une onde électromagnétique, dont le champ électrique intrinsèque est assez intense pour provoquer l'ionisation d'atomes uniques. Dans le cas d'impulsions laser femtosecondes, un champ de 10^9 Vm^{-1} peut facilement être généré sans pour autant focaliser fortement le faisceau. Il agit sur la surface de l'échantillon pour provoquer l'évaporation par effet de champ.

Le système laser qu'utilise le GPM est un laser Ytterbium amplifié, dont les impulsions sont plus larges, 350 fs , avec une longueur d'onde qui est comprise entre 300 et 1030 nm. Le principe général de la sonde atomique tomographique est représenté dans la Figure 9. Le laser est situé à côté de la sonde atomique sur une table prévue spécifiquement pour limiter les vibrations. Son faisceau est redirigé vers un hublot inséré dans l'enceinte à ultravide à l'aide de miroirs traités spécifiquement pour la longueur d'onde employée. Le hublot, de l'ordre de quelques millimètres, transmet plus de 90 % de la lumière entre 300 et 1030 nm.

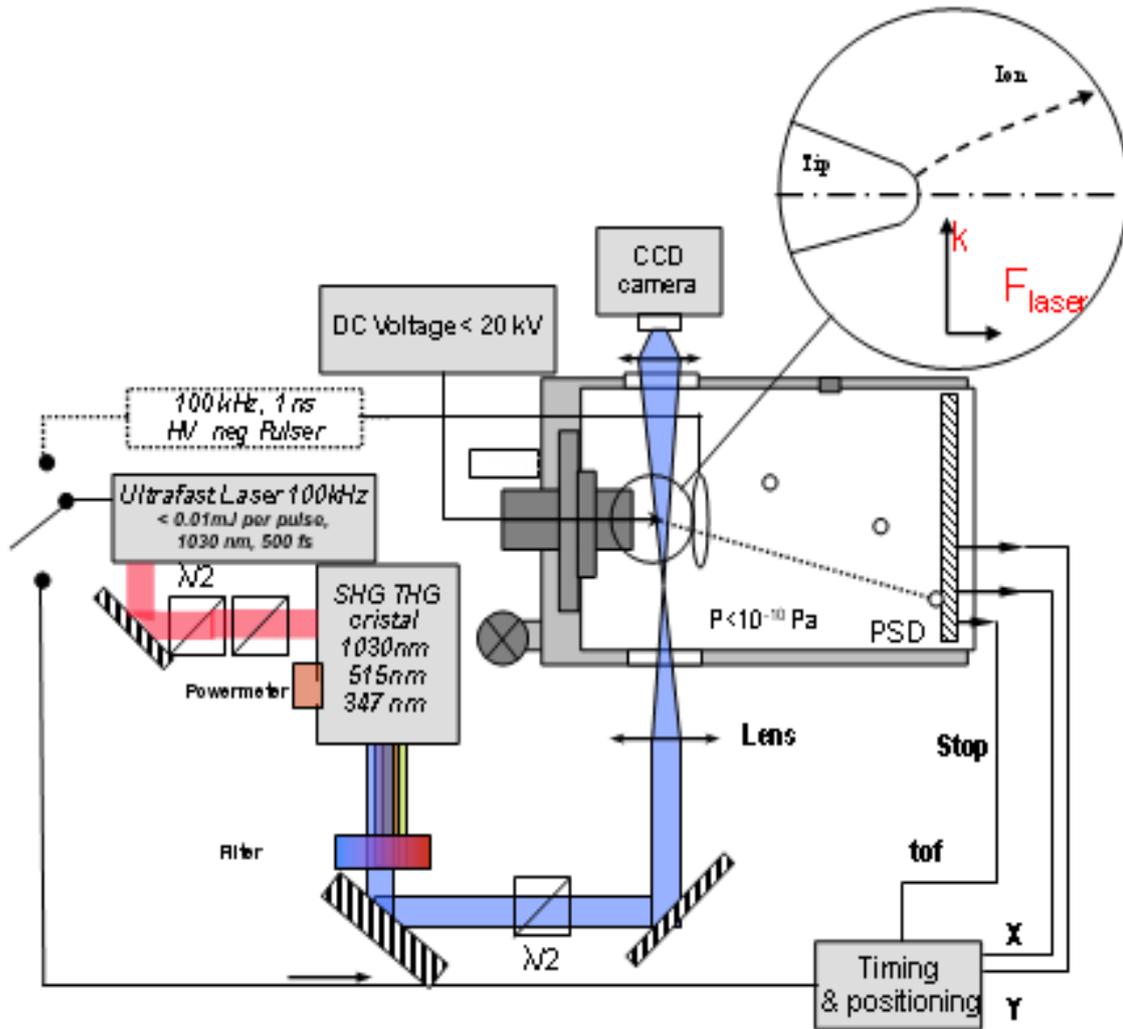


Figure 9: Principe général de la sonde atomique tomographique assisté par un laser femtoseconde (14).

La dernière génération de sonde laser utilisée par notre laboratoire est la « LaWaTAP » (laser assisted wide angle tomographic atom probe). Cette sonde utilise des impulsions ultra-rapides permettant ainsi de limiter considérablement l'augmentation de température de l'échantillon. Le grand avantage de la LaWaTAP est que le volume analysé est nettement supérieur à celui analysé dans une sonde atomique laser classique. Il est de l'ordre $70 \times 70 \times 200 \text{ nm}^3$. Dans le cadre de cette thèse, les analyses de sonde atomique ont été majoritairement faites sur la LaWaTAP, ce qui nous a permis une meilleure statistique sur les objets identifiés. Le système laser a une longueur d'onde qui varie entre 300 et 1050 nm. Pour analyser les siliciures de nickel et le silicium implanté bore, nous avons choisi une longueur d'onde de 525 nm car la résolution massique d'un spectre obtenu à $\lambda = 525 \text{ nm}$

$\left(\frac{M}{\Delta M}\right)_{50\%} = 500$) est supérieure à celle d'un spectre obtenu à $\lambda = 1050$ nm ($\left(\frac{M}{\Delta M}\right)_{50\%} = 180$), comme nous pouvons voir sur les spectres de masses représentés dans la Figure 10.

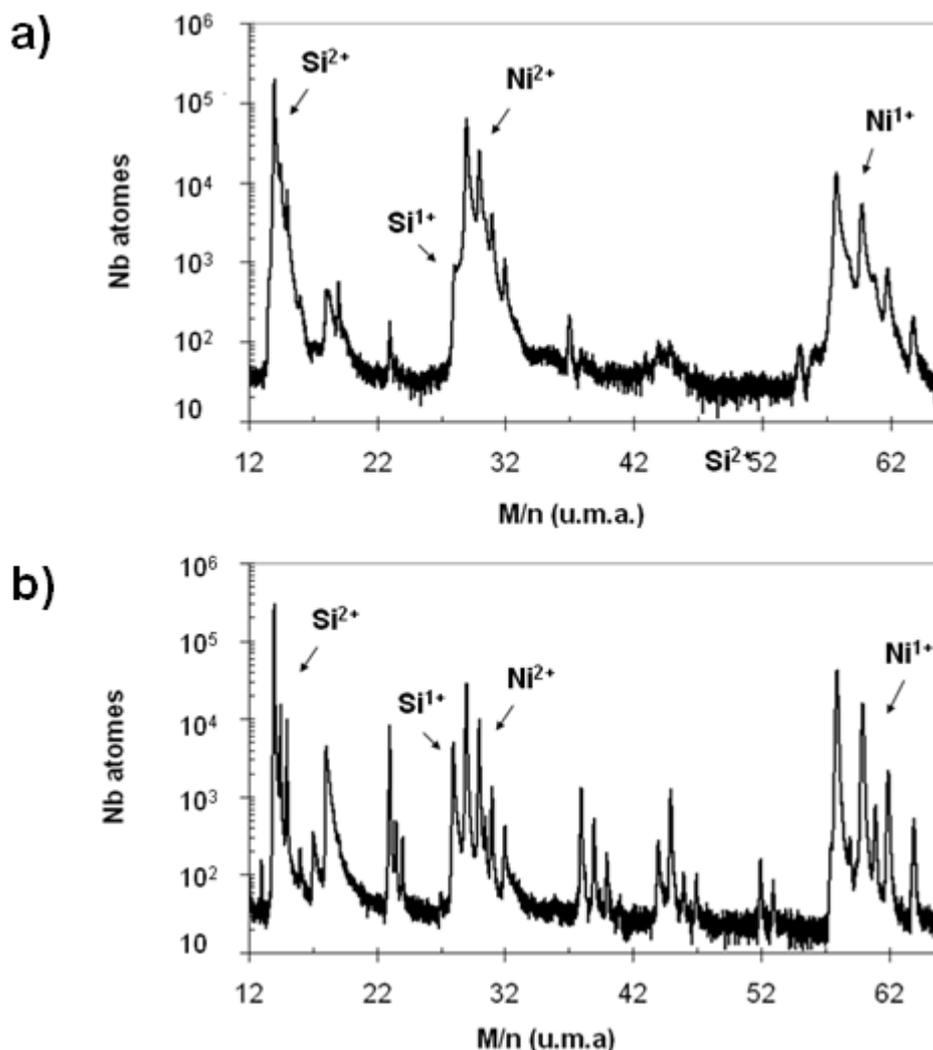


Figure 10 : Spectres de masse (en échelle logarithmique) obtenus pour les siliciures de nickel en sonde atomique laser à grand angle avec λ : a) de 1050 nm (rouge) et b) de 525 nm (vert).

La Figure 10 donne un exemple de spectres de masse pour chaque $\lambda = 525$ nm et pour $\lambda = 1030$ nm. Dans les deux spectres on observe que le silicium et le nickel sont détectés sous une forme doublement chargée. On note sur ces spectres la présence des isotopes de silicium ($M = 28, 29$ et 30) et ceux de nickel ($M = 58, 60, 61, 62$ et 64). La présence de plusieurs éléments avec des masses proches peut induire un recouvrement isotopique. Ceci apparaît lorsque deux ions de nature différente présentent le même rapport M/n sur le spectre de masse. Pour les siliciures de nickel il y a un risque que les isotopes du silicium (29 et 30

U.M.A) chargés une fois se superposent sur le spectre de masse aux isotopes nickel (58 et 60 U.M.A) chargés deux fois. Pour obtenir de bons rapports isotopiques, il suffit de soustraire le silicium ($^{29}\text{Si}^{1+}$ et $^{30}\text{Si}^{1+}$) du nickel ($^{58}\text{Ni}^{2+}$ et $^{60}\text{Ni}^{2+}$). Ainsi nous obtenons l'abondance calculée très proche de celle naturelle, comme on peut le voir dans le Tableau 1.

Elément	Abondance isotopique naturelle (%)	Abondance isotopique calculée (%)
$^{28}\text{Si}^{2+}$	92,23	$91,3 \pm 0,016$
$^{29}\text{Si}^{2+}$	4,67	$4,77 \pm 0,013$
$^{30}\text{Si}^{2+}$	3,1	$3,8 \pm 0,009$
$^{58}\text{Ni}^{2+}$	68,07	$67,2 \pm 0,022$
$^{60}\text{Ni}^{2+}$	26,22	$25,6 \pm 0,02$
$^{61}\text{Ni}^{2+}$	1,14	$2 \pm 0,006$
$^{62}\text{Ni}^{2+}$	3,63	$3 \pm 0,008$
$^{64}\text{Ni}^{2+}$	0,92	$1,9 \pm 0,0066$

Tableau 1 : Pourcentage d'abondance naturelle et calculée du nickel et du silicium dans les siliciures de nickel.

II.4 Microscopie électronique en transmission (MET)

II.4.1 Principe

Une image réalisée en microscopie électronique en transmission résulte de l'interaction d'un faisceau électronique de haute énergie (supérieure à 100 kV) avec un objet mince, transparent aux électrons. Les informations obtenues peuvent être d'ordre morphologique (topographie de l'objet) ou d'ordre structural (visualisation des défauts cristallins). Les informations obtenues en MET découlent de l'interaction des électrons avec le matériau étudié.

On distingue deux types d'interaction :

- les *interactions élastiques*, qui ont lieu sans perte d'énergie des électrons incidents.
- les *interactions inélastiques*, qui mettent en jeu un transfert d'énergie du rayonnement électronique incident vers le matériau.

Les électrons issus des interactions élastiques sont utilisés pour les observations en mode dit conventionnel ou classique. Ils permettent d'obtenir des clichés des contrastes de diffraction qui proviennent de changement d'orientation du cristal ou de changements de

structure du cristal. Les images ainsi obtenues permettent de mettre en évidence et de caractériser des phases ayant différentes structures cristallographiques.

Les interactions inélastiques des électrons incidents avec le matériau produisent différents rayonnements : électrons transmis inélastiques, rayons X, électrons rétrodiffusés, électrons Auger, cathodoluminescence. Notons qu'une partie des électrons incidents est absorbée, ce qui induit un courant d'échantillon. L'utilisation de deux des rayonnements produits par les interactions inélastiques a permis de développer des techniques analytiques :

- la spectroscopie de perte d'énergie des électrons transmis (EELS) et la cartographie des images filtrées en énergie, qui reposent sur l'étude des électrons inélastiques.
- la microanalyse X (EDX), qui repose sur l'étude du rayonnement X produit par la désexcitation des électrons des atomes de l'échantillon.

II.4.2 Préparation des échantillons

Deux modes d'observation peuvent être utilisées en fonction de l'étude réalisée :

- *la vue plane* : ce procédé est plus simple et consiste à amincir une plaquette de silicium par la face arrière à la surface. Le but est d'observer l'échantillon par le « haut », c'est-à-dire perpendiculairement au plan de la surface. La lame a été préparée par polissage mécanique suivie d'un amincissement ionique (PIPS). Dans notre cas, ce type d'échantillon est utilisé pour effectuer des mesures statistiques sur la taille et la densité de défauts.
- *la vue sur la tranche* (« cross-section ») : ce procédé consiste initialement à coller l'une sur l'autre les deux faces (001) de deux plaquettes de silicium, le but étant d'observer l'échantillon par la tranche, c'est-à-dire parallèlement au plan de la surface. De la même manière que la vue plane, la lame en vue transversale a été préparée par polissage mécanique et finalement par un amincissement ionique (PIPS). Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé ce type d'échantillon pour mesurer la position en profondeur de la bande de défauts ainsi que la position en profondeur des siliciures formés par diffusion réactive entre le nickel et le silicium.

II.4.3 Les appareillages et conditions d'analyse

Les observations MET conventionnelles ont été réalisées sur le JEOL 2000 FX du GPM de Rouen. Une partie de nos analyses de METHR ont été effectuées au LAAS à Toulouse dans le cadre d'une collaboration avec F. Cristiano et P-F. Fazzini. Le MET sur place est un microscope JEOL 2010HC fonctionnant sous une tension accélératrice de 200 kV. Une autre partie des analyses METHR ont été réalisées dans le laboratoire CP2M à Marseille (JEOL 2010F, 200kV) ainsi que dans le laboratoire MATEIS-INSA de Lyon.

Pour étudier les défauts cristallins, nous avons utilisé souvent le mode image à un faisceau dans des conditions dites « à deux ondes ». Dans ce mode d'imagerie, on oriente l'échantillon de façon à ce qu'une seule famille de plans cristallographiques satisfasse la loi de Bragg et dont seuls le faisceau transmis et le faisceau diffracté correspondant « traversent » l'échantillon. Plusieurs configurations peuvent être utilisées pour visualiser la présence des défauts: « champ clair à deux ondes » et « champ sombre à deux ondes ». Pourtant, ces méthodes sont inadaptées pour mesurer la taille des défauts car elles ne permettent pas de visualiser le cœur des défauts cristallins, mais seulement le champ de déformation qu'ils génèrent. Une étude statistique de la distribution en taille nécessite de visualiser les détails fins, proche du cœur des défauts. Pour cela, nous avons utilisé la technique du faisceau faible (WBDF- weak beam dark field). Cette méthode consiste en s'éloigner de la position de Bragg exacte et amener en position de diffraction les portions de plans les plus distordus du cristal, donc proche du cœur des défauts. L'image devient alors d'autant plus fine que l'écart s à la position de Bragg est important. Ainsi, on visualise les défauts avec une plus grande précision.

Pour étudier les siliciures de nickel, nous avons travaillé principalement en microscopie conventionnelle. La sélection du faisceau transmis permet de réaliser une image en champ clair. Dans ce cas, le contraste observé est dû à l'exclusion des réflexions de Bragg lors de la formation de l'image. Ce type d'image donne une vue contrastée de l'ensemble de la zone observée. La sélection d'un faisceau diffracté permet de réaliser une image dite de champ sombre. Dans une telle image, seules sont illuminées les régions qui diffractent dans la direction du faisceau sélectionné.

II.4.4 Analyse dispersive des rayons X (EDX)

La microscopie électronique en transmission est associée en général à la spectrométrie de dispersion d'énergie des rayons X (Energy Dispersive X-ray Spectrometry ou EDX) qui donne des informations sur la composition chimique de l'objet observé. L'interaction inélastique entre les électrons primaires et les électrons liés aux atomes produit des rayons X. L'analyse des raies caractéristiques à chaque élément permet de déterminer la composition chimique du matériau et constitue la spectrométrie de dispersion des rayons X.

Le volume analysé augmente avec le diamètre initial de la sonde d_s , l'énergie des électrons incidents E_0 et la nature des éléments. L'analyse EDX dans un microscope électronique en transmission (MET) permet une détermination relativement plus précise de la composition chimique d'un élément que celle associée à un MEB, car la taille de la sonde est plus faible et l'énergie des électrons est plus faible.

Nous avons utilisé cette technique (EDX) pour déterminer la composition chimique des défauts observés dans le silicium monocristallin, après implantation ionique en bore et recuit thermique à 600°C/1h.

II.4.5 Spectroscopie de pertes d'énergie (EELS)

A part le spectromètre de dispersion d'énergie des rayons X (DRX), le MET est équipé notamment avec un spectromètre de perte d'énergie (en anglais Electron Energy Loss Spectroscopy- EELS). Dans le cas de la spectrométrie EELS, les électrons inélastiques peuvent aussi être utilisés pour créer des images filtrées en énergie et pour tracer des spectres de perte d'énergie.

Dans le cadre de mon travail de thèse, nous avons utilisé la spectrométrie EELS dans le but de déterminer la composition chimique des défauts observés dans le silicium monocristallin après implantation ionique en bore et recuit thermique à 600°C/1h.

II.5 Diffraction de Rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X (DRX) est une technique de caractérisation rapide et non destructive, qui est utilisée fréquemment en science des matériaux pour l'identification de phases. Deux modes ont été utilisés : DRX *in situ* et DRX *ex situ*. Le DRX *in situ* a été utilisé pour déterminer les températures idéales pour les recuits des échantillons standards.

Les informations obtenues ont été complétées par des mesures *ex situ* avec une source de Cu.

II.5.1 Principes de base

La méthode généralement utilisée pour la caractérisation par DRX est la prise de mesure θ - 2θ , illustrée dans la Figure 11. Celle-ci consiste à recueillir au moyen d'un détecteur mobile le faisceau diffracté par un échantillon irradié à l'aide d'un faisceau de rayons X, celui-ci étant localisé à un angle θ par rapport à la surface de l'échantillon. Les données recueillies sont présentées selon un diagramme, mettant en relation l'intensité des rayons X mesurée en fonction de l'angle 2θ entre la source et le détecteur.

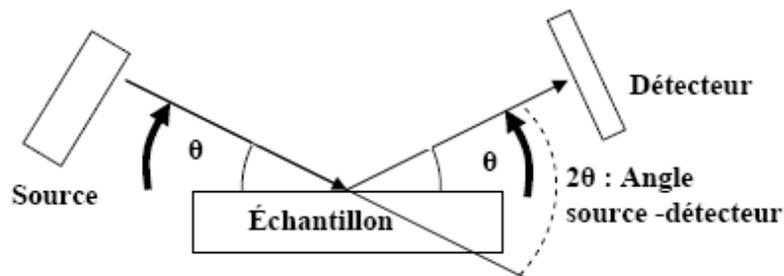


Figure 11 : Schéma de la configuration de l'appareil de DRX pour les mesures θ - 2θ (15).

Dans ces conditions de mesures, un signal intense peut être observé à un angle particulier, nommé angle de Bragg (θ_{hkl}), si un ou plusieurs cristaux possédant une famille de plans atomiques d'indice de Miller hkl sont parallèles à la surface de l'échantillon. Si l'on définit d_{hkl} la distance entre ces plans, tel que schématisé à la Figure 12, alors les interférences sont constructives si :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta_{hkl}) \quad \text{II.7}$$

Cette équation est bien connue sous le nom de *loi de Bragg*. Dans cette équation n est un nombre entier appelé «ordre de diffraction», θ est l'angle dit de Bragg (défini plus haut) et λ est la longueur d'onde des rayons X. La valeur de la longueur d'onde λ est définie par la source qui produit les rayons X, généralement une source de cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 0,15403$ nm).

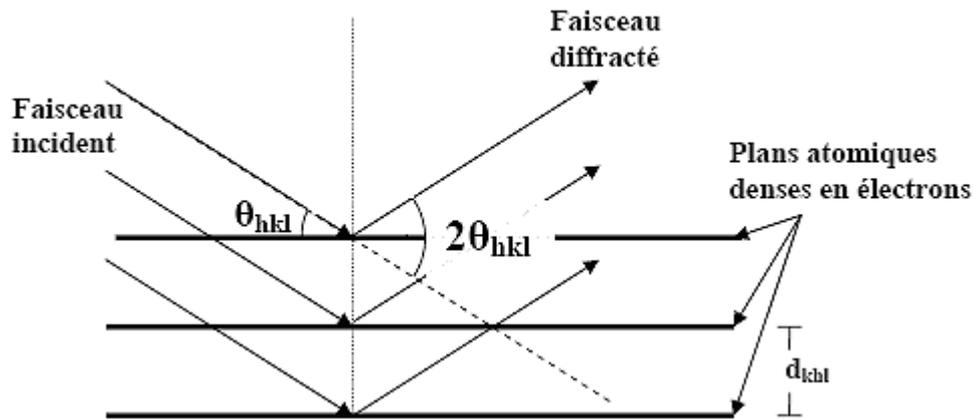


Figure 12 : Illustration de la diffraction d'une onde sur une série de plans d'atomes parallèles (15).

II.5.2 Méthode d'analyse et identification des phases

L'analyse des diagrammes DRX nécessite la connaissance préalable de la structure cristalline des phases observées. On peut ainsi calculer les différentes distances interplanaires d_{hkl} de chaque famille de plan et prédire à l'aide de la loi de Bragg où les pics de diffraction devraient être observés sur le diagramme DRX.

L'analyse des diagrammes est effectuée en utilisant les fiches JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Studies) (16) de l'ICCD. Ces fiches listent les positions des pics associés aux différents plans des composés dont la structure est connue, pics observés lors de mesures DRX. La comparaison des pics observés dans les diagrammes DRX, obtenus avec les positions des pics de diffraction répertoriés dans ces fiches, permet d'identifier les phases présentes dans notre matériau.

Il est important de mentionner que la DRX est une technique qui permet de confirmer la présence d'une phase, mais qui ne permet pas de conclure sur l'absence d'une phase dans l'échantillon observé. La géométrie, la disposition des grains dans l'échantillon ou leur positionnement par rapport au détecteur peut faire en sorte que les conditions satisfaisant la loi de Bragg ne soient pas remplies lors de la mesure ou que l'intensité diffractée soit trop faible pour être distinguée du bruit.

II.5.3 Détermination de la taille des grains

Un autre aspect intéressant est qu'à partir des spectres DRX on peut estimer la taille de grain, à condition qu'elle soit suffisamment petite (typiquement inférieure à ~ 100 nm). Sherrer et al. (17) ont montré que plus la taille du grain (d) est petite plus la largeur à mi-hauteur (en anglais full width at half maximum-FWHM) du pic de diffraction est grande, selon la formule qui porte son nom :

$$FWHM = \frac{K\lambda}{d \cos \theta} \quad \text{II.8}$$

Où λ est la longueur d'onde des rayons incidents, d la taille du grain, θ l'angle formé entre le rayon incident et le rayon diffracté et K est une constante voisine de l'unité pour des cristaux cubiques.

La largeur des pics de diffraction mesurée expérimentalement n'a pas pour seule origine l'effet de taille de grains. Elle dépend également de paramètres instrumentaux. Plus précisément, il faut tenir compte de la largeur spectrale du rayonnement incident et des caractéristiques optiques du diffractomètre. Ces deux composantes définissent la fonction de résolution instrumentale, qui n'est, en général, pas constante quand l'angle de diffraction varie. Il y a également d'autres facteurs, comme les microdéformations, qui peuvent perturber la mesure de la largeur à mi-hauteur (FWHM).

II.5.4 Dispositif de diffraction

L'appareil sur lequel les spectres de diffraction ont été réalisés est un diffractomètre commercial « *Philips X'pert MPD* » que le laboratoire IM2NP possède. Les rayonnements X sont produits à l'aide d'un tube à source en cuivre. Le tube à rayons X se compose d'un corps en cuivre, refroidi par circulation d'eau et d'un filament en tungstène alimenté par un courant de chauffage.

Le diffractomètre possède deux détecteurs optiques : l'un servant à la géométrie classique Bragg-Brentano (ou θ - 2θ), l'autre servant à la géométrie des couches minces (XCélérator) optimisé pour la caractérisation des films très minces. Le diffractomètre est aussi équipé de trois supports porte-échantillon.

- le « spinner », permet d'observer des poudres ou des plaquettes de silicium à la température ambiante. Au cours de l'analyse, le spinner peut réaliser une rotation qui permet d'homogénéiser la diffraction. C'est ce qu'on appelle DRX *ex situ*.

- une chambre en température « TTK 450 » : cette chambre se substitue au spinner devant le faisceau et permet d'effectuer une analyse des échantillons, lors des traitements thermiques jusqu'à 450°C sous vide 10^{-6} mbar. C'est ce qu'on appelle DRX *in situ*.
- une chambre en température « TTK 1200 » : cette chambre permet de réaliser des analyses de diffraction lors des traitements thermiques jusqu'à 1200°C sous vide de 10^{-6} mbar. C'est ce qu'on appelle de même DRX *in situ*.

Nous avons utilisé principalement la géométrie Bragg-Brentano pour suivre la formation des siliciures en fonction du temps, à une température donnée ou par paliers de température. C'est donc avec cette géométrie, couplée à la chambre « TTK 450 » sous un vide de l'ordre de 10^{-6} mbar, que des recuits ont été effectués. La vitesse de montée en température est au maximum de 35°C/min. Une fois la température voulue atteinte, le diffractomètre exerce des balayages successifs de l'échantillon. Nous avons donc un suivi en temps réel l'évolution des pics de diffraction. L'intensité intégrée en 2θ étant représentative de la quantité de grains, d'une orientation donnée, qui diffractent. Dans ce cas, il faut préciser que si la mosaïcité (la texture) évolue, à quantité de matière constante, l'intensité intégrée évolue elle aussi. Ces expériences permettent donc de faire une analyse quantitative de la formation des phases et de leurs cinétiques. La chambre « TTK 1200 » a été utilisée pour étudier la cristallisation du silicium amorphe déposé sur une plaque de silicium (100) par pulvérisation cathodique.

II.6 Spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS)

La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) est une technique d'analyse basée sur l'interaction ion-matière. Cette technique permet la détermination du profil de concentration en éléments présents dans un matériau et dans une large gamme allant de 10^{15} à 10^{21} at/cm³. Il s'agit d'une technique destructive qui ne nécessite pas de préparation préalable des échantillons. Nous avons utilisé cette technique pour déterminer les variations des profils de concentration en bore, à température ambiante (TA) et après traitement thermique.

II.6.1 Principe

Ce procédé d'analyse consiste à bombarder la surface de l'échantillon avec un faisceau d'ions primaires, afin de pulvériser une partie de la matière et en accélérer les atomes ionisés

(appelés *ions secondaires*) vers un spectromètre de masse. Ce dernier permettra ainsi de mesurer la composition élémentaire ou isotopique (18). Pour l'analyse d'échantillons semi-conducteurs, on utilise deux types d'*ions primaires* : O_2^+ et Cs^+ . Pour le bore dans une matrice de silicium, l'utilisation d'une source d'oxygène est recommandée.

Lors du bombardement, les ions primaires provoquent des collisions sur et sous la surface de l'échantillon, ce qui conduit à l'émission de diverses espèces : atomes et molécules neutres, ions mono et polyatomiques, ainsi que des photons et électrons. Les ions secondaires émis constituent l'information recherchée. Une partie provient des ions incidents, et l'autre de l'échantillon. La Figure 13 montre le principe de l'érosion et de l'émission des ions secondaires. Les *ions secondaires* extraits présentent une forte dispersion en énergie. En conséquence, une plage d'énergie est sélectionnée afin de diminuer les interférences entre les différentes espèces d'ions.

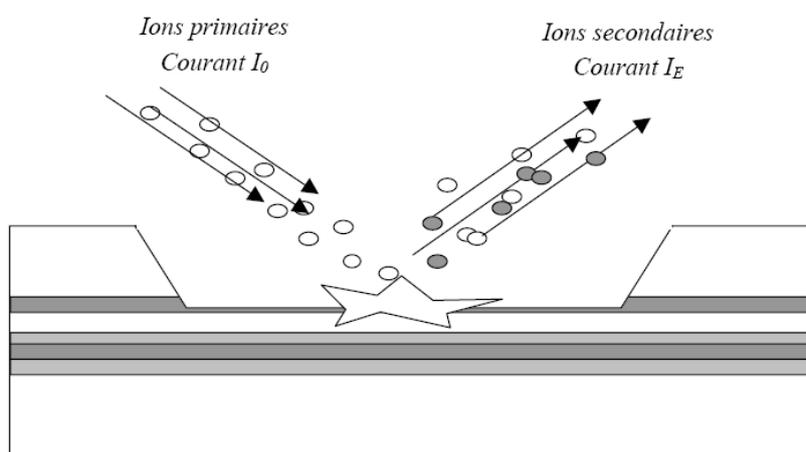


Figure 13 : Schéma de principe de l'analyse par SIMS (19).

Les principaux inconvénients de cette technique sont :

- l'aspect destructif : l'échantillon soumis à un bombardement ionique énergétique (ce qu'on appelle le mixage collisionnel), plus ou moins focalisé sur la surface, est physiquement et chimiquement transformé. De la matière est alors arrachée et des modifications structurales peuvent conduire à un matériau partiellement amorphe, du moins en surface, alors qu'il était initialement bien structuré et cristallisé ;
- la nécessité de connaître le rendement de pulvérisation des matériaux : celui-ci est défini par la quantité de particules émises sous l'impact d'un ion incident et il dépend de nombreux paramètres (nature et énergie des ions incidents, angle d'incidence). Afin de rendre l'information issue du SIMS la plus quantitative possible, il est nécessaire de connaître le rendement de pulvérisation des matériaux.

Cependant, le grand avantage de cette technique d'analyse est que tous les éléments partant de l'hydrogène jusqu'aux atomes les plus lourds du tableau périodique sont détectables. Notamment, la concentration minimale détectable par cette technique peut être de l'ordre de 10^{16} - 10^{17} at/cm³.

L'appareil utilisé dans ce travail est un analyseur à secteur magnétique (IMS-7f), fabriqué par CAMECA et situé sur la plateforme « caractérisation » du centre intégré de microélectronique PACA (CIMPACA). Nous avons utilisé lors nos mesures SIMS un faisceau incident d'O₂⁺ à 3keV et un angle d'impact de 45°. Ces conditions ne sont pas optimales, mais elles permettent d'obtenir rapidement un profil avec une incertitude sur la distribution en profondeur de l'ordre de 1,5 - 2nm. Les meilleures conditions d'utilisation du SIMS pour la caractérisation de jonction ultramince sont sources de nombreux débats parmi les spécialistes. Il est cependant admis que les conditions d'analyse idéales correspondent à une incidence normale du faisceau primaire à très faible énergie (300 eV). Nous notons que l'appareil SIMS Cameca IMS 7F que nous avons utilisé pour nos études, peut descendre au maximum 500 eV et qu'à cette énergie le temps d'analyse est trop long.

II.6.2 Etalonnage en profondeur et en concentration

Lors des mesures SIMS, on obtient un spectre de l'intensité du signal (nombre de coups par seconde) en fonction du temps. Afin d'obtenir un profil de concentration en fonction de la profondeur d'analyse, il faut calibrer le profil SIMS en concentration et en profondeur.

Considérons le cas idéal où l'on se trouve en régime permanent, sachant que le matériau est homogène et que la vitesse d'érosion est constante. Une fois l'analyse terminée, on mesure à l'aide d'un profilomètre la profondeur du cratère érodé z_0 , et on obtient la vitesse d'érosion en divisant par le temps t_0 correspondant. Pour passer de l'échelle de temps à l'échelle de profondeur, nous appliquons la transformation linéaire donnée par l'équation :

$$z(t) = \frac{z_0}{t_0} t \quad \text{II.9}$$

Pour passer à l'échelle de concentration, on utilise un facteur de conversion. On définit le facteur de sensibilité relative de l'élément E (RSF_E) par rapport à l'élément de référence R à l'aide de la relation suivante :

$$\frac{I_R}{C_R} = RSF_E \times \frac{I_E}{C_E} \quad \text{II.10}$$

Où I_E et I_R indique respectivement les intensités des ions secondaires de l'élément examiné et celle de l'élément de référence. C_E et C_R sont leurs concentrations respectives. Lorsque l'élément examiné est présent en traces, on peut supposer constante la concentration de l'élément de la matrice et on définit le facteur de sensibilité relative RSF (relative sensitive factor) de l'élément dans la matrice comme :

$$RSF = C_M \times RSF_E \quad \text{II.11}$$

Où C_M indique la concentration atomique de l'élément de la matrice. Les valeurs du RSF pour différents éléments sont mesurées à partir d'un échantillon standard dont le profil de concentration de l'élément examiné est connu. Une fois le RSF connu, on passe à l'échelle des concentrations par la transformation suivante :

$$C_E = RSF \times \frac{I_E}{I_M} \quad \text{II.12}$$

Où C_E est la concentrations de l'élément, RSF le facteur de sensibilité de l'élément dans la matrice et I_E et I_M sont les intensités des ions secondaires de l'élément examiné et celle de la matrice.

II.7 Microscopie électronique à balayage (MEB) et Sonde ionique focalisée (FIB)

II.7.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour « Scanning Electron Microscopy » en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des *interactions électrons-matière*, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

La Figure 14 montre le schéma de principe d'un microscope électronique à balayage. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon peut générer plusieurs type d'électrons : rétrodiffusés, secondaires, Auger, transmis, cathodoluminescence et rayons X. Lors d'un choc entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome, provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier. On appelle électron secondaire cet électron éjecté. Ces électrons possèdent généralement une faible énergie (environ 50 eV). Chaque électron primaire peut créer un ou plusieurs électrons secondaires. De par cette faible énergie, les électrons secondaires sont émis depuis les

couches superficielles proches de la surface. Les électrons recueillis par les détecteurs sont souvent émis à une profondeur inférieure à 10 nanomètres.

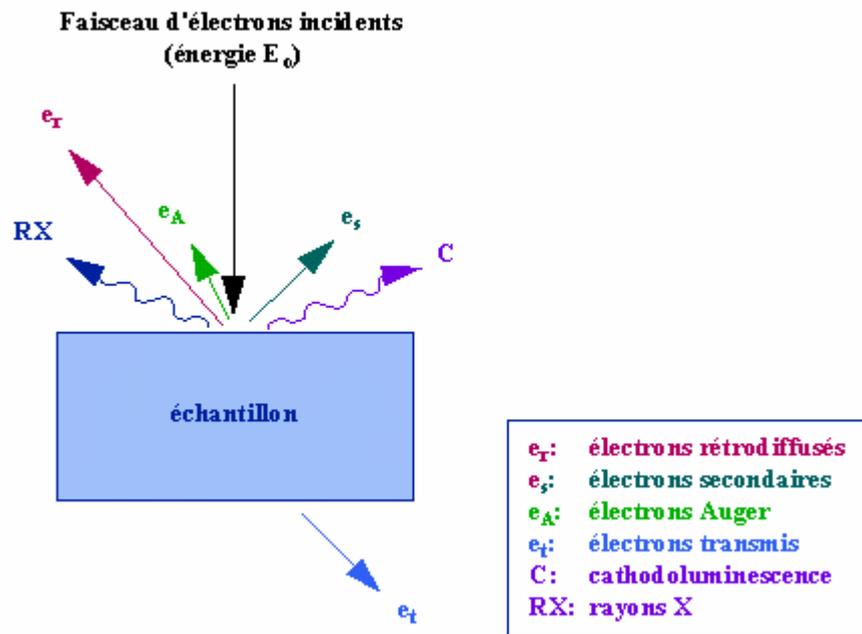


Figure 14: Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon (20).

L'utilisation d'un MEB nous a permis d'observer la surface d'échantillons de silicium polycristallin, préalablement traitée en acide fluorhydrique pour mettre en évidence les grains.

II.7.2 Sonde ionique focalisée (FIB)

La Sonde ionique focalisée (« Focused ion beam » - FIB en anglais) est un instrument scientifique qui ressemble au microscope électronique à balayage (MEB). Mais là où le MEB utilise un faisceau d'électrons focalisés pour faire l'image d'un échantillon, le FIB utilise un faisceau d'ions focalisés, généralement du gallium.

II.7.2.1 Principe

Dans une source à métal liquide, le gallium est placé en contact avec une pointe de tungstène et chauffé. Le gallium mouille le tungstène et un champ électrique intense,

supérieur à 10^8 volts par centimètre, provoque une ionisation et une émission par effet de champ des atomes de gallium. Les ions extraits de la source sont accélérés à une énergie de 30 keV et sont ensuite focalisés par des lentilles électrostatiques.

Contrairement au microscope électronique à balayage, le FIB est une technique destructive. Quand les ions de gallium sont projetés sur l'échantillon étudié, ils pulvérisent les atomes de la surface de cet échantillon. En même temps, les atomes de gallium sont implantés dans les premiers nanomètres de la surface de l'échantillon qui est ainsi amorphisée.

II.7.2.2 Préparation des échantillons pour SAT

Nous avons utilisé cette technique expérimentale afin d'usiner les échantillons sous forme de pointe, pour être ensuite analysés avec la sonde atomique tomographique. Avant d'être taillés, ces échantillons sont gravés par le procédé Bosch pour former des plots de silicium de taille cylindrique ($5\mu\text{m}$ de diamètres et $100\mu\text{m}$ de hauteur). L'image de ces plots obtenue par MEB est représentée dans la Figure 15.a.

La forme particulière de l'échantillon (une pointe de faible rayon de courbure (R) où R varie entre 20 et 50 nm), permet d'atteindre des valeurs de champ électrique très élevées. Cette forme de pointe est réalisée par un procédé d'amincissement annulaire : le faisceau d'ions Gallium (accéléré à 30 kV) balaye une région définie par un masque annulaire, dont le rayon intérieur est réduit étape par étape. Ce procédé est schématisé dans la Figure 15.b.

L'utilisation d'un FIB permet de visualiser directement la zone d'attaque afin de préserver la couche d'intérêt. Cette technique d'élaboration a été utilisée pour la fabrication des pointes à partir des plots de silicium implanté avec du bore et des plots de silicium sur lesquels se trouve un film mince de siliciure de nickel (d'épaisseur qui varie entre 30 et 200 nm).

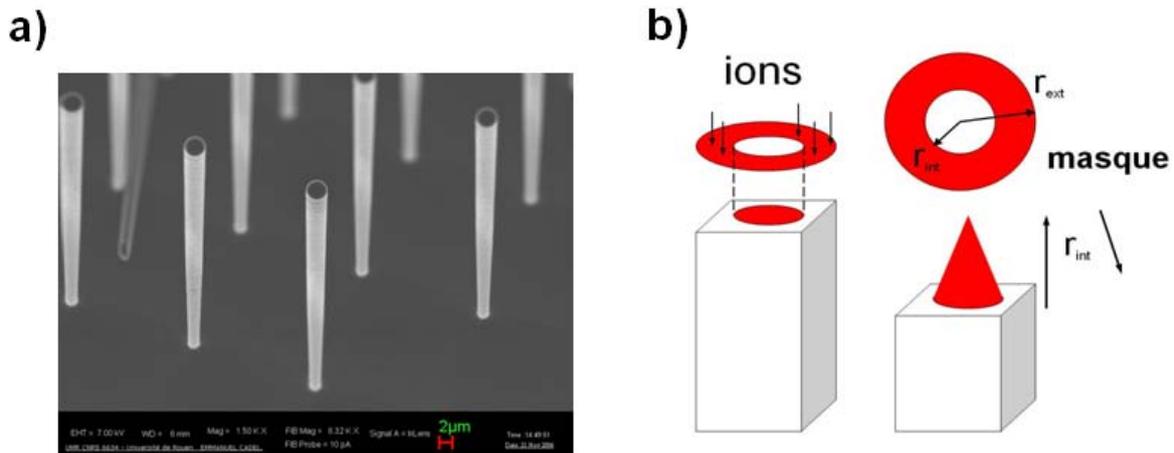


Figure 15: a) Image MEB des plots de silicium et b) schématisation du procédé d'amincissement annulaire.

Le micro-usinage d'un plot se fait en plusieurs étapes successives schématisées dans la Figure 16. La dernière étape de l'usinage est critique, la zone d'intérêt doit être conservée: seuls les cent premiers nanomètres sont analysables en sonde atomique.

Le protocole de fabrication des pointes de silicium, tout en protégeant la surface de l'échantillon, était inconnu au début de ma thèse. Ainsi, après plusieurs essais effectués durant ma première année de thèse, nous avons mis en place un protocole qui permet de protéger la surface de l'échantillon des ions de Ga^+ . Accélérés à 30keV, les ions de Gallium s'implantent et amorphisent les ~ 30 premiers nanomètres de la cible. Pour protéger la surface de l'échantillon, nous avons déposé une couche de Si amorphe (pour le silicium dopé B) ou une couche de Cr (pour les siliciures de Ni). Cette couche endommagée par les ions de Ga sera ensuite enlevée sous faisceau de Gallium de très faible énergie (2keV). Ainsi, la surface de l'échantillon est protégée durant la préparation des pointes, pour les études de SAT.

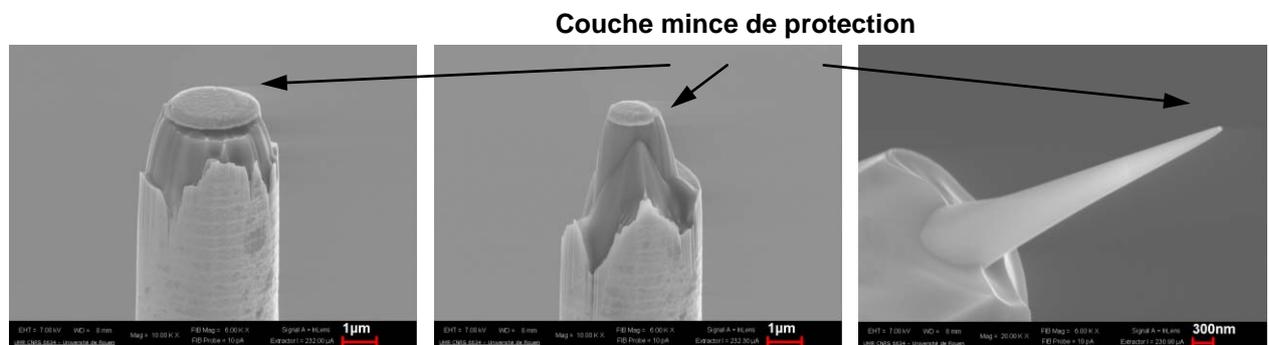


Figure 16: Etapes successives d'usinage d'un «plot» de silicium ($\varnothing 5\mu$). Le courant d'usinage varie de 500pA à 10pA, r_{int} de 1 à 0.15μ .

II.8 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté en détail les techniques expérimentales, utilisées durant mon travail de thèse. Nous nous sommes attardés sur la sonde atomique tomographique à grand angle assisté par un laser femtoseconde (LaWaTAP), car c'est elle qui nous permet d'analyser nos matériaux à l'échelle atomique. De même, nous avons présenté la préparation des échantillons pour la LaWaTAP et pour le MET, étape très importante qui peut modifier les caractéristiques du matériau. Par exemple, le faisceau de Ga^+ peut induire une implantation ionique du Ga dans le silicium, modifiant ainsi la redistribution des dopants présents dans le silicium.

Références

- 1 Y. M. Kim, G.Q. Lo, D.L. Kwong, H.H. Tseng et R. Han (1989). *Appl Phys. Lett.* 55, 27.
- 2 X. Hebras (2003). "*Contribution à l'étude de la diffusion, de l'agglomération et de l'activation du bore dans le silicium : application à la réalisation des jonctions ultraminces p+/n*" thèse de doctorat, Université Paul Sabatier.
- 3 www.mtb-solutions.fr
- 4 E. W. Muller, J. A. Panitz, S.B. McLane, (1968). *Rev. Sci. Instr.* 39, 83.
- 5 B. Gault, F. Vurpillot, M. Gilbert, A. Vella, A. Menand, D. Blavette et B. Deconihout (2006). *Rev. Sci. Instrum.* 77, 043705.
- 6 D. Blavette et A. Menand (1996). *Techniques de l'Ingénieur, traité Métallurgie P1*, 900.
- 7 A. J. Melmed (1975). *Surface Science* 49, 645-648.
- 8 D. Blavette, A. Bostel, J. M. Sarrau, B. Deconihout et A. Menand (1993). *Nature* 363, 432.
- 9 A. Cerezo, T. J. Godfrey et G. D. W. Smith (1988). *Rev. Sci. Instrum.* 59, 862.
- 10 G. L. Kellogg et T. T. Tsong (1980). *J. Appl. Phys.* 51(2), 1184.
- 11 T. T. Tsong, S. B. McLane et T. Kinkus (1982). *Rev. Sci. Instr.* 53(9), 1442.
- 12 B. Deconihout, F. Vurpillot, B. Gault, G. Da costa, M. Bouet, A. Bostel, A. Hideur, G. Martel, M. Brunel et D. Blavette (2007). *Surf. Interface Anal.* 39(2-3), 278.
- 13 T. T. Tsong (1990). "*Atom probe field ion microscopy. Field emission, and surfaces and interfaces at atomic resolution*", Cambridge University Press.
- 14 B. Gault, F. Vurpillot, A. Bostel, A. Menand et B. Deconihout (2005). *Appl. Phys. Lett.* 86, 094101.
- 15 Martin Tremblay (2006). Thèse de doctorat - *Université de Montréal*, pg. 28.
- 16 PCPDFWIN (1998). *International Centre for Diffraction Data*, release.
- 17 P. Scherrer (1918). *Nachr. Gesell. Wiss. Göttingen*, pg. 190.
- 18 N. Baboux (2001). "*Analyse ultime par spectrométrie de masse des ions secondaires des matériaux de la microélectronique avancée : Contribution à l'interprétation des profils de bore dans le silicium*", Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- 19 Gérard Mancina (2001). "*Amélioration de la résolution en profondeur de l'analyse SIMS par deconvolution : algorithmes spécifiques et application aux couches dopées*

ultra-minces de la micro-électronique silicium" , Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

20 Claude Le Gressus (1996). *Techniques de l'ingénieur* P1, 865.

CHAPITRE III : Etude de la redistribution du B dans le Si monocristallin

L'implantation à forte dose conduit à une sursaturation d'atomes de bore et de silicium interstitiel dans le cristal. La diffusion de tels profils fait apparaître une partie immobile au niveau du pic d'implantation du bore. Cette partie immobile est caractérisée par la présence du bore inactif, piégé dans des amas de type bore-silicium interstitiel (en anglais BICs). Si la concentration en bore dépasse la limite de solubilité à la température considérée, à la formation des amas bore-silicium interstitiel (BICs) s'ajoute la précipitation du bore avec la formation possible de la phases SiB_3 , prévue par le diagramme de phase Si-B (1).

Pour valider ces hypothèses, nous avons décidé d'étudier plusieurs échantillons implantés à une dose telle que la concentration en bore y dépasse largement la solubilité limite, même au cours de recuits thermique à haute température. Pour réaliser ces études nous avons utilisé plusieurs techniques expérimentales telles que : la microscopie électronique en transmission (MET) conventionnelle ou à haute résolution (METHR), la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) et la sonde atomique tomographique à grand angle assistée par un laser femtoseconde (LaWaTAP). Cette dernière technique est cruciale car elle permet d'observer la distribution du bore, à l'échelle nanométrique et en trois dimensions.

Les conditions d'implantation du B^{11} , utilisées pour l'étude de la redistribution du bore dans le silicium monocristallin, sont les suivantes : énergie d'implantation de 10 keV et dose de 5×10^{15} at/cm². Selon les simulations SRIM, le pic d'implantation est situé à environ 25 nm de la surface et la concentration maximale du B au niveau du pic d'implantation est de $\sim 10^{21}$ at/cm³.

Pendant l'implant en bore, le substrat de silicium a été incliné de 7° pour diminuer le phénomène de canalisation, décrit dans le chapitre I.1.2. L'implantation ionique a été effectuée simultanément sur deux types d'échantillons : « pleine plaque » (sur une plaque de

silicium monocristallin de résistivité $0,01 \Omega \cdot \text{cm}$ ($\sim 10^{19} \text{ at/cm}^3$) pour les analyses en SIMS et METHR, et « plots de silicium » pour les analyses en LaWaTAP. Les plots de silicium ont été obtenus par un procédé bien particulier dit « Bosch » (2). Ce procédé est basé sur l'alternance d'une étape de passivation par le gaz C_4F_8 et d'une étape de gravure par le couple SF_6/O_2 . C'est une gravure profonde, ce qui permet d'obtenir des plots de silicium de $100 \mu\text{m}$ hauteur et de $5 \mu\text{m}$ diamètre.

Une couche de 200 nm d'épaisseur de silicium amorphe a été déposée par pulvérisation cathodique sur les plots, afin de protéger le bore implanté des dommages créés par le faisceau d'ions de 30 keV Ga^+ focalisés (FIB). La structure de l'échantillon « pleine plaque » (Figure 1.a), ainsi que celle des plots (Figure 1.b) sont représentées ci-dessous :

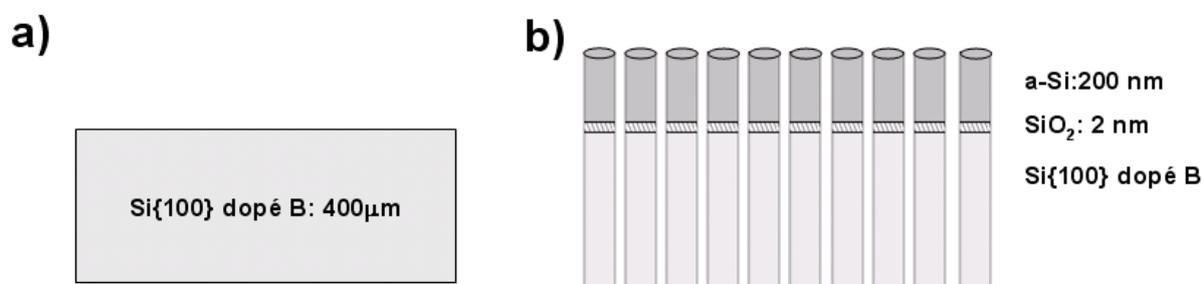


Figure 1: Schéma de la structure des échantillons (coupe transverse) pour a) la pleine plaque et b) les plots de silicium. Le substrat de Si de $400 \mu\text{m}$ hauteur ainsi que les plots de silicium sont dopés aux ions de B^{11} ($5 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$, 10 keV). Le film de Si amorphe (a-Si) a été déposé sur les plots de silicium par pulvérisation cathodique (PC), afin de protéger la surface de l'échantillon durant l'usinage en FIB.

Plusieurs traitements thermiques ($600^\circ\text{C}/1\text{h}$, $800^\circ\text{C}/1\text{h}$, $900^\circ\text{C}/1\text{h}$ et $900^\circ\text{C}/5\text{h}$) de l'échantillon présenté dans la Figure 1 ont été effectués dans un four sous vide (10^{-5} Pa), afin d'étudier la redistribution du bore à différentes températures. Ainsi, cinq types d'échantillons seront présentés dans ce sous-chapitre. Ils seront appelés comme ceci : m-Si(B)_TA, m-Si(B)_ $600^\circ\text{C}1\text{h}$, m-Si(B)_ $800^\circ\text{C}1\text{h}$, m-Si(B)_ $900^\circ\text{C}1\text{h}$ et m-Si(B)_ $900^\circ\text{C}5\text{h}$.

Pour pouvoir les analyser en LaWaTAP, les échantillons doivent être préparés sous forme d'une pointe fine avec un rayon proche de 30 nm . La procédure est la suivante : le plot de silicium est micromanipulé et fixé sur une pointe d'inoc avec de la laque d'argent, puis usiné par FIB jusqu'à l'obtention d'une pointe très fine. A la fin de l'usinage, la pointe est nettoyée par un faisceau de Ga^+ de 2 keV , ce qui permet d'enlever la zone endommagée par le

faisceau de Ga^+ 30 keV. La Figure 2.a montre le volume reconstruit des atomes de Ga à l'aide de la LaWaTAP pour l'échantillon m-Si(B)_600°C1h. On remarque une faible pénétration du Ga (3 nm) selon la profondeur d'analyse (Figure 2.b). Ainsi, l'utilisation d'un faisceau de 2 keV permet de réduire considérablement la profondeur de pénétration du Ga. A part cette faible implantation du Ga^+ selon l'axe z de la pointe, nous observons une implantation latérale du Ga^+ (voir la vue de haut dans la Figure 2.a) sur une profondeur de 5 nm. Les points observés dans la partie interne de la reconstruction 3D ne sont pas les atomes de Ga, mais ils proviennent du bruit de fond ($\sim 0,016\%$). Afin de minimiser l'influence de l'irradiation aux ions Ga^+ , nous avons réalisé les profils de concentration en bore dans la zone interne, où le Ga^+ est inexistant.

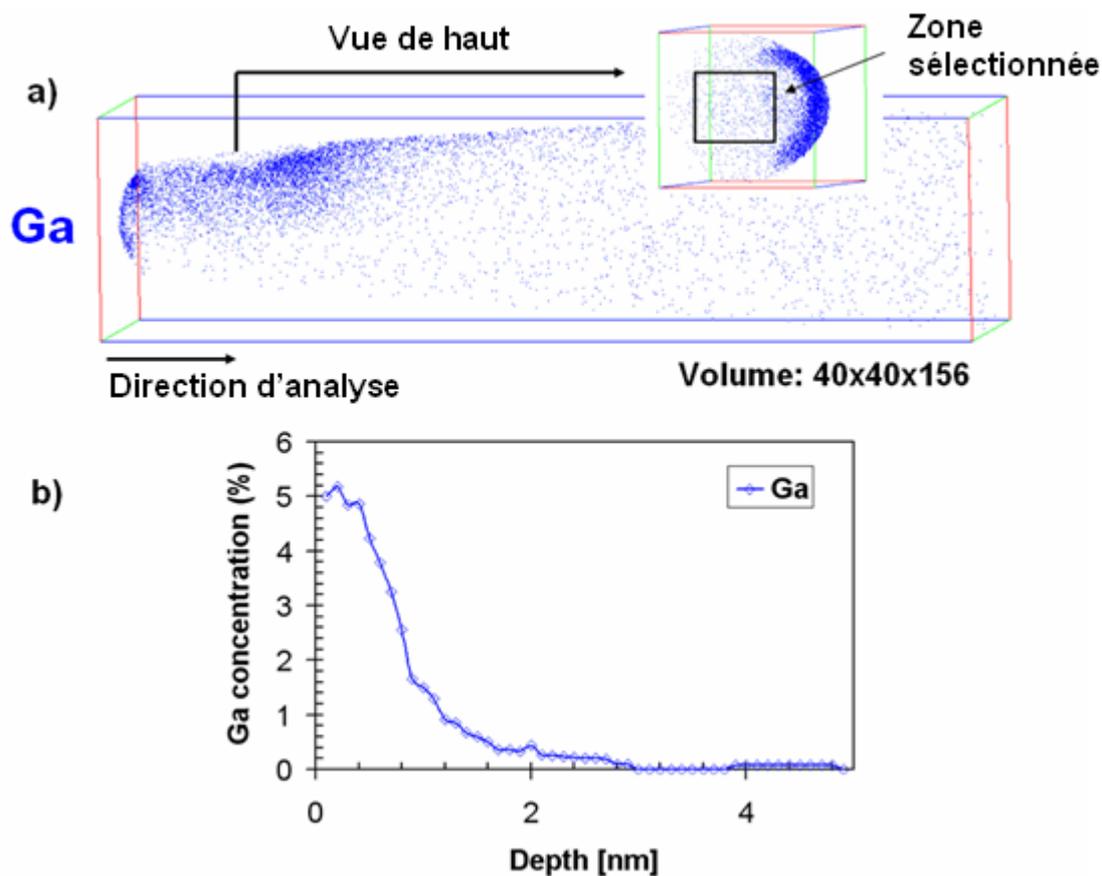


Figure 2 : a) Reconstruction 3D des atomes de Ga dans un volume de $40 \times 40 \times 156 \text{ nm}^3$ montrant une faible implantation du Ga selon l'axe z (3 nm) et une implantation sur les parois de la pointe (5 nm). b) Le profil de concentration en Ga montrant l'implantation selon l'axe z. Ce profil est obtenu à l'aide d'une boîte d'échantillonnage de $15 \times 15 \times 1 \text{ nm}^3$ (3).

Le Tableau 1 résume les conditions d'analyse appliquées pour analyser les échantillons en LaWaTAP, ainsi que les paramètres utilisés pour réaliser la reconstruction 3D. Pour ces analyses en sonde, nous avons utilisé un laser vert ($\lambda=515$ nm, 350 fs la durée du pulse) avec une énergie qui varie de 20 nJ/pulse \sim 0,1 μ J/pulse. Le facteur de projection, noté m , varie entre 0,6 et 0,75 (avec une précision d'environ 20%) et il a été estimé en utilisant la microscopie ionique (4).

Echantillon	λ_{laser} (nm)	E_{laser} (μ J/pulse)	$E\beta$ (V/nm)	m
m-Si(B)_TA	515	0,03	205	0,6
m-Si(B)_600°C1h	515	0,1	175	0,6
m-Si(B)_800°C1h	515	0,03	225	0,75
m-Si(B)_900°C1h	515	0,03	180	0,7
m-Si(B)_900°C5h	515	0,02	170	0,6

Tableau 1 : Les conditions d'analyse utilisées en LaWaTAP (λ_{laser} et énergie laser (E_{laser})) et le paramètre $E\beta$ utilisé pour réaliser la reconstruction 3D (où E est le champ d'évaporation et β est un facteur de forme). La température utilisée lors de ces analyses est de 80K.

Nous allons présenter maintenant la redistribution du bore à température ambiante et après recuit thermique à 600°C, 800°C et 900°C. Cette redistribution du bore a été étudiée principalement par la LaWaTAP et le SIMS. Des études MET et METHR ont été également effectuées, dans le but de caractériser la zone endommagée par l'implantation ionique.

III.1 Caractérisation après implantation ionique

A la suite d'une brève description de la procédure de fabrication de nos échantillons, nous allons caractériser à l'aide du MET la structure de l'échantillon après implantation ionique. On observe sur l'image MET (Figure 3) que l'implantation ionique de bore à 10 keV avec une dose de 5×10^{15} at/cm² a amorphisé le substrat de silicium sur une profondeur moyenne d'environ 5 nm.

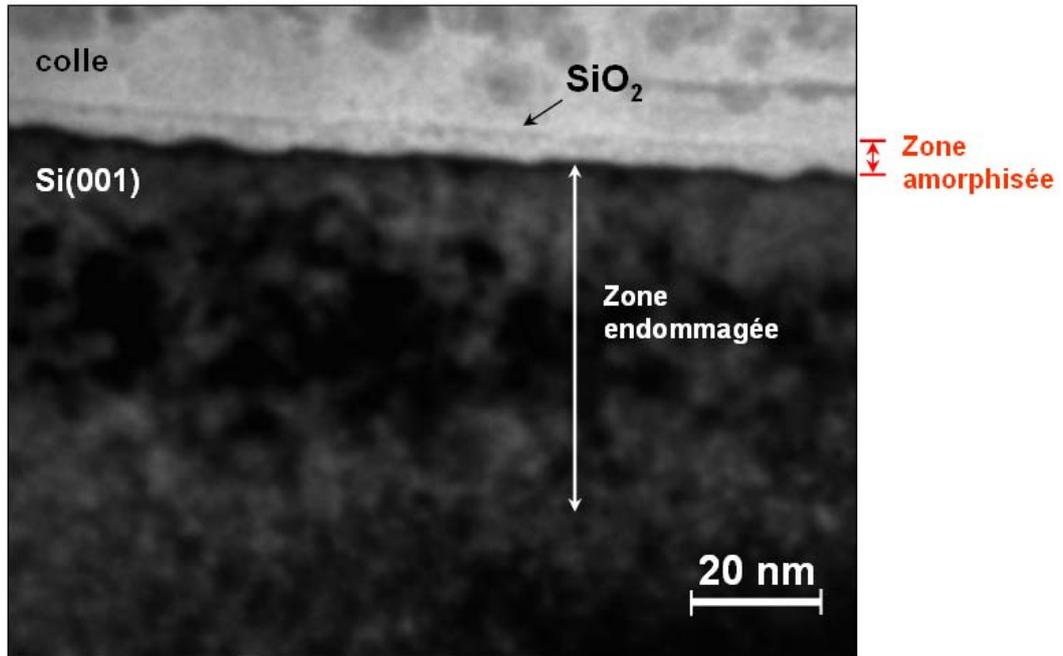


Figure 3: Image MET en champ clair de l'échantillon $m\text{-Si(B)}_{TA}$, en axe de zone $[110]_{Si}$ ¹.

L'interface Si amorphisé/Si(001) est rugueuse (Figure 3). L'épaisseur de la couche amorphe varie entre 4 et 5,5 nm. Une large zone endommagée d'une épaisseur de 54 nm apparaît sous la zone amorphe, là où la concentration en bore est la plus forte. Selon cette image MET, le R_p est de 27 nm, sachant que le R_p attendu (par SRIM et Synopsis) est de 25 nm. A l'ambiante, l'oxyde amorphe se forme sur la surface de notre échantillon. Sur l'image MET, cet oxyde amorphe est observé à l'interface colle/zone amorphisée sur environ 2 nm d'épaisseur. Contrairement à la zone amorphisée, la couche de SiO_2 ne semble pas rugueuse sur l'image MET.

Les images MET en champ sombre (Figure 4.a) et en champ sombre à faisceau faible - WBDF (Figure 4.b), mettent en évidence la zone défectueuse créée par l'implantation ionique du bore. Ici, la zone amorphisée de 5 nm n'est pas visible, car elle apparaît en contraste noir dans les conditions de champ sombre.

¹ Cette analyse a été réalisée par F. Cristiano (LAAS, Toulouse).

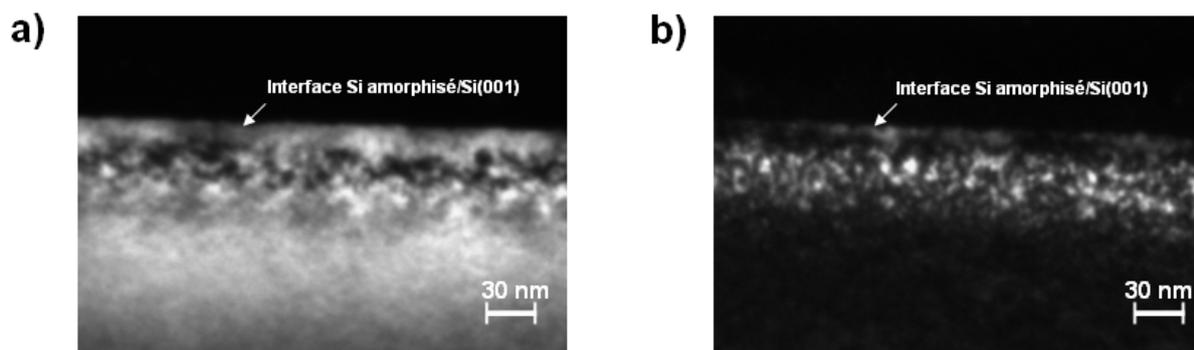


Figure 4 : a) Image en champ sombre de l'échantillon *m-Si(B)_TA* et b) Image en WBDf($g, 2g$) avec $g=400$. Ces images ont été prises en axe de zone $[110]_{Si}^2$.

La Figure 4.b montre la présence des zones brillantes. Ces zones sont soit des défauts créés après implantation ionique (e.g. boucles de dislocations), soit des zones cristallines très distordues. Nous privilégions la deuxième hypothèse car ces zones n'ont pas de direction précise, ce qui nous laisse penser à des zones endommagées par l'implantation du bore, mais qui restent toujours cristallines.

Nous allons nous intéresser maintenant à la répartition du bore après implantation, et ceci à température ambiante. Pour cela, nous avons utilisé deux techniques expérimentales : le SIMS et la LaWaTAP. Le SIMS analyse directement les ions produits après érosion et nous donne un nombre de coups par seconde en fonction du temps. Si la vitesse de pulvérisation est constante, il est possible de transformer l'échelle de temps en échelle de profondeurs. Pour cela, il est nécessaire de calibrer l'instrument en utilisant des échantillons références, bien connus. Dans nos travaux, la calibration en profondeur a été réalisée avec un échantillon référence de silicium qui contient une concentration constante de bore (1×10^{19} at/cm³). Les conditions d'analyse sont : un angle d'impact de 45° et une énergie du faisceau primaire d'O₂⁺ de 3 keV. Il est important de préciser que contrairement aux analyses LaWaTAP, l'erreur SIMS n'est pas due principalement à une erreur statistique, mais plutôt à une erreur absolue sur l'ensemble du spectre. Cette erreur absolue est assez difficile à quantifier car elle dépend de la méthode utilisée pour calibrer les profils SIMS. Par exemple, si on utilise la méthode de la dose, l'erreur peut porter sur l'intégration, tandis que si on utilise la méthode des RSF, l'erreur absolue peut dépendre des conditions d'analyse. Néanmoins, une erreur absolue d'au moins 10% peut être considérée pour nos profils SIMS.

² Cette analyse a été réalisée par F. Cristiano (LAAS, Toulouse).

Contrairement au SIMS, la LaWaTAP permet de visualiser en trois dimensions la distribution du bore dans le silicium. La Figure 5 montre le volume reconstruit de l'analyse réalisée à l'aide de la LaWaTAP. Cette reconstruction tridimensionnelle présente la distribution du bore et de l'oxygène dans le volume analysé ($41 \times 41 \times 150 \text{ nm}^3$). Une couche fine d'oxyde natif de silicium (SiO_2) de 2 nm d'épaisseur est révélée à la surface de l'échantillon. C'est bien connu dans la littérature que le silicium s'oxyde à l'ambiante, pour former l'oxyde natif SiO_2 (5). La présence de cet oxyde nous aidera à identifier la surface de notre échantillon lors des analyses LaWaTAP.

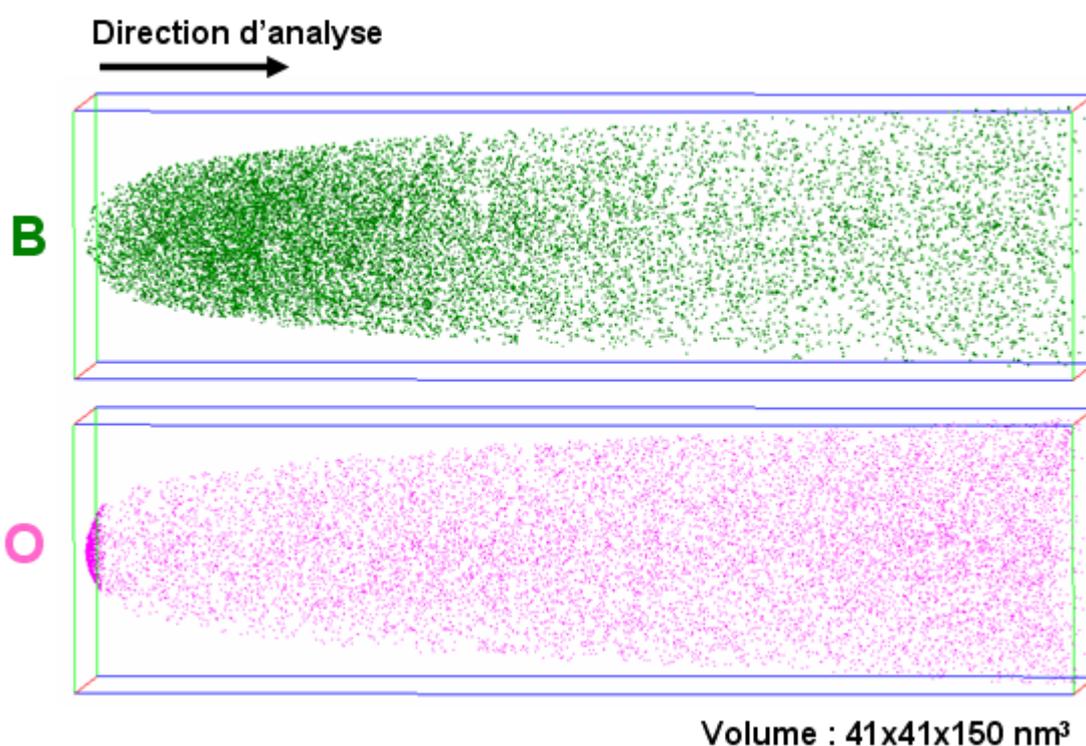


Figure 5: La reconstruction 3D des atomes de bore (vert) et d'oxygène (rose) dans un volume de $41 \times 41 \times 150 \text{ nm}^3$ pour l'échantillon *m-Si(B)_TA*. Un oxyde natif de silicium (SiO_2) de 2 nm d'épaisseur est observé à la surface de l'échantillon.

Comme attendu, la cartographie du bore nous indique clairement un pic de concentration en atomes de bore, à une distance proche de la surface (à environ 27 nm). Cette concentration diminue lentement avec la profondeur, pour des profondeurs supérieures à 27 nm (le pic d'implantation). De plus, d'après la Figure 5, nous n'observons pas clairement la présence d'amas de bore après implantation ionique.

Ensuite, nous avons comparé le profil de concentration en B^{11} (en échelle logarithmique) tiré de l'image 3D au profil SIMS (voir Figure 6). Le profil LaWaTAP a été obtenu en déplaçant une tranche mince (1 nm d'épaisseur et 15 nm de largeur) parallèlement à l'axe z (la profondeur). Pour réaliser ce profil nous avons sélectionné une région où les ions de Ga^+ sont absents, afin de minimiser les effets de l'irradiation aux ions de Ga^+ . Le bruit de fond est d'environ $1,8 \times 10^{19}$ at/cm³ et il a été calculé sur le spectre de masse dans une zone proche du pic de bore à 11 u.m.a. Ce profil (Figure 6) est corrigé : on a soustrait au profil brut de la sonde le bruit de fond.

On remarque un bon accord entre les deux profils, SIMS et LaWaTAP. Dans les deux cas, la concentration maximale en bore ($7,6 \times 10^{20}$ at/cm³ ou 1,52%) est détectée à une profondeur de 27 nm.

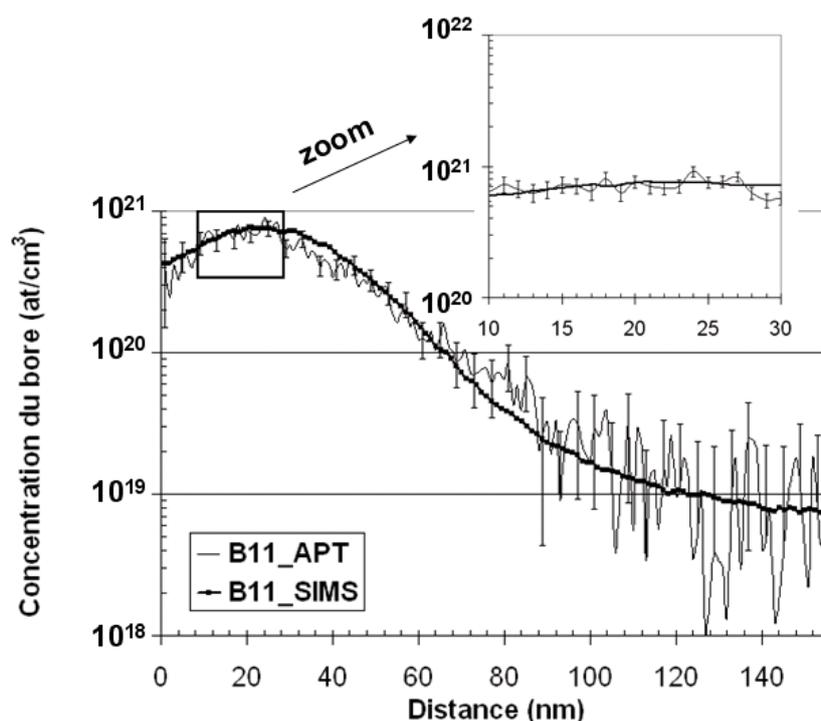


Figure 6 : Profil de concentration en B^{11} après implantation ionique obtenu par LaWaTAP et SIMS. Le profil de sonde a été obtenu en déplaçant une petite boîte de $15 \times 15 \times 1$ nm³ selon l'axe z du volume analysé.

Cependant, de légères différences sont apparentes. Le profil APT indique une concentration en bore à la surface de 3×10^{20} at/cm³, tandis que le profil SIMS montre une concentration en bore de $4,2 \times 10^{20}$ at/cm³. Cette différence vient probablement de la présence

de l'oxyde natif à la surface de l'échantillon. Il est bien connu dans la littérature, que la présence d'une couche fine d'oxyde à la surface de l'échantillon peut avoir une influence sur les mesures SIMS (c'est l'« effet de matrice » (6)). D'autre part, cette différence pourrait aussi être due au transitoire en début d'analyse SIMS. Ces deux effets sont englobés dans ce qu'on appelle l'« effet de surface ».

Une autre légère différence entre les deux profils est observée à une profondeur près de 75 nm. Le profil de sonde donne une concentration en bore de 7×10^{19} at/cm³, tandis que le profil de SIMS donne une concentration en bore de 4×10^{19} at/cm³ (Figure 6). Pour l'instant, nous ne connaissons pas l'origine de cette différence. Cependant, il faut souligner que le volume analysé par le SIMS est environ 10^6 fois supérieur à celui analysé par la LaWaTAP. Ainsi, le profil SIMS est un profil moyenné où les fluctuations statistiques sont très faibles, tandis que celui de sonde est très local avec des fortes fluctuations statistiques. Par contre, les deux profils sont cohérents au-delà de 90 nm, où la concentration en bore est autour de 10^{19} at/cm³.

En intégrant les deux profils de concentration nous obtenons une dose de $3,5 \times 10^{15}$ at/cm², proche de la dose nominale (5×10^{15} at/cm²).

III.2 Traitement thermique à 600°C pour 1h

Comme dans le cas précédent, nous avons travaillé avec deux types d'échantillons : « pleine plaque » pour les études effectuées en MET, METHR et SIMS, et « plots » pour les études effectuées en LaWaTAP. Avant de présenter les résultats de SIMS et LaWaTAP, nous exposons les résultats obtenus par MET et METHR, afin de connaître l'état du système après implantation et recuit thermique à 600°C pour 1h.

La Figure 7 est une image sur la tranche de l'échantillon m-Si(B)_600°C1h en microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR). La surface de l'échantillon, représentée sur l'image METHR en ligne pointillée, est parallèle au plan (001). À 12 nm de cette surface, nous observons la présence d'une zone endommagée par l'implantation ionique. Cette zone s'étend sur environ 55 nm. A part les zones contrastées en noir dans la Figure 7, nous avons pu détecter de très petits objets, à 50 nm de la surface (flèches blanches). Ces objets ont une forme de plaquette et ils sont allongés dans une direction quasiment parallèle à la surface. Nous rappelons que d'après Claverie et al. (7), il

Il existe plusieurs types de défauts formés après implantation ionique et recuit thermique. Il s'agit de : BIC's (« Boron-Interstitial Clusters »), défauts $\{113\}$ et boucles de dislocation.

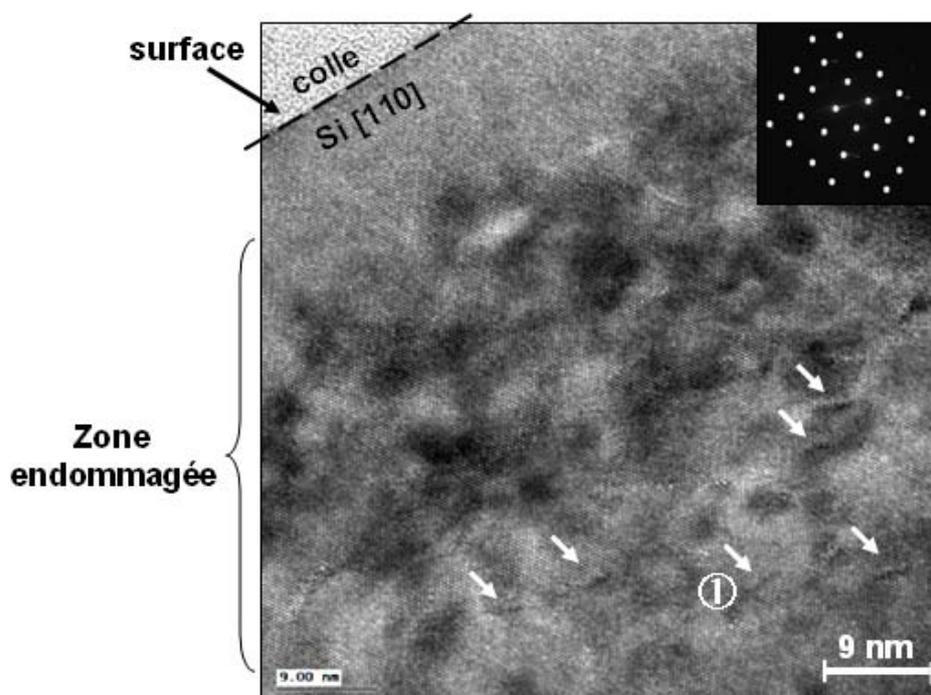


Figure 7: Image METHR en vue sur la tranche de l'échantillon $m\text{-Si(B)}_{600^{\circ}\text{C}1\text{h}}$. L'analyse METHR est faite en axe de zone $[110]_{\text{Si}}$, comme le montre le cliché de diffraction³.

Pour comprendre la nature de ces défauts créés après implantation ionique et recuit thermique, nous avons réalisés des études MET en haute-résolution dans le laboratoire MATEIS (INSA Lyon) ainsi qu'en faisceau faible (anglais WBDF- « weak beam dark field ») dans le laboratoire CEMES (Toulouse).

La Figure 8.a montre l'image en haute résolution d'un défaut (noté ① sur la Figure 7) avec un diamètre de 5 nm. Nous avons effectué une analyse cristallographique de ce défaut pour déterminer sa nature. Le schéma présenté dans la Figure 8.b résume la détermination du plan du défaut, qui présente une marche. L'indexation de ce plan conduit à (-113) , ce qui est le plan typique de défauts de type $\{113\}$ identifiés dans le silicium après implantation en bore et recuit thermique. L'angle entre le défaut $\{113\}$ et la surface d'analyse (plan (002)) est assez faible (25°). Nous rappelons que Takeda et al. (8) les définissent comme étant des chaînes d'atomes de Si interstitiels qui s'arrangent selon les directions $\langle 332 \rangle$ et ces chaînes sont prises en « sandwich » entre deux plans $\{113\}$.

³ Cette analyse a été réalisée par T. Epicier (MATEIS-INSA Lyon).

De plus, comme le montre le schéma de la Figure 8.b, ce défaut $\{113\}$ a une forme de « zig-zag ». Cela a été déjà observé auparavant dans la littérature par Nordlund et al. (9), mais après une implantation ionique du silicium et non pas du bore.

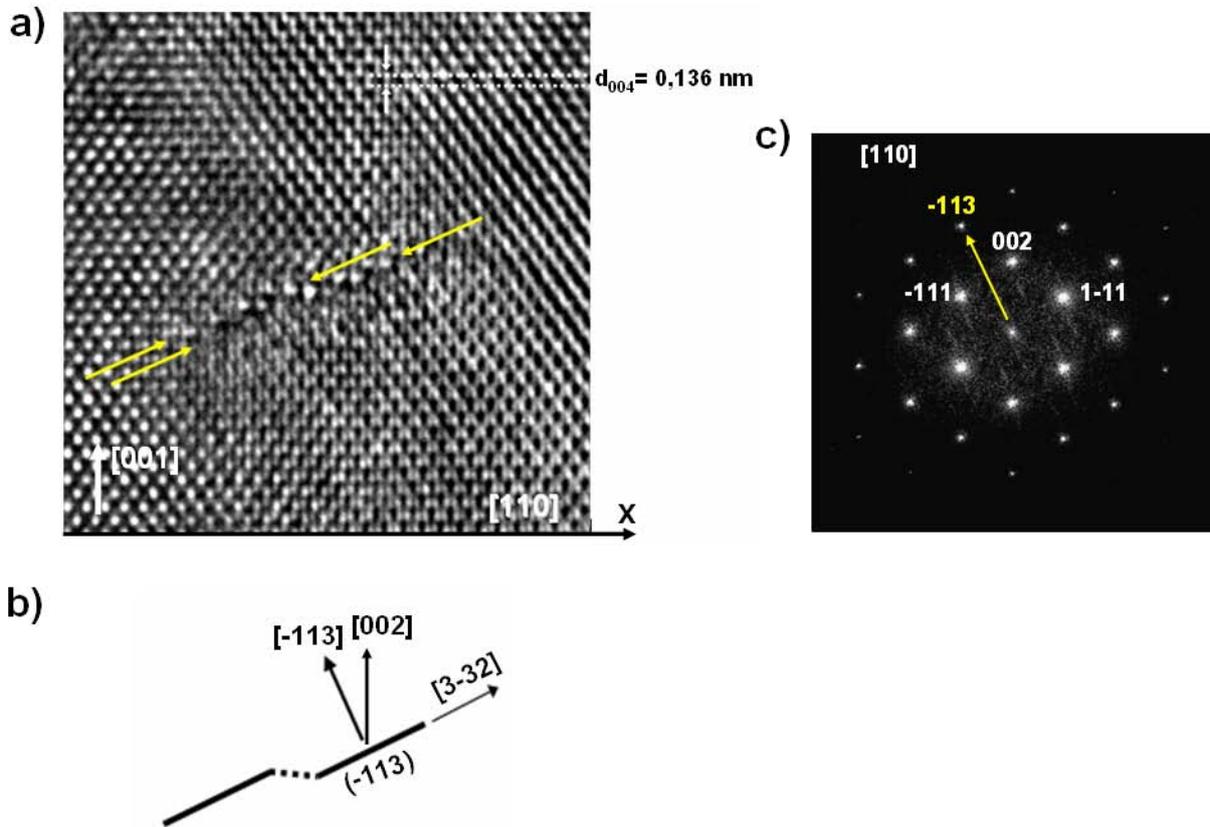


Figure 8: a) Image en haute résolution d'un défaut $\{113\}$ qui s'arrange selon la direction $[3-32]$. Cette image a été prise en axe de zone $[110]_{\text{Si}}$. b) Le schéma du « zig-zag » du défaut et c) le cliché de diffraction correspondant à l'image METHR présentée en a). La surface implantée (selon le plan (001)) est perpendiculaire à l'image MET et parallèle à l'abscisse (ox).³

Plusieurs auteurs ont observé la formation de tels défauts $\{113\}$ après implantation ionique en silicium et recuit thermique (10), (8), (11),(12). Dans la Figure 9, nous faisons une comparaison du défaut présenté précédemment dans la Figure 8 (après symétrie miroir verticale) avec le défaut originellement identifié par Eaglesham et al. (11), après une implantation du bore ($5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) et recuit à 815°C pendant 15s. Nous constatons une bonne concordance entre les deux images METHR. De plus, les deux défauts $\{113\}$ ont quasiment la même taille.

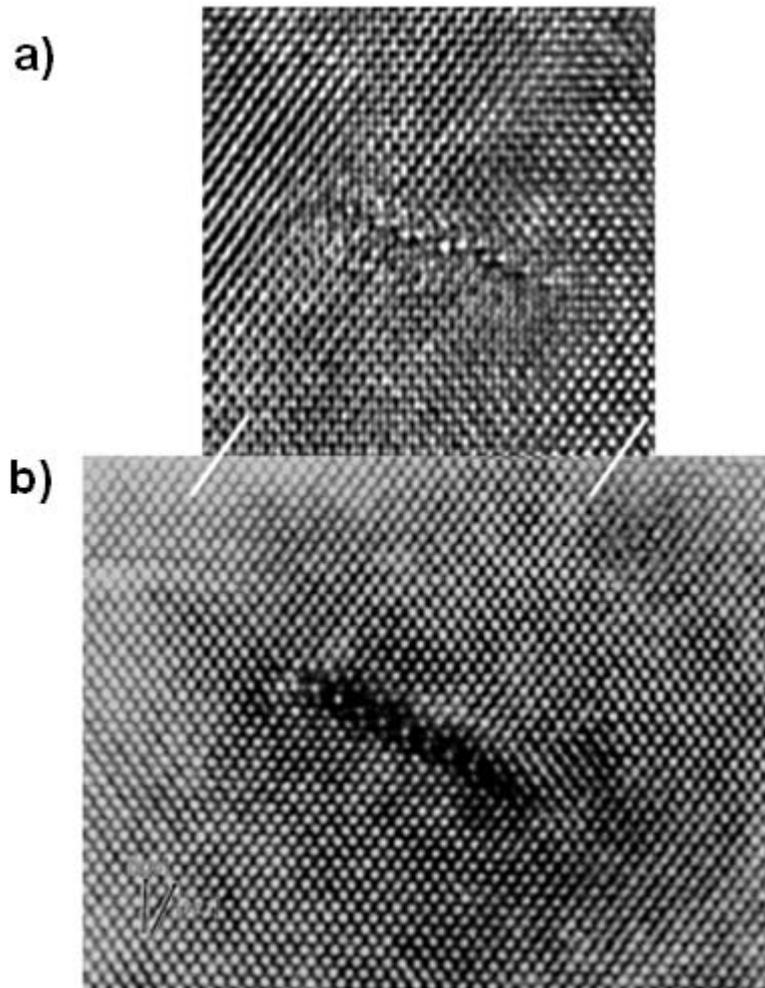


Figure 9: Comparaison entre a) le défaut en « zig-zag » présenté dans la Figure 8 et b) le défaut déterminé par Eaglesham et al. (11).

Nous avons analysé d'autres zones de notre échantillon pour voir si nous observons des défauts similaires ou pas. Dans la Figure 10, nous présentons deux autres défauts similaires au précédent. Les deux sont en forme de « zig-zag ». La schématisation de chaque défaut montre, comme dans le cas précédent, qu'il s'agit bien des défauts $\{113\}$, qui s'arrangent selon les directions $\langle 332 \rangle$.

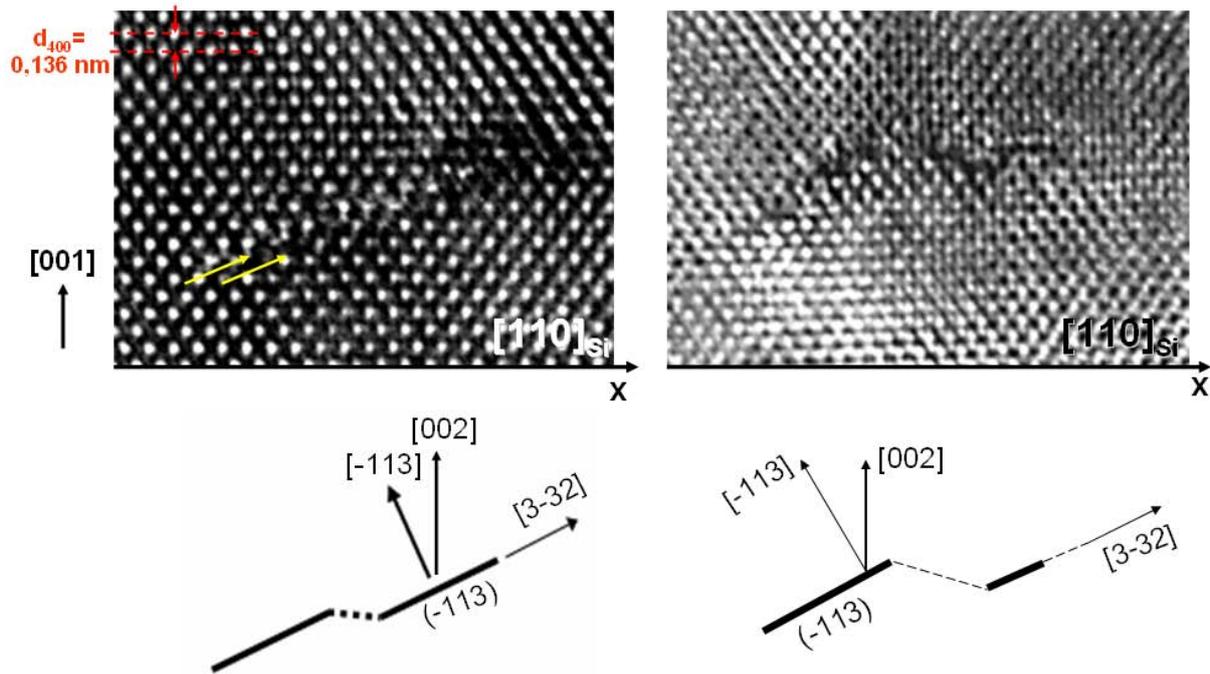


Figure 10 : Image en MET haute résolution de deux défauts $\{113\}$ ainsi que la schématisation correspondante à chaque défaut. La surface implantée (selon le plan (001)) est perpendiculaire à l'image MET et parallèle à l'abscisse (ox).

Pour mieux visualiser les défauts présents dans le silicium après implantation ionique et recuit à $600^{\circ}\text{C}/1\text{h}$, nous avons utilisé la technique en champ sombre en faisceau faible (WBDF).

La Figure 11 montre les objets détectés par cette technique d'imagerie. Ils sont localisés à une distance moyenne de 30 nm de la surface de l'échantillon. Contrairement aux objets visualisés par Cristiano et al. (13) sur des échantillons implanté en bore ($0,5\text{ keV}$; $1 \times 10^{15}\text{ at/cm}^2$) et recuit à 800°C , nos objets sont très rapprochés l'un de l'autre et leurs formes ne sont pas très bien définies. Cela rend difficile l'identification de ces objets. Néanmoins, nous pouvons observer sur la Figure 11 la présence d'un défaut $\{113\}$ qui fait un angle de 25° avec la surface (plan (001)).

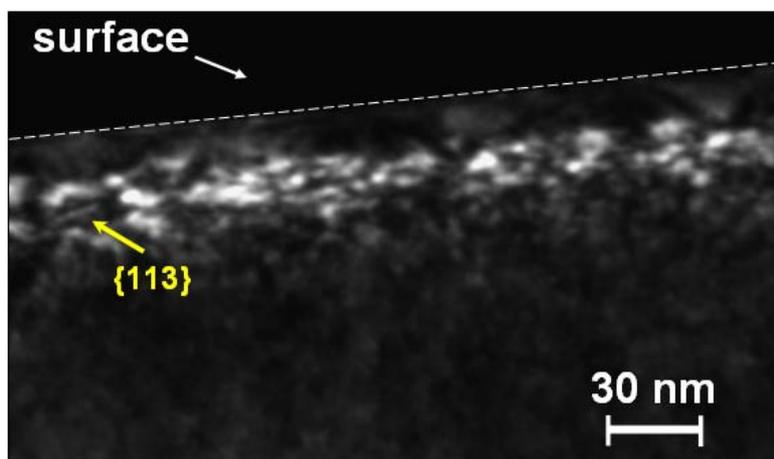


Figure 11 : Image MET en vue transverse des défauts présents dans la matrice de silicium. L'image a été réalisée en axe de zone $[110]_{Si}$ en WBDF ($g, 3g$) avec $g=220$ ⁴.

Ainsi, lors des études METHR, nous détectons après un recuit à $600^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ la présence de défauts $\{113\}$. Nous allons déterminer la composition chimique de ces défauts à l'aide des analyses : EDX (l'acronyme de Energy Dispersive X-ray Spectrometry) et EELS (l'acronyme de Electron Energy Loss Spectroscopy). Ces analyses chimiques ont été faites en mode nano-sonde (1,5 nm) en focalisant le faisceau sur les défauts.

Le spectre EDX typique d'un défaut montre que le signal du bore, très faible, est quasiment masqué par celui du carbone, qui reste néanmoins extrêmement faible dans un contexte de contamination. Ceci nous a conduit à faire des acquisitions sur des temps très courts (10 à 20 secondes maximum), au détriment de la qualité du signal (rapport signal/bruit). Dans la Figure 12.a, nous montrons un spectre EDX typique (le spectre en jaune) réalisé sur le défaut indiqué par une flèche jaune dans la Figure 12.b. Nous notons que la "cristallographie" de ce défaut est similaire au défaut $\{113\}$, précédemment détaillé. Ce spectre EDX montre la présence du bore dans les défauts observés après implantation ionique et recuit à $600^{\circ}\text{C}/1\text{h}$. Néanmoins, dans la littérature, les défauts $\{113\}$ sont définis comme étant constitués uniquement d'atomes de Si interstitiel. Dans notre cas, il semble que le bore peut venir décorer ces défauts $\{113\}$. Cela confirme les observations faites par Bazizi et al.(14) sur le piégeage du bore par les défauts $\{113\}$ ou les boucles de dislocation.

⁴ Cette analyse a été réalisée par P-F Fazzini (LAAS, Toulouse).

Le deuxième spectre, représenté par une ligne rouge, a été obtenu dans une zone voisine sans défaut. Pour ce dernier spectre, nous observons l'absence de bore, ainsi qu'une contamination de carbone plus visible que le premier spectre.

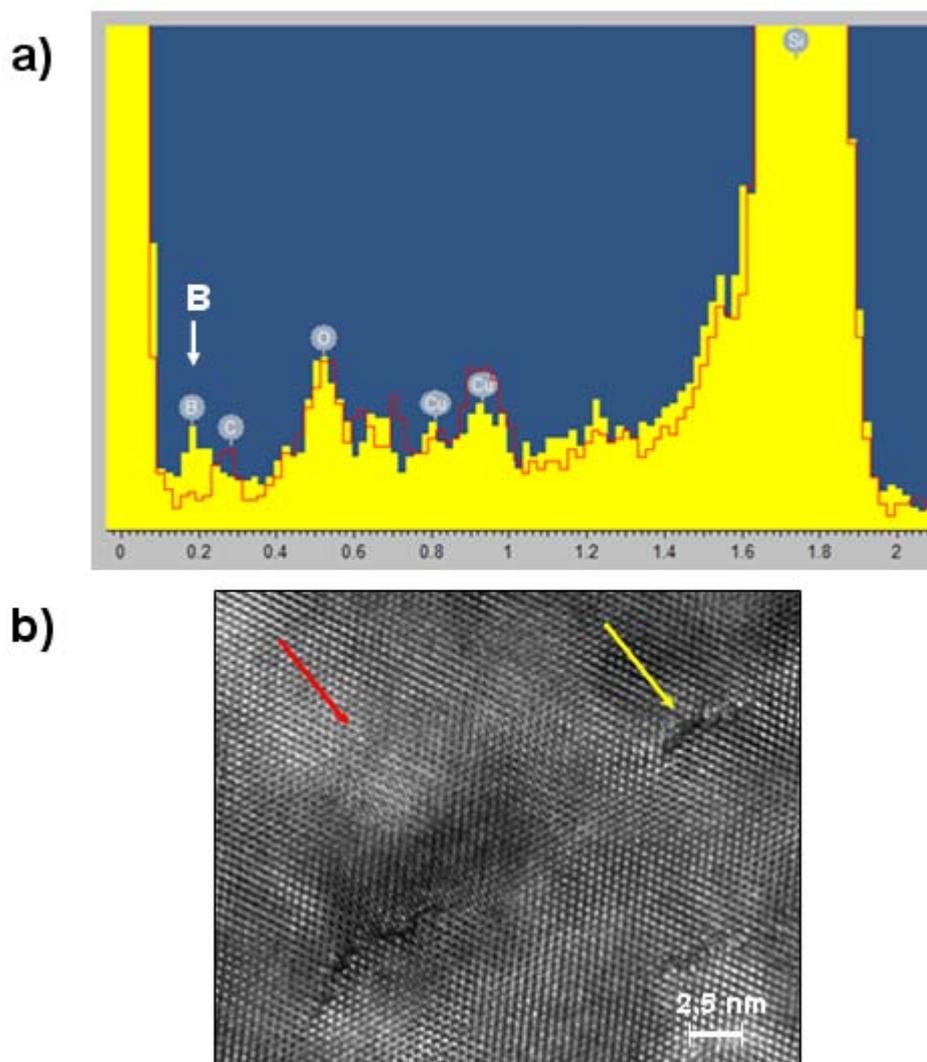


Figure 12 : a) Le spectre EDX d'un défaut (en jaune) et celui obtenu pour une zone voisine d'un défaut (en ligne rouge). La taille de sonde est de 1,5 nm. b) L'image METHR montrant le défaut (flèche jaune) pour lequel nous avons réalisé le spectre EDX de la Figure 12.a (spectre en jaune), ainsi que la zone voisine sans défaut (flèche rouge) pour laquelle nous avons réalisé le spectre EDX de la Figure 12.a (spectre en ligne rouge)⁵.

Dans la Figure 13, nous observons le spectre EELS obtenu pour le défaut présenté dans la Figure 12.b (flèche jaune), ainsi que celui obtenu pour une zone voisine du défaut (flèche rouge). Nous notons qu'il a été très difficile de détecter le bore en raison du signal

⁵ L'analyse EDX a été réalisée par T. Epicier (MATEIS-INSA Lyon).

intense du silicium (raie $\text{SiL}_{2,3}$ vers 100 eV). Néanmoins, la superposition de ces deux spectres met en évidence la présence du bore (raie B-K vers 188 eV) dans le défaut.

Ainsi, les deux techniques d'analyse, EDX et EELS, permettent de conclure sur la présence du bore dans les défauts $\{113\}$. *Toutefois, cette détection du bore n'est que qualitative.*

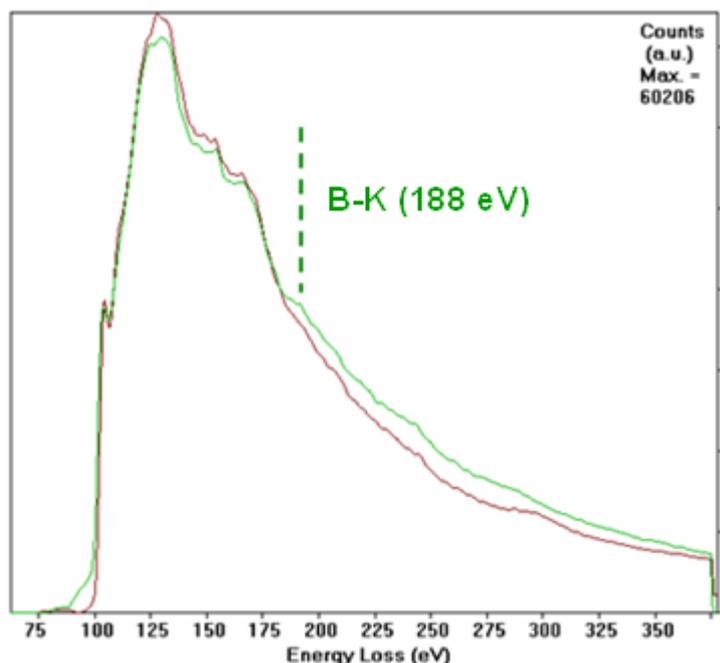


Figure 13 : Le spectre EELS d'un défaut (spectre en vert) et celui d'une zone voisine d'un défaut (spectre en rouge). La taille de sonde est de 1,5 nm⁶.

Même si les études EDX et EELS permettent de conclure sur la participation du bore dans les défauts vus en METHR, ils ne permettent pas de déterminer, de façon précise, la concentration en bore dans les défauts. Pour cela, nous avons utilisée la LaWaTAP, qui permet de quantifier la concentration en bore dans ces défauts.

La Figure 14 donne le spectre de masse typique de sonde (masse (M)/charge (Q)) pour l'échantillon m-Si(B)_600°C1h. Le silicium et le bore sont clairement identifiés. Les trois isotopes de silicium (28, 29 et 30 u.m.a.) ont été détectés soit une fois chargé soit deux fois chargé (14, 14,5 et 15 u.m.a.). Selon ce spectre de masse, l'abondance isotopique calculée pour les ions de silicium deux fois chargés est très proche de l'abondance naturelle : 90,8±0,02 % pour $^{28}\text{Si}^{2+}$, 5,92±0,02 % pour $^{29}\text{Si}^{2+}$ et 3,35±0,01 % pour $^{30}\text{Si}^{2+}$.

⁶ L'analyse EELS a été réalisée par T. Epicier (MATEIS-INSA Lyon).

Le bore (seulement l'isotope B^{11}) a été détecté, comme pour le silicium, dans les deux états de charge : $^{11}B^{2+}$ et $^{11}B^{1+}$. Les pics observés à 12 u.m.a. et 13 u.m.a. sur le spectre de masse correspondent au carbone ($^{12}C^{1+}$ et respectivement $^{13}CH^{1+}$), tandis que ceux observés à 7 u.m.a. et 9,3 u.m.a. peut correspondre à l'azote ($^{14}N^{2+}$) et respectivement au silicium trois fois chargé ($^{28}Si^{3+}$). De plus, nous observons systématiquement des ions d'hydrogène provenant de la chambre d'analyse (10^{-8} Pa).

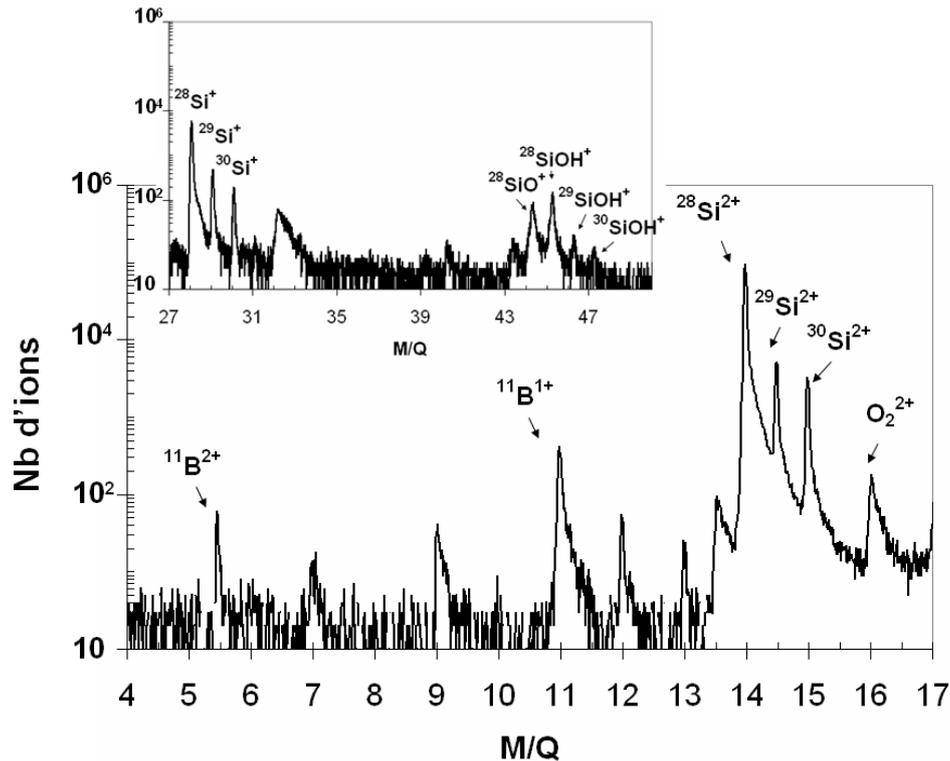


Figure 14: Le spectre de masse ($M(\text{masse})/Q(\text{charge})$) en échelle logarithmique pour l'échantillon $m\text{-Si(B)}_{600^{\circ}\text{C}1\text{h}}$ (3).

La reconstruction tridimensionnelle du volume analysé en sonde ($44 \times 44 \times 215 \text{ nm}^3$) donne la distribution du bore, de l'oxygène et du silicium. Comme pour l'échantillon présenté auparavant, cette reconstruction révèle la présence d'un oxyde natif de 2 nm d'épaisseur à la surface de la zone qui nous intéresse (Figure 15). Nous n'avons pas représenté le silicium polycristallin déposé pour protéger cette zone d'intérêt, car l'objectif est de comparer les études SAT avec celles SIMS.

Une zone de forte concentration en bore est observée à 35 nm de la surface. Cette distance correspond à la distance où se trouve le pic d'implantation du bore dans le silicium monocristallin. En agrandissant cette zone de volume $12 \times 12 \times 10 \text{ nm}^3$, on observe que le bore

n'est pas distribué de façon homogène (voir l'image agrandie de la Figure 15). On remarque des petits objets allongés et quasiment parallèles au plan (001) (la surface).

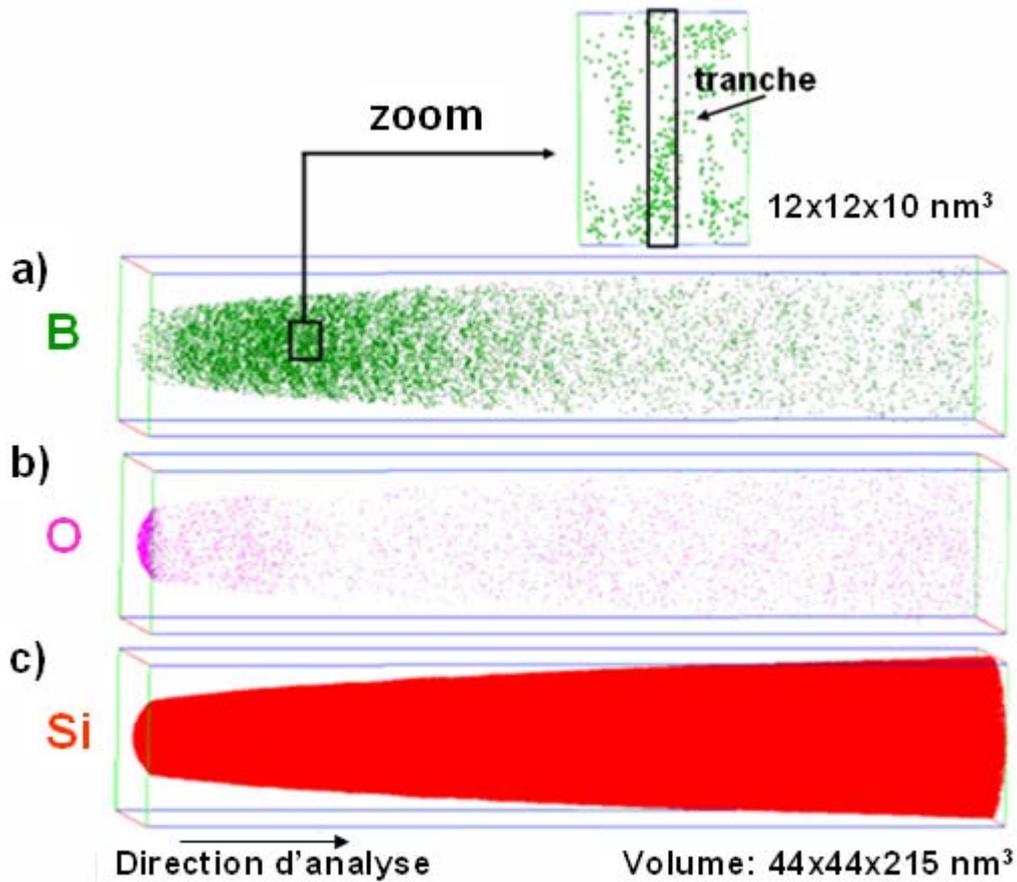


Figure 15 : La reconstruction 3D du a) bore (vert), b) oxygène (rose) et c) silicium (rouge) dans le volume analysé ($44 \times 44 \times 215 \text{ nm}^3$) pour l'échantillon *m-Si(B)*_600°C1h. Une couche fine d'oxyde (2nm) a été détectée à la surface de l'échantillon. La tranche représentée sur l'image agrandie est utilisée pour réaliser le profil de concentration de la Figure 16 (3).

Cristiano et al. (15) ont observé par METHR la présence des petits défauts (5 nm) sous forme de plaquette parallèles à la surface. Ces auteurs ont identifiés ces défauts comme étant des BIC's, c'est-à-dire des petites boucles de dislocation à caractère interstitiel allongées selon les plans de type {100}. De plus, ces auteurs ont montré que le vecteur de Burgers déterminé pour les BIC's ($b = \frac{1}{3}(001)$) est inférieur à celui déterminé pour les amas d'interstitiels ($b = \frac{1}{2}(001)$) (13). Dans la Figure 15, nous observons une anisotropie de l'orientation de ces BIC's, c'est-à-dire nous remarquons un seul variant (001). Cette anisotropie peut être due à l'interaction du défaut avec la surface. En effet, la présence du défaut déforme le réseau cristallin du silicium pouvant ainsi être plus facilement accommodé,

quand celui-ci est parallèle à la surface. Dans les études METHR présentées auparavant, nous n'avons pas observé ces BIC's mais seulement des défauts {113}. Néanmoins, nous observons en WBDF des objets brillants parallèles à la surface.

Le profil de concentration en bore, obtenu à partir de l'image 3D (Figure 15), est comparé à celui obtenu par SIMS (Figure 16). La dose calculée à partir de profils (sonde et SIMS) est de $4,7 \times 10^{15}$ at/cm², valeur très proche de celle nominale (5×10^{15} at/cm²). Le pic d'implantation (9×10^{20} at/cm³) est détecté à 35 nm de profondeur pour les deux techniques expérimentales. Nous remarquons un bon accord entre le profil de sonde et celui de SIMS. Toutefois, quelques différences sont observées entre les deux profils de concentration. Le profil APT indique une concentration en bore à proximité de la surface de 2×10^{20} at/cm³, tandis que celui de SIMS indique une concentration en bore à proximité de la surface de $4,2 \times 10^{20}$ at/cm³.

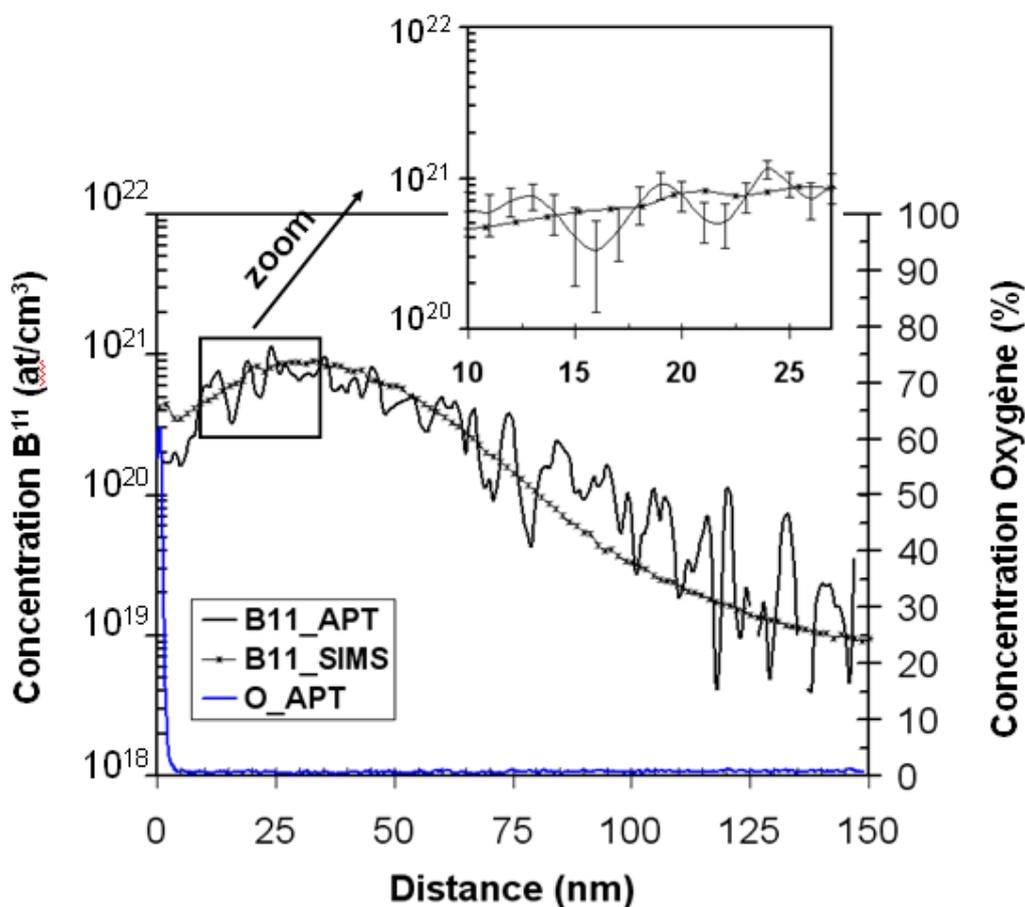


Figure 16 : Les profils de concentration en B¹¹ obtenus par SIMS et LaWaTAP, après un recuit thermique à 600°C pendant 1h. Le profile LaWaTAP met en évidence la présence d'un oxyde natif (SiO₂) à la surface de l'échantillon. Ce profil a été obtenu en déplaçant une petite boîte (2 nm d'épaisseur et 12 nm de largeur) le long du volume analysé (voir la tranche de la Figure 15) (3).

Cette dernière valeur est quasiment deux fois supérieure à celle donnée par la sonde. Cette différence provient probablement de « l'effet de surface » qui peut induire des artefacts dans les mesures SIMS en tout début de l'analyse (6).

Une autre différence entre les deux profils, dont l'origine reste non identifiée, est remarquée à partir d'une distance de 75 nm. Le profil SIMS décroît jusqu'à une valeur de 1×10^{19} at/cm³ pour une distance proche de 150 nm, contrairement au profil de sonde (2×10^{19} at/cm³). La concentration de 2×10^{19} at/cm³ est équivalente à une fraction atomique $X = C/V_{Si} = 400 \text{ ppm}$, avec $V_{Si} = 2 \times 10^{-2}$ nm³ le volume atomique du silicium. Pour des distances supérieures à 150 nm, la concentration en bore reste constante et proche de la concentration en bore présente initialement dans le wafer de silicium, avant implantation ionique (10^{19} at/cm³). Cette concentration est au-dessus de la limite de détection du LaWaTAP. Il y a trois limitations dans la détection d'une très faible concentration avec la sonde atomique : i) le bruit de fond dans le spectre de masse, ii) les erreurs sur l'échantillonnage et iii) le nombre fini des ions pris en considération pour le calcul de la concentration (la fraction minimale est évidemment $X_m = 1/N$). Le bruit de fond « blanc » (constant dans le temps) décroît dans le spectre de masse comme : $1/\sqrt{M/n}$. Ainsi, le bruit de fond sur le spectre de masse est plus faible quand le rapport M/n est important.

Dans cette expérience, la densité de bruit par unité de masse dans une région proche du pic $^{11}\text{B}^+$ u.m.a. est de 8×10^{18} at/cm³/u.m.a. (160 ppm/u.m.a.). Notons que le domaine de masse choisie pour les deux pics de bore, $^{11}\text{B}^{2+}$ et $^{11}\text{B}^{1+}$, est de 1 u.m.a. Ainsi le niveau de concentration réel de sonde est donné par la différence entre la concentration brute et le bruit de fond. Nous obtenons une valeur de $1,2 \times 10^{19}$ at/cm³, valeur proche de celle donnée par le profil SIMS (1×10^{19} at/cm³).

Sur le profil de sonde, les fluctuations sont bien plus importantes que celles observées pour l'échantillon m-Si(B)_TA (Figure 6), mais ces fluctuations sont absentes sur le profil SIMS. Cette différence s'explique par la présence d'amas de bore après recuit à 600°C (Figure 15). Ces amas de bore ont une forme de plaquettes, parallèles à la surface de l'échantillon. Leur taille est de 3 à 6 nm de diamètre et 1,5 à 2 nm d'épaisseur. Ainsi, ces amas de bore vus en sonde ont des tailles comparables avec les défauts {113} vus en METHR. Malheureusement, la sonde atomique n'est pas capable de faire une distinction entre ces deux types de défauts.

En toute rigueur, lors de la détermination de la taille des amas, il serait nécessaire de prendre en compte les effets de « grandissement local ». Ce phénomène (16) apparaît lorsqu'il existe une différence de champ d'évaporation entre les phases existantes. Dans notre cas, le champ d'évaporation du bore est important et probablement supérieur à celui du silicium. Si ce phénomène de grandissement local a lieu, plutôt que d'observer des amas sphériques nous observons des amas aplatis selon z. Cet effet de grandissement local conduira à une variation de la densité atomique entre les amas et la matrice environnante dans la reconstruction 3D des amas. Cependant, nous n'avons pas observé une telle variation de densité d'atomes dans notre reconstruction. Cette affirmation est renforcée par l'image FIM de la Figure 17, réalisée sur l'échantillon m-Si(B)_600°C1h. Même si nous n'observons pas clairement ces amas de bore sur cette image, nous remarquons que la densité d'atomes ne varie pas de façon visible d'une zone à l'autre.

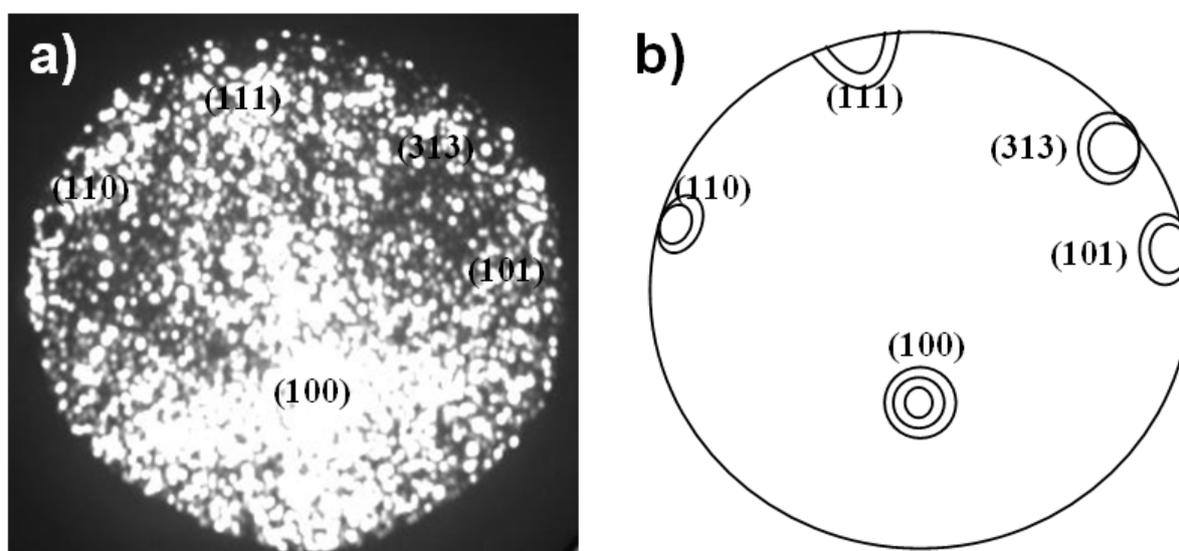


Figure 17 : a) Image ionique obtenue à l'aide du microscope ionique pour le silicium dopé bore et recuit à 600°C. b) La schématisation des pôles observés en a). Les conditions d'analyse sont : 10^{-5} Torr de H, $T= 80$ K, $V_{DC}= 7$ kV.

Ainsi, l'effet de grandissement ne semble pas très important dans notre cas. Les amas de bore ont donc bien la forme de plaquettes, parallèles à la surface de l'échantillon.

A l'aide de la LaWaTAP, nous avons calculé la concentration en bore dans ces amas, ce qui est impossible à faire par d'autres techniques expérimentales. La Figure 18 montre le profil typique de concentration en B¹¹ à travers un amas, situé dans la zone du pic

d'implantation. Ce profil a été réalisé en déplaçant une boîte d'échantillonnage ($3 \times 3 \times 1 \text{ nm}^3$) par pas de $0,1 \text{ nm}$ selon l'axe z de notre reconstruction 3D de la Figure 15.

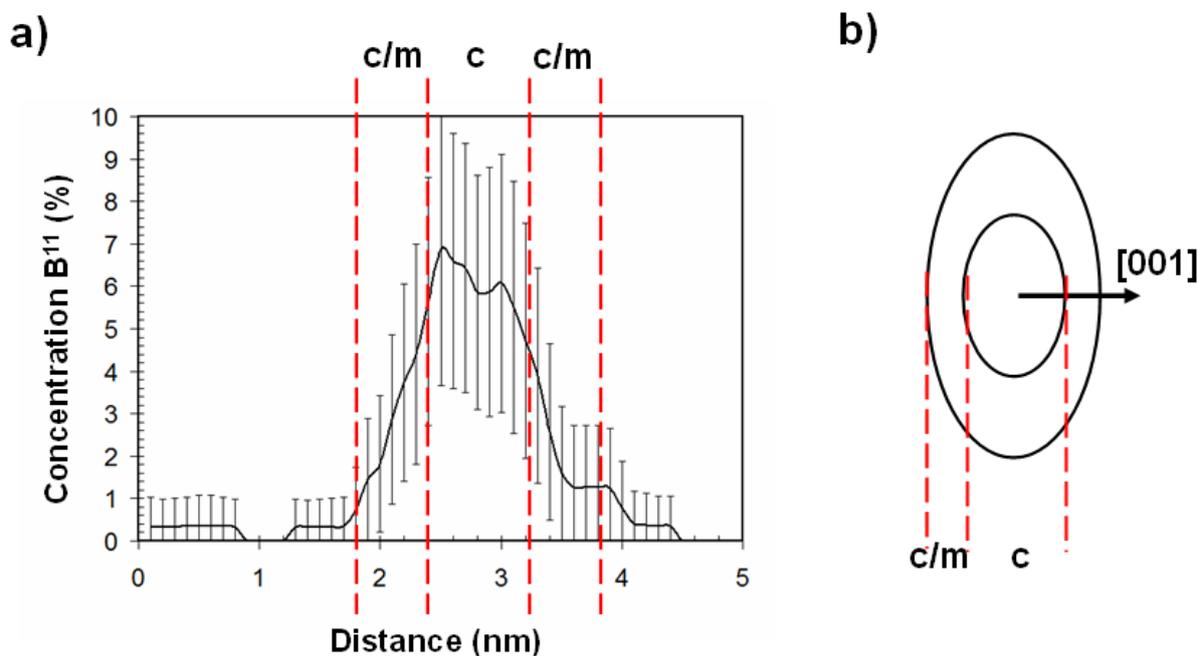


Figure 18 : a) Le profil de concentration en B^{11} à travers un amas. La boîte d'échantillonnage ($3 \times 3 \times 1 \text{ nm}^3$) a été déplacée par pas de $0,1 \text{ nm}$ à travers l'amas dans une direction parallèle à $[001]$. b) La schématisation d'un amas : le cœur (c) et l'interface cœur/matrice (c/m) (17).

Ce profil met en évidence deux zones, que nous allons les appeler cœur et interface diffuse. Ici, nous considérons que le cœur de l'amas représente l'endroit où la concentration en bore est maximale et l'interface diffuse représente l'interface cœur/matrice. De plus, nous avons constaté que généralement la concentration en bore au niveau de l'interface cœur/matrice est égale à la moitié de la concentration en bore dans le cœur de l'amas. Par exemple, dans la Figure 18 le cœur de l'amas (noté « c » sur la Figure 18.b) contient environ 6% de bore et il s'étend sur environ 1 nm, tandis que l'interface cœur/matrice de silicium (noté « c/m » sur la Figure 18.b) contient environ 3% de bore et elle s'étend sur environ 0,6 nm. Nous notons que l'interface entre le cœur et cœur/matrice (ligne pointillée rouge) est dessinée arbitrairement dans la Figure 18.

Pour mieux visualiser la variation de la concentration en bore dans les amas et dans la matrice de silicium, nous avons réalisé, à l'aide du logiciel AVIZO (qui est un outil puissant pour visualiser, manipuler et comprendre les reconstructions 3D), la cartographie 3D en concentration en bore (Figure 19.a). La concentration en bore varie entre 0% (bleu) et 10%

(rouge) (Figure 19.a). Des petits amas avec un cœur enrichi en bore de concentration proche de 10% et une interface diffuse de concentration 5% sont mis en évidence. La vue de haut d'une tranche très fine de 0,3 nm (Figure 19.b), ainsi que la vue de profil d'un amas (Figure 19.c) permettent de confirmer la forme de plaquette de ces amas de bore. La densité d'amas est bien supérieure dans la zone du pic de concentration en bore. Cela peut s'expliquer par la plus grande force motrice de germination au pic d'implantation.

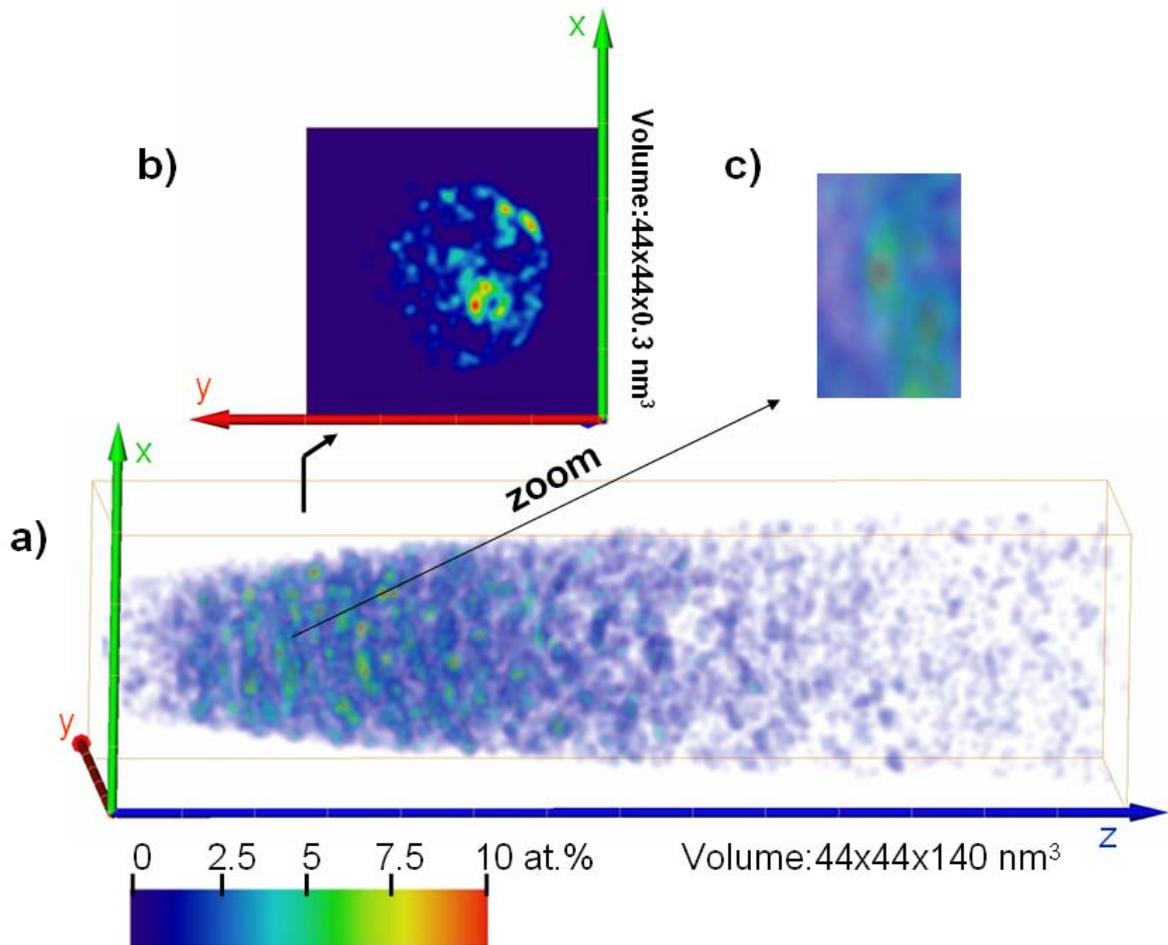


Figure 19: (a) La cartographie 3D en concentration en B^{11} dérivée de la LaWaTAP. La concentration en bore varie entre 0% (bleu) et 10% (rouge). (b) Une section transverse de la cartographie 3D représentée en (a). Cette image montre le champ de concentration dans une tranche fine, de 0,3 nm d'épaisseur, parallèle à la surface de l'échantillon (x,y) à une profondeur (z) proche du pic d'implantation. (c) Image agrandie (zoom) montrant un amas de bore (6nm de diamètre et 2 nm d'épaisseur) (17) ⁷.

⁷ Cette image a été réalisée par F. Vurpillot (GPM-Université de Rouen) à l'aide du logiciel AVIZO.

III.3 Traitement thermique à 800°C pour 1h

Cette partie concerne la distribution du bore après 1h de recuit, à une température de 800°C. En comparant l'état présenté précédemment avec celui à 800°C, nous pouvons étudier l'évolution temporelle des défauts détectés par METHR et LaWaTAP, en faisant l'hypothèse d'une équivalence temps-température.

L'échantillon recuit à 800°C a été étudié par MET en section transverse. Cette étude a été réalisée dans le laboratoire CP2M de l'Université Paul Cézanne Aix Marseille III. L'image MET de la Figure 20 a été prise en axe de zone $[110]_{Si}$. Dans cette image, la surface de l'échantillon est bien délimitée par l'oxyde de silicium (SiO_2) de 2 nm d'épaisseur. À environ 15 nm en dessous de la couche d'oxyde, l'image MET illustre la présence d'une zone endommagée, représentée par des fortes déformations cristallines. Cette zone s'étend sur environ 50 nm. Contrairement au cas précédent (Figure 7), nous n'observons pas de défauts à ce grandissement.

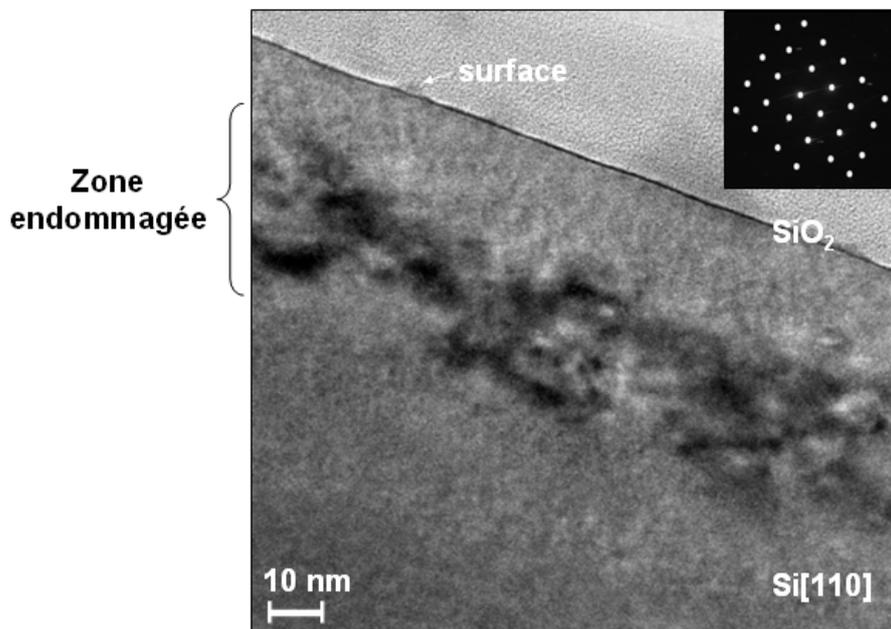


Figure 20 : Image MET en vue sur la tranche de l'échantillon $m-Si(B)_{800^{\circ}C1h}$. Cette image a été prise en axe de zone $[110]_{Si}$, comme le montre le cliché de diffraction.

En agrandissant l'image ci-dessus, nous avons pu voir plusieurs défauts dans la zone endommagée. La Figure 21.a montre l'image en haute résolution d'un défaut vu « debout »

(dans le plan (-111) du silicium), qui fait un angle de 55° avec le plan (001) (la surface). Le diamètre de ce défaut est d'environ 8 nm, supérieur à celui des défauts détectés pour l'échantillon m-Si(B)_600°C1h. Il a la forme de plaquette. Lors d'une analyse cristallographique (Figure 21.b), nous avons constaté que ce défaut se trouve dans le plan (-111) du silicium.

Nous rappelons que les boucles de dislocation (ou dislocation sessile de Frank, sessile : qui ne peut pas glisser) observées dans le silicium implanté sont composées de portion de bicouche complètes de plan {111}, qui s'insère en position de faute dans l'empilement régulier des plans {111} du silicium, avec un vecteur de Burgers $b=a/3\langle 111 \rangle$ (18). Ainsi, nous pouvons conclure que le défaut de la Figure 21.a est une boucle de dislocation. Ce résultat est en accord avec les travaux de Claverie et al. (7) où ont observé la transformation des défauts {113} en boucles de dislocation, à une température proche de 800°C .

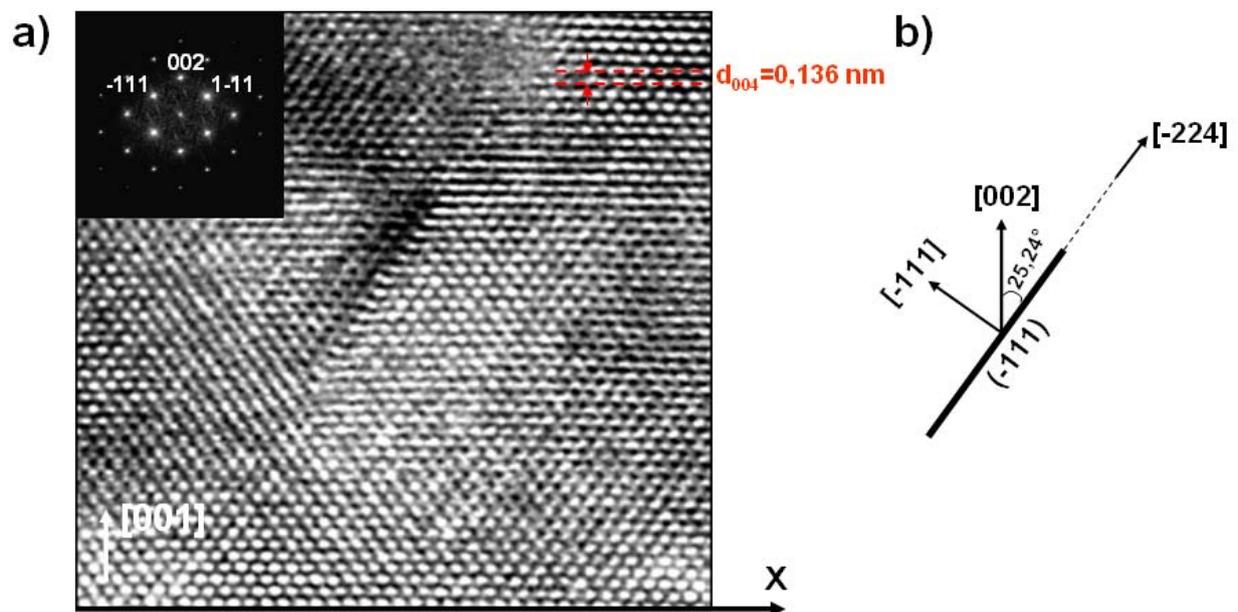


Figure 21 : Image METHR d'un défaut vu « debout ». Nous avons travaillé en axe de zone $[110]_{\text{Si}}$, comme le montre le cliché de diffraction associé à cette image. La surface implantée (selon le plan (001)) est perpendiculaire à l'image MET et parallèle à l'abscisse (ox).

La Figure 22.a montre une autre boucle de dislocation observée après un recuit thermique à 800°C , 1h. Cette boucle se trouve dans le plan (1-11) du silicium, plan qui fait un angle de 55° avec la surface.

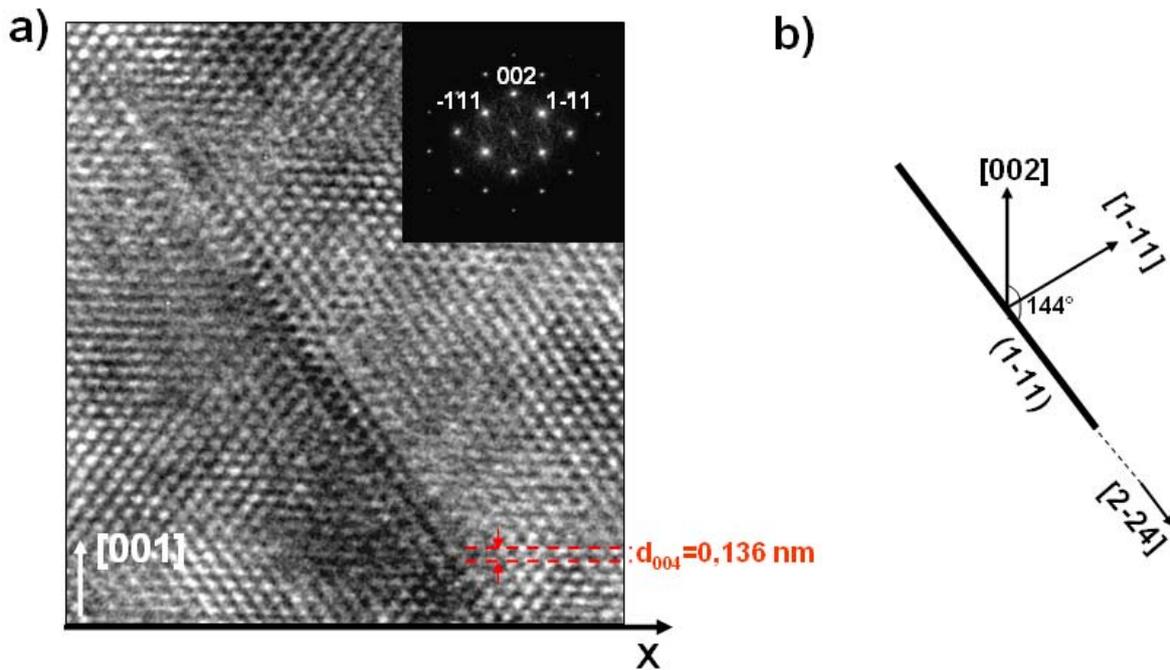


Figure 22 : Image METHR d'un autre défaut similaire à celui de la Figure 21. Nous avons travaillé en axe de zone $[110]_{Si}$, comme le montre le cliché de diffraction associé à cette image. La surface de l'échantillon est perpendiculaire à l'image MET et parallèle à l'abscisse (ox).

En résumé, si après un recuit à $600^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ nous avons observé des défauts $\{113\}$, pour un recuit à $800^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ nous avons observé des boucles de dislocation. Ceci est en accord avec l'évolution thermique des défauts (7) : les défauts $\{113\}$ peuvent évoluer vers des boucles de dislocation.

Le volume tridimensionnel ($36 \times 36 \times 150 \text{ nm}^3$) reconstruit (Figure 23) montre que la distribution du bore n'est pas homogène. Le bore s'accumule pour former des amas de forme semblable à ceux observés pour l'échantillon m-Si(B) $_{600^{\circ}\text{C}1\text{h}}$. Ces amas ne sont pas observés tout le long du profil de concentration, mais seulement dans la zone proche du pic d'implantation (entre 10 et 70 nm). Généralement, les amas de bore sont parallèles à la surface, mais il existe parmi eux certains amas qui font un angle de 25° à 45° avec celle-ci. Probablement ces amas inclinés représentent les boucles de dislocation observées lors des études METHR présentées auparavant. Les autres amas de bore parallèles à la surface peuvent correspondre tout simplement aux amas de bore observés à $600^{\circ}\text{C}/1\text{h}$, qui ont crû lors d'un recuit à $800^{\circ}\text{C}/1\text{h}$.

Au début de la reconstruction 3D présentée dans la Figure 23.b, nous observons que la surface de silicium est décorée par une couche d'oxyde SiO_2 de 2 nm épaisseur. Comme nous pouvons voir dans la Figure 24, nous détectons aussi la couche de protection constituée du silicium polycristallin. Cette couche est déposée pour protéger la zone implantée du faisceau de Ga^+ . Ne contenant pas de bore, cette couche n'est pas prise en compte lors de la comparaison entre le SIMS et la SAT, de la même manière que dans les échantillons présentés auparavant.

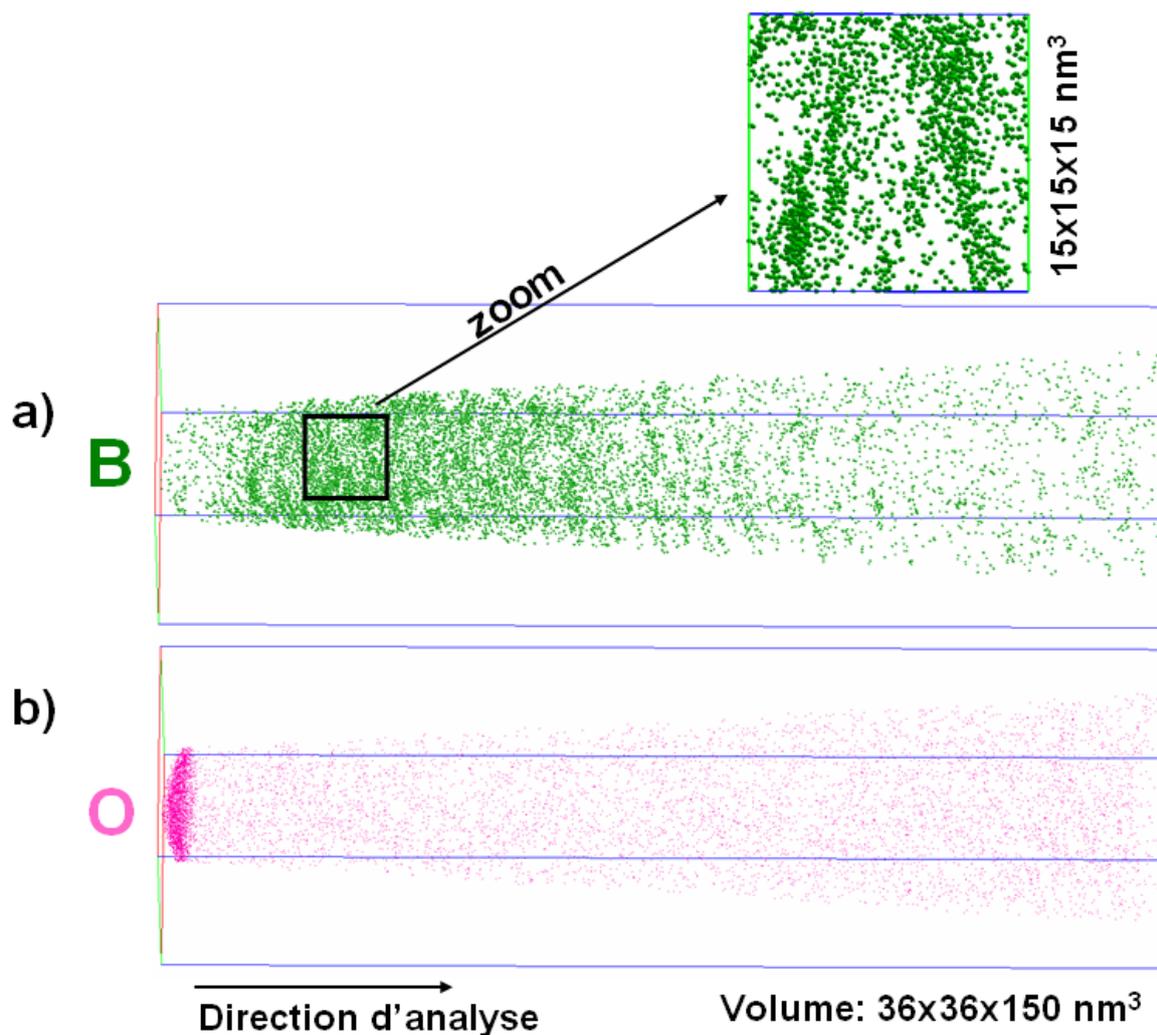


Figure 23 : La reconstruction 3D du a) bore (vert) et b) oxygène (rose) dans le volume analysé ($36 \times 36 \times 150 \text{ nm}^3$) pour l'échantillon $m\text{-Si(B)}_{800^\circ\text{C}1\text{h}}$. Une couche fine d'oxyde (2nm) a été détectée à la surface de l'échantillon. Une boîte sélectionnée de $15 \times 15 \times 15 \text{ nm}^3$ du volume analysé montre la distribution du bore dans le silicium.

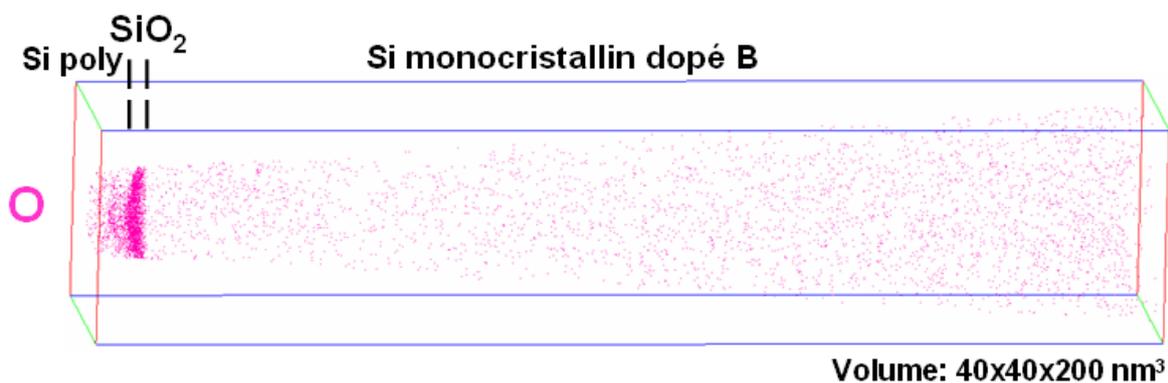


Figure 24 : La reconstruction tridimensionnelle de l'oxygène (rose) pour l'échantillon *m-Si(B)_800°C1h* montrant la présence d'une couche fine de silicium polycristallin, démarquée du substrat de Si monocristallin par la couche d'oxyde SiO_2 .

A partir de la reconstruction 3D du bore, présentée dans la Figure 23.a, nous avons réalisé son profil de concentration (Figure 25). Pour pouvoir comparer la SAT avec le SIMS, nous avons soustrait le bruit de fond du profil de sonde (1×10^{19} at/cm³). Nous observons que les deux profils SIMS et LaWaTAP sont en bon accord. Toutefois, une différence est remarquée près de la surface. Le profil SIMS indique une concentration en bore de 2×10^{20} at/cm³, alors que le profil APT indique 9×10^{19} at/cm³. La dose calculée à partir de ces deux profils est de 4×10^{15} at/cm², valeur proche de celle nominale (5×10^{15} at/cm²).

Le pic d'implantation (9×10^{20} at/cm³) est détecté à environ 30 nm de la surface. Dans la zone du pic d'implantation, le profil de sonde présente des fluctuations beaucoup plus importantes que celles observées pour l'échantillon *m-Si(B)_600°C1h*. Ces fluctuations peuvent être de deux natures différentes : les fluctuations statistiques qui proviennent de la boîte d'échantillonnage et les fluctuations de concentration en bore dus à la présence des amas de bore. Dans la zone agrandie du profil les fluctuations de concentration, bien plus importantes que les fluctuations statistiques, traduisent la présence des amas de bore.

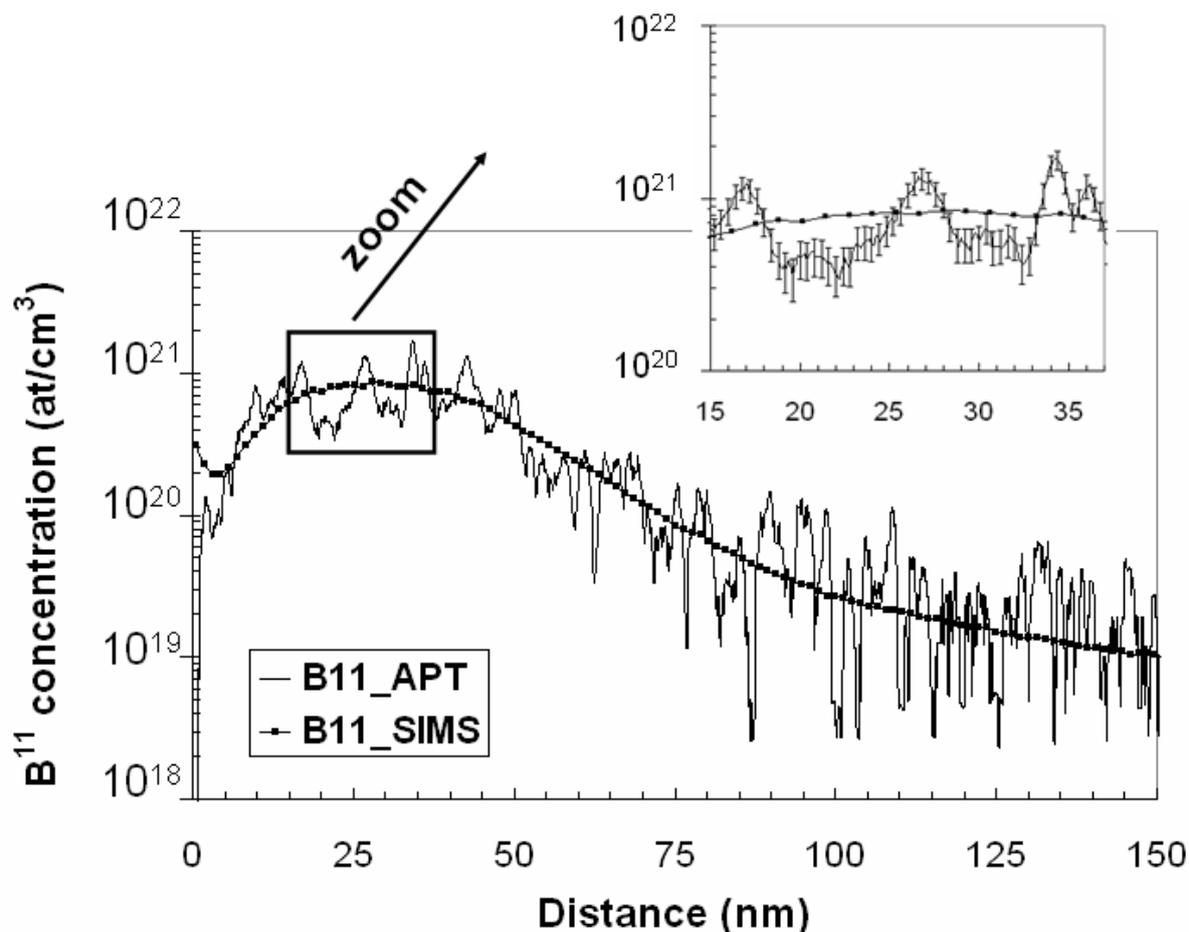


Figure 25 : Les profils de concentration en B^{11} obtenus par SIMS et LaWaTAP, après un recuit thermique à 800°C pendant 1h. La boîte d'échantillonnage nécessaire pour la construction du profil de concentration est de $15 \times 15 \times 1 \text{ nm}^3$.

La Figure 26.a donne le profil de concentration en bore à travers un amas situé dans la zone du pic d'implantation. La boîte d'échantillonnage utilisée pour la reconstruction de ce profil est de $3 \times 3 \times 1 \text{ nm}^3$.

Ce profil de concentration en bore met en évidence le cœur « c » et l'interface diffuse « c/m » de l'amas. Nous notons que l'interface entre le cœur et l'interface diffuse (lignes pointillées rouges) est dessinée arbitrairement (Figure 26). Le cœur de l'amas contient 23% de bore, tandis que l'interface diffuse contient seulement 10% de bore. Comme pour le recuit à 600°C , le cœur et l'interface de l'amas ont une largeur d'environ 1,2 nm et respectivement 0,6 nm.

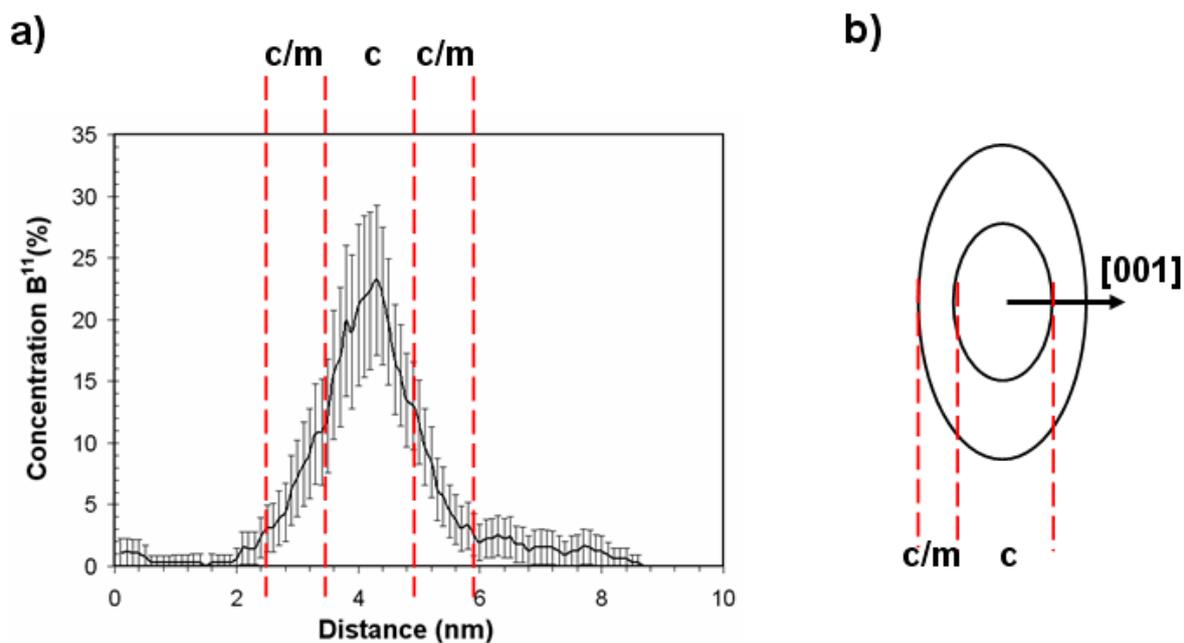


Figure 26 : Le profil de concentration en B^{11} à travers un amas. La boîte d'échantillonnage ($3 \times 3 \times 1 \text{ nm}^3$) a été déplacée par pas de $0,1 \text{ nm}$ à travers l'amas dans une direction parallèle à l'axe z . b) La schématisation d'un amas : le cœur (c) et l'interface cœur/matrice (c/m).

La cartographie 3D de concentration en bore (Figure 27.a) montre des modulations de concentration entre 0% (bleu) et 20% (rouge). Ainsi, on remarque des amas avec un cœur très riche en bore (20%), mais aussi des amas avec le cœur moins riche (environ 10%) (Figure 27.c). Pour la première catégorie d'amas la concentration en bore au niveau de l'interface cœur/matrice est d'environ 10%, tandis que pour la deuxième catégorie elle est de seulement 5%. Dans la Figure 27.a les amas riches en bore sont majoritairement parallèles à la surface d'analyse. Néanmoins, il existe des défauts comme celui représenté dans la Figure 27.b qui sont inclinés par rapport à la surface. De plus, la vue de profil (Figure 27.b), ainsi que la vue de haut d'une tranche très fine de $0,3 \text{ nm}$ (Figure 27.c) montrent que ces amas ont une forme de plaquette.

Un autre aspect intéressant est que l'amas de bore de la Figure 27.b semble être formé par une coagulation de plusieurs petits amas avec des cœurs très riches en bore.

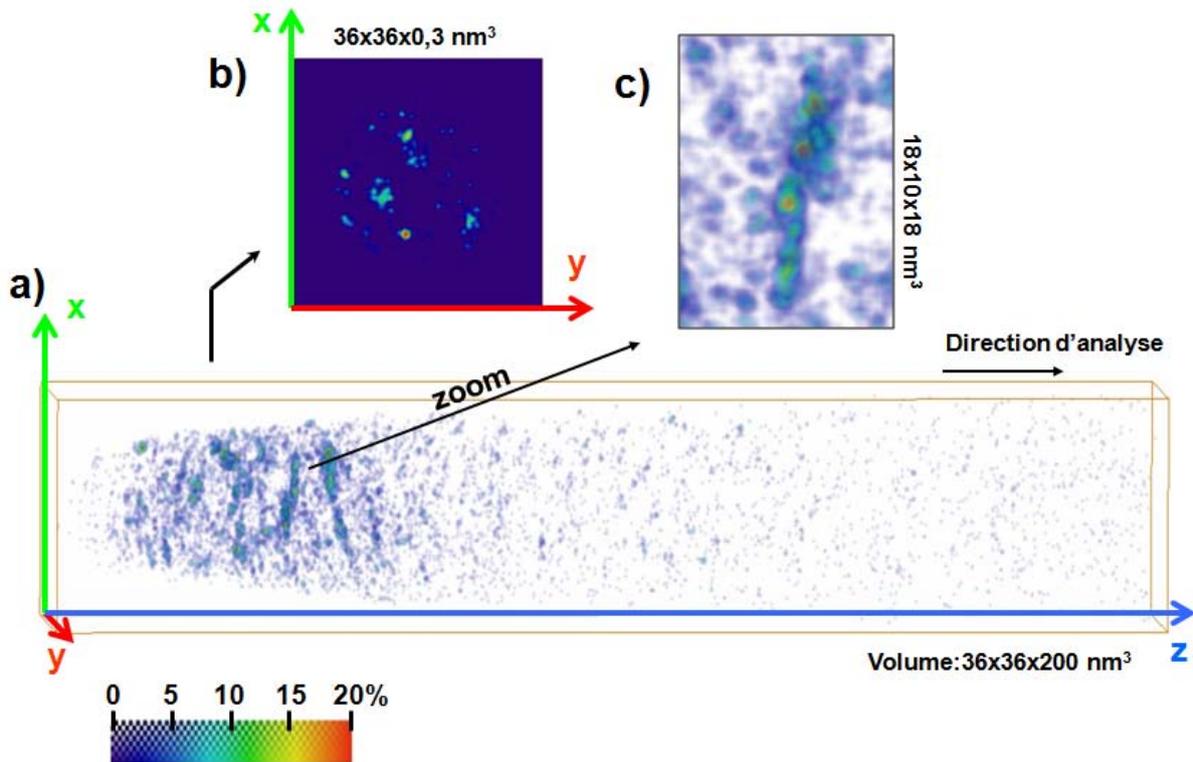


Figure 27: (a) Cartographie 3D en concentration en B^{11} dérivée de la LaWaTAP. La concentration en bore varie entre 0% (bleu) et 20% (rouge). (b) Section transverse de la cartographie 3D représentée en (a). Cette image montre le champ de concentration dans une tranche fine, de 0,3 nm d'épaisseur, parallèle à la surface de l'échantillon (x,y) à une profondeur (z) proche du pic d'implantation. (c) Image agrandie (zoom) montrant un amas de bore (14 nm de longueur (selon x) et 1,5 nm d'épaisseur (selon z))⁸.

III.4 Traitement thermique à 900°C pour 1h

Dans cette section, nous allons étudier la distribution du bore dans l'échantillon après un recuit à 900°C pendant 1h (m-Si(B)_900°C1h). Comme auparavant, nous détaillons d'abord les études MET et ensuite celle réalisées par LaWaTAP et SIMS.

L'échantillon m-Si(B)_900°C1h a été étudié par MET en section transverse, en axe de zone $[110]_{Si}$. Après un recuit à 900°C pendant 1h, la couche de défauts est très rapprochée de la surface de silicium monocristallin (à 7 nm de la surface) et elle s'étend sur environ 45 nm. L'image en MET de la Figure 28 est réalisée en champ sombre à deux ondes (le faisceau

⁸ Cette image a été réalisée par F. Vurpillot (GPM-Université de Rouen) à l'aide du logiciel AVIZO.

transmis (000) et le faisceau diffracté (004)). Dans ce mode, on sélectionne seulement le faisceau diffracté ($g=004$). Alors, les défauts apparaissent plus clairs que le cristal parfait. Dans la Figure 28, nous remarquons deux boucles de dislocations, encerclées par une ligne pointillée noire. Ces boucles de dislocation se situent dans la zone du pic d'implantation (25 nm). La boucle située à droite de l'image MET fait un angle de 55° avec la surface (elle se situe dans le plan de type (-111) du silicium) tandis que celle à gauche de l'image MET fait un angle de moins de 20° avec la surface.

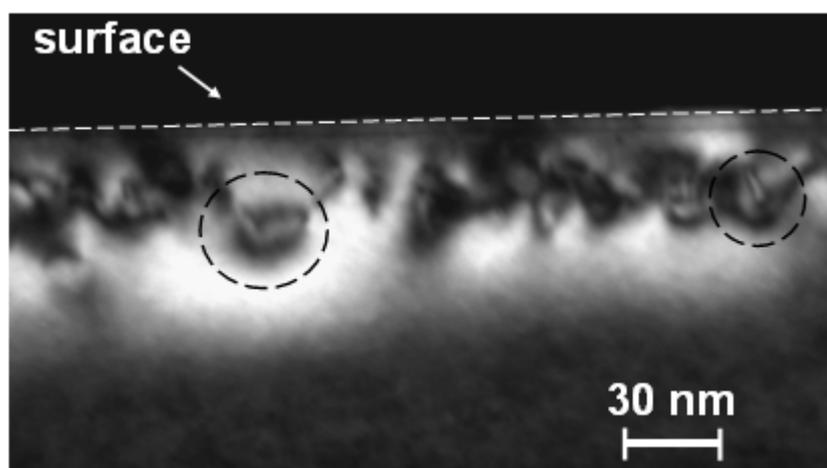


Figure 28 : Image MET en vue transverse des défauts présents dans la matrice de silicium. Cette image a été prise en axe de zone $[110]_{Si}$, en deux ondes avec $g=004$ ⁹.

Cette méthode est bien adaptée pour visualiser la présence des défauts et à quelle profondeur ces défauts se situent. Mais, elle est inadaptée pour mesurer la taille des défauts. Une étude statistique de la distribution en taille nécessite de visualiser les détails fins, proches du cœur des défauts. Pour cela on utilise, comme dans les cas précédents, la technique du faisceau faible (WBDF). Dans cette configuration (WBDF $(-g, 2g)$ avec $g=004$), on observe dans la Figure 29 que seuls les défauts apparaissent avec un contraste intense. En ce qui concerne la taille des défauts, nous constatons la présence de deux catégories de défauts. Des défauts de petite taille (largeur de 6 à 10 nm et longueur de 8 à 18 nm), montrés sur l'image MET par des flèches et des défauts de grande taille (largeur de 16 à 20 nm et longueur de 20 à 44 nm), encerclés par une ligne pointillée noire.

⁹ Cette analyse a été réalisée par P-F Fazzini (LAAS, Toulouse).

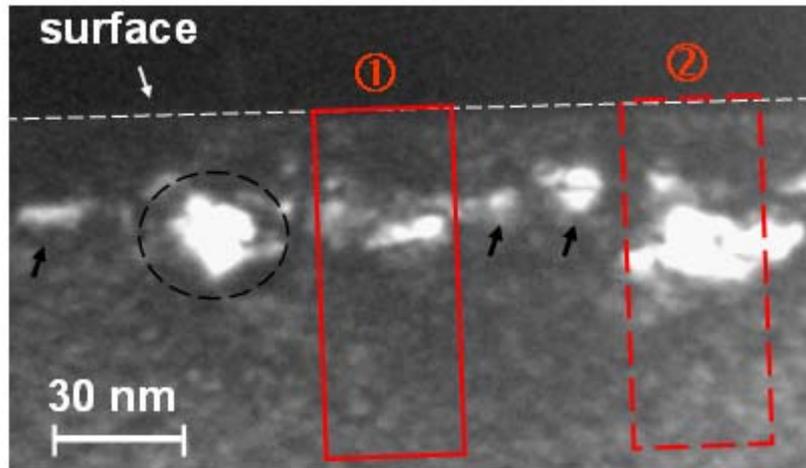


Figure 29 : Image MET en vue transverse des défauts présents dans la matrice de silicium. L'image a été prise en axe de zone $[110]_{Si}$, en mode WBDF $(-g, 2g)$ avec $g=004^{10}$.

Pour mieux comprendre la nature de ces deux catégories des défauts, nous avons utilisé la LaWaTAP. La reconstruction tridimensionnelle du volume analysé ($45 \times 45 \times 222 \text{ nm}^3$) donné en Figure 30 correspond à une zone probablement de type ① représentée sur la Figure 29. La distribution du bore révèle la présence des zones riches proches de la surface. Les objets présents sont allongés et parallèles à la surface (au plan (001)). Contrairement aux cas présentés auparavant (600°C et 800°C), la forme des amas est mal définie car les objets sont plus grands et plus rapprochés l'un de l'autre.

¹⁰ Cette analyse a été réalisée par P-F Fazzini (LAAS, Toulouse).

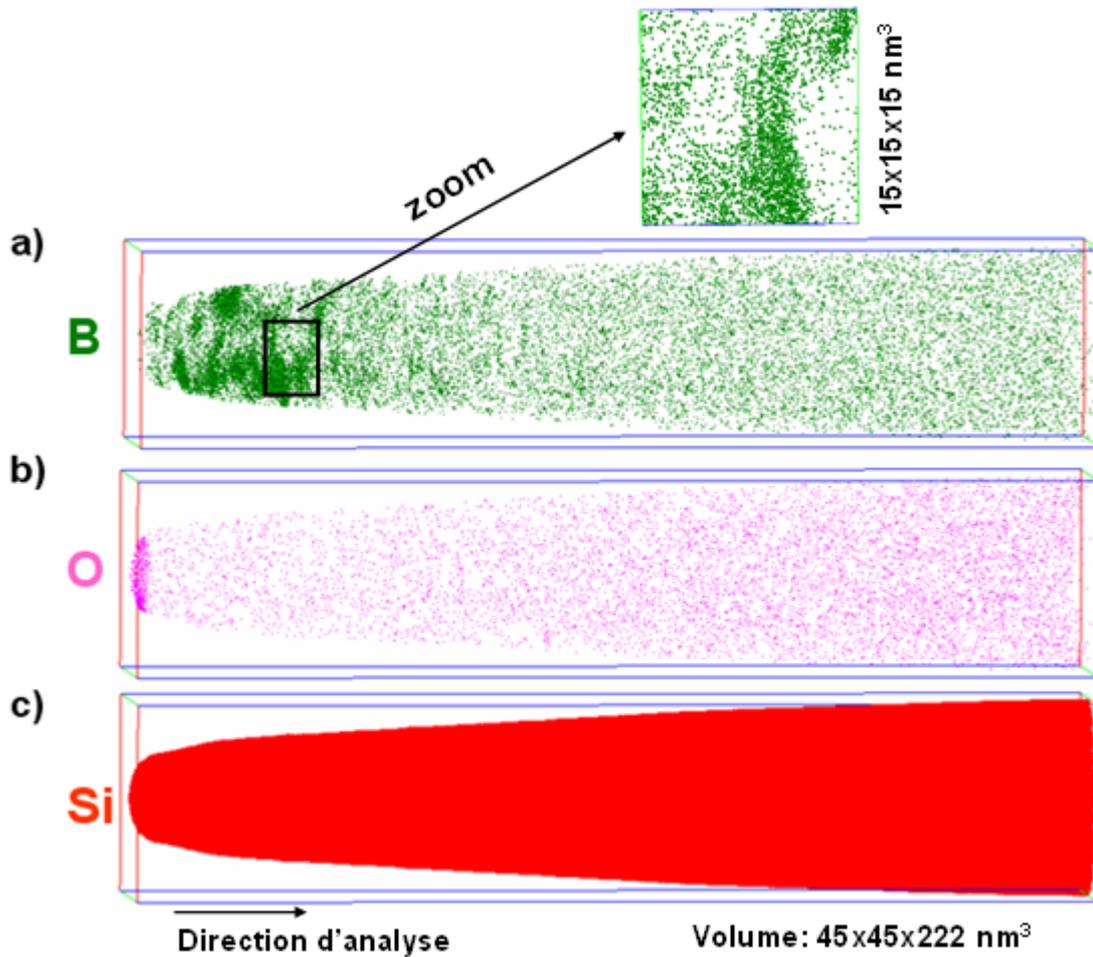


Figure 30 : La reconstruction 3D du a) bore (vert), b) oxygène (rose) et c) silicium dans le volume analysé ($45 \times 45 \times 222 \text{ nm}^3$) pour l'échantillon *m-Si(B)_900°C1h*. Une couche fine d'oxyde (2nm) a été détectée à la surface de l'échantillon. Une boîte sélectionnée de $15 \times 15 \times 15 \text{ nm}^3$ du volume analysé montre la distribution du bore dans le silicium.

Le profil de concentration corrigé (le bruit de fond de $1,5 \times 10^{19} \text{ at/cm}^3$) est comparé à celui du SIMS dans la Figure 31. Les deux profils sont proches. De nouveau, le profil SIMS montre une concentration en bore supérieure ($4,5 \times 10^{20} \text{ at/cm}^3$) en surface. Cette zone correspond à la couche d'oxyde SiO_2 de 2 nm épaisseur (Figure 30.b). La LaWaTAP ne détecte pas de bore dans la couche d'oxyde, contrairement aux études SIMS. Par contre, après cette couche d'oxyde, la concentration en bore monte rapidement à $4,5 \times 10^{20} \text{ at/cm}^3$. Bien évidemment, le résultat de sonde montrant l'absence du B dans la couche SiO_2 est beaucoup plus fiable que celui de SIMS, sachant que les mesures SIMS sont erronées en surface à cause des « effets de surface », propres à cette technique.

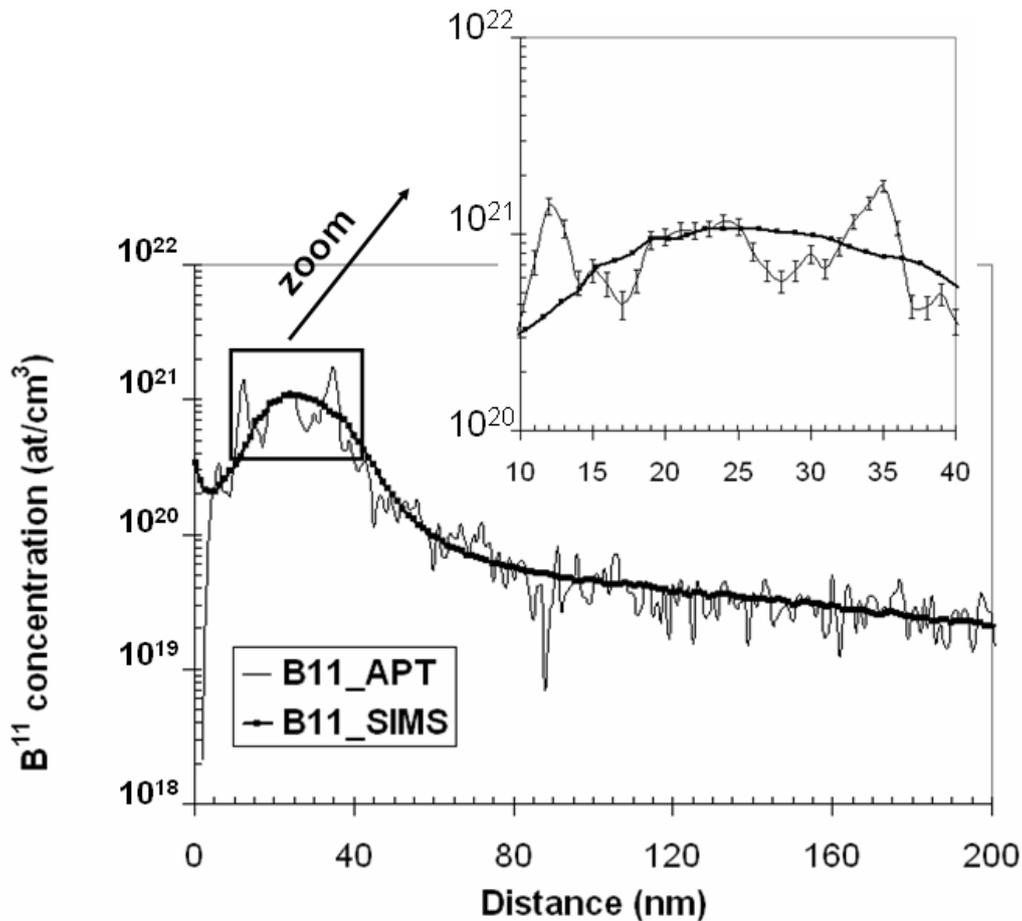


Figure 31 : Les profils de concentration en B^{11} obtenus par SIMS et LaWaTAP, après un recuit thermique à 900°C pendant 1h. La boîte d'échantillonnage nécessaire pour la construction du profil de concentration est de $15 \times 15 \times 1 \text{ nm}^3$.

La dose calculée à partir des profils de sonde et de SIMS est de $4,4 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$, valeur proche de la dose nominale ($5 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$). Le pic d'implantation (10^{21} at/cm^3) se situe à 25 nm de la surface de l'échantillon. Dans la zone du pic d'implantation, le profil de sonde présente des fluctuations très importantes traduisant la présence d'amas très enrichis en bore.

La concentration dans le cœur des amas est d'environ 30%, pour les amas les plus riches en bore et d'environ 23%, pour les amas les moins riches en bore (Figure 32). Même si l'épaisseur de l'interface de ces amas est très faible par rapport à ceux observés à 600°C , nous pouvons estimer la concentration en bore au niveau de cette interface d'environ 15%. La vue de profil d'un amas détecté en sonde (Figure 32.c), ainsi que la vue de haut (Figure 32.b), montrent que la forme de ces amas est différente de celle de plaquette, forme observée pour les recuits à 600°C et 800°C .

Un autre aspect intéressant est que l'amas représenté dans la Figure 32.c à l'apparence d'une nébuleuse d'amas. Cela pourrait provenir d'une coagulation de plusieurs petits amas.

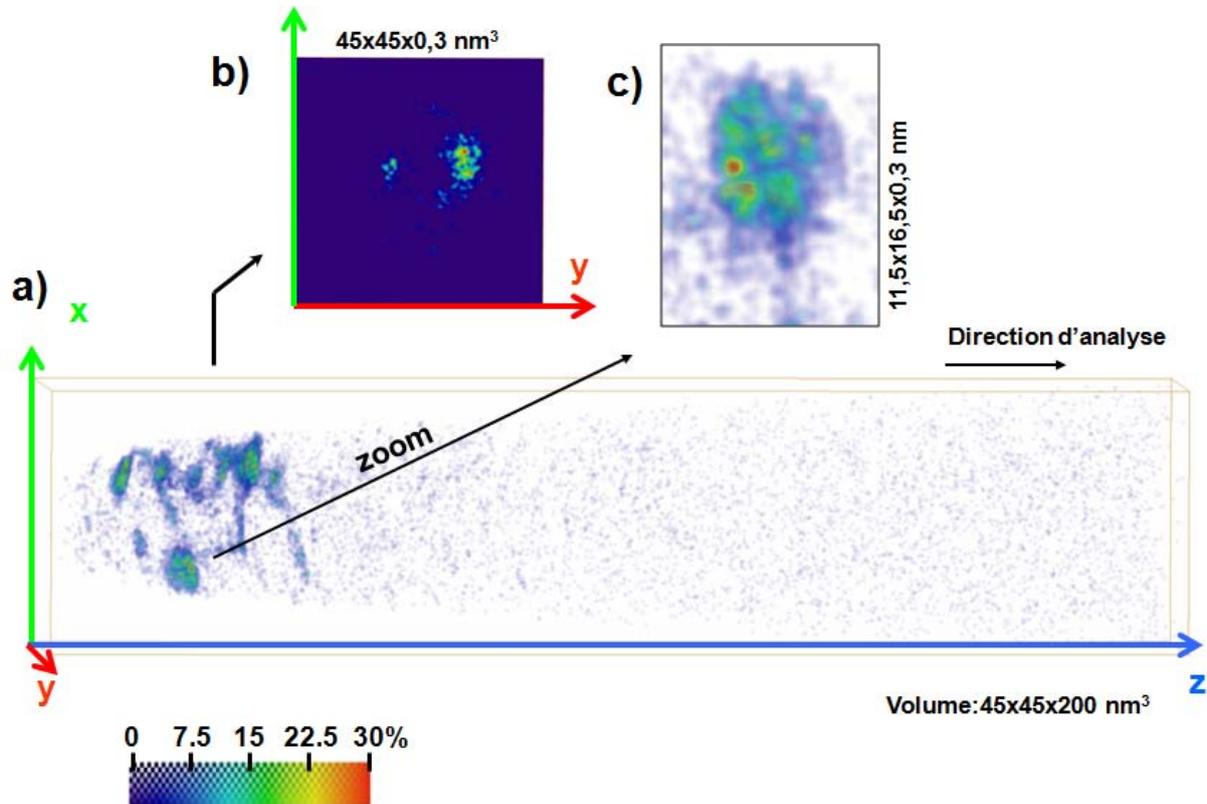


Figure 32 : (a) La cartographie 3D en concentration en B^{11} dérivée de la LaWaTAP. La concentration en bore varie entre 0% (bleu) et 30% (rouge). (b) Une section transverse de la cartographie 3D représentée en (a). Cette image montre le champ de concentration dans une tranche fine, de 0,3 nm épaisseur, parallèle à la surface de l'échantillon (x,y) à une profondeur (z) proche du pic d'implantation. (c) Image agrandie (zoom) montrant un amas de bore de 9 nm de longueur (selon x) et de 5,5 nm d'épaisseur (selon z)¹¹.

Une deuxième analyse (Figure 33) montre cette fois la présence d'un objet de grande taille (20 nm de longueur (selon x) et 10 nm d'épaisseur (selon z)), que nous allons l'appeler précipité. Ce volume de sonde correspond à une zone probablement de type ② représentée sur l'image MET, mettant en évidence une zone brillante, de taille plus importante que dans la zone ① (Figure 29).

¹¹ Cette image a été réalisée par F. Vurpillot (GPM-Université de Rouen) à l'aide du logiciel AVIZO.

Nous avons présenté dans cette section les amas de bore et les précipités de bore. Quelle est la différence entre les amas et les précipités de bore ? Nous appelons amas de bore tout objet diffus de petite taille, de concentration en bore éloignée de celle de la phase d'équilibre (comme SiB_3 et SiB_6 , selon le diagramme de phase) et les précipités de bore tout objet de taille plus importante que les amas de bore et de concentration en bore proche de la phase d'équilibre.

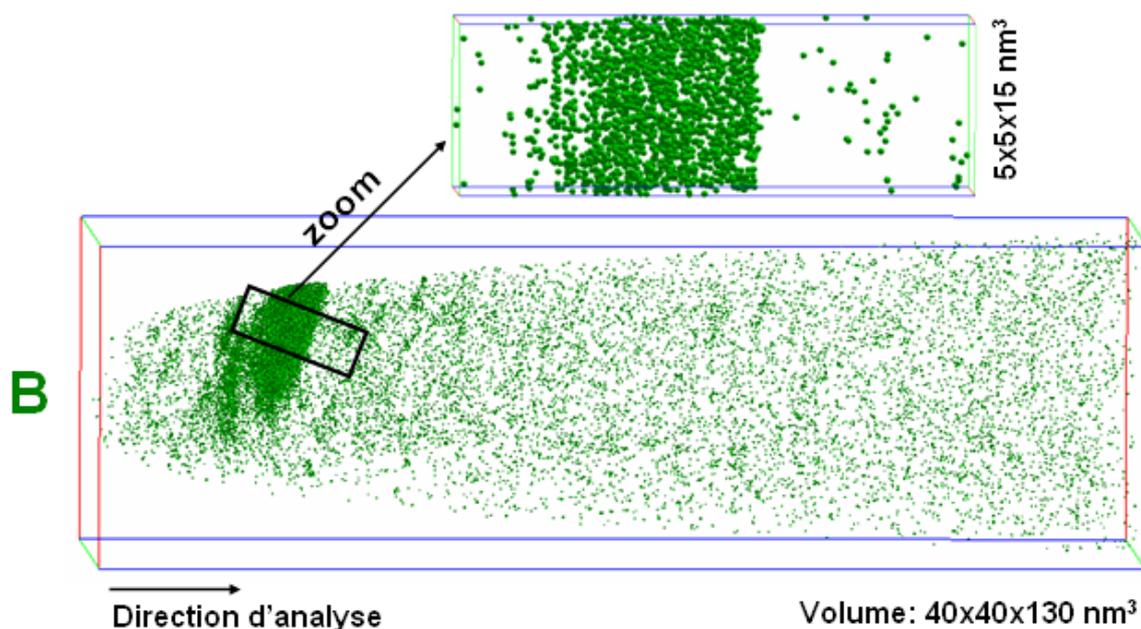


Figure 33 : La reconstruction 3D du bore (vert) dans le volume analysé ($40 \times 40 \times 130 \text{ nm}^3$) pour l'échantillon $m\text{-Si(B)}_{900^\circ\text{C}1\text{h}}$. Une boîte sélectionnée de $5 \times 5 \times 15 \text{ nm}^3$ du volume analysé montre la distribution du bore dans le précipité détecté en LaWaTAP.

Les profils à travers un amas (Figure 30.a) ainsi qu'à travers un précipité (Figure 33) sont donnés dans la Figure 34.

Le cœur de l'amas présente une concentration moyenne en bore de 23%, tandis que celui du précipité contient 82 % de bore. Même si l'épaisseur de l'amas et du précipité sont quasiment identiques (9 nm), l'interface amas/matrice est beaucoup plus abrupte pour le précipité que pour l'amas.

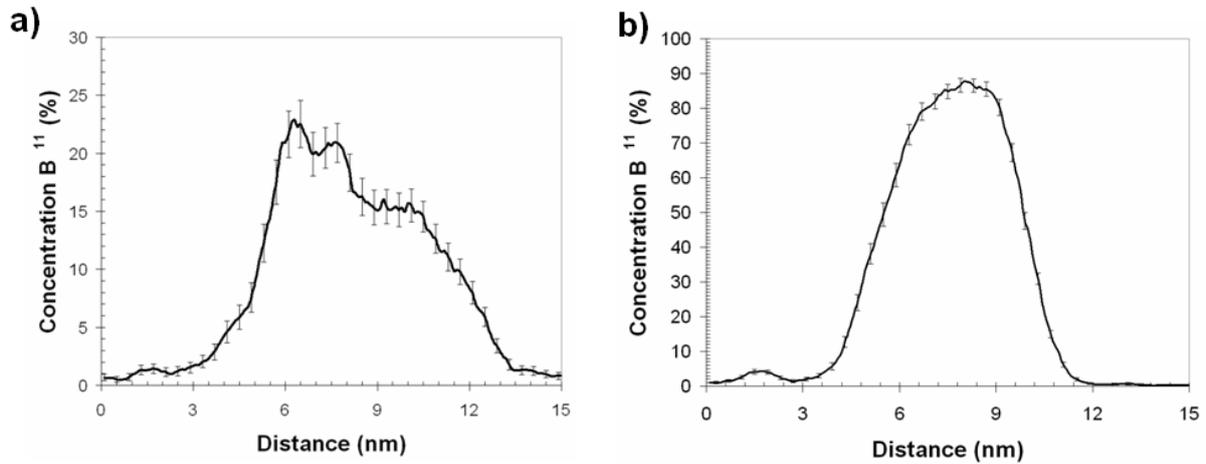


Figure 34 : Le profil de concentration en B^{11} à travers a) un amas d'épaisseur 9 nm et b) un précipité d'épaisseur 9 nm. La boîte d'échantillonnage ($3 \times 3 \times 1 \text{ nm}^3$) a été déplacée par pas de 0,1 nm à travers ces objets, dans une direction parallèle à $[001]$.

III.5 Traitement thermique à 900°C pour 5h

Nous avons analysé l'échantillon m-Si(B)_900°C5h à l'aide de la LaWaTAP (Figure 35), dans le but d'observer l'évolution des amas de bore détectés auparavant, à 900°C/1h.

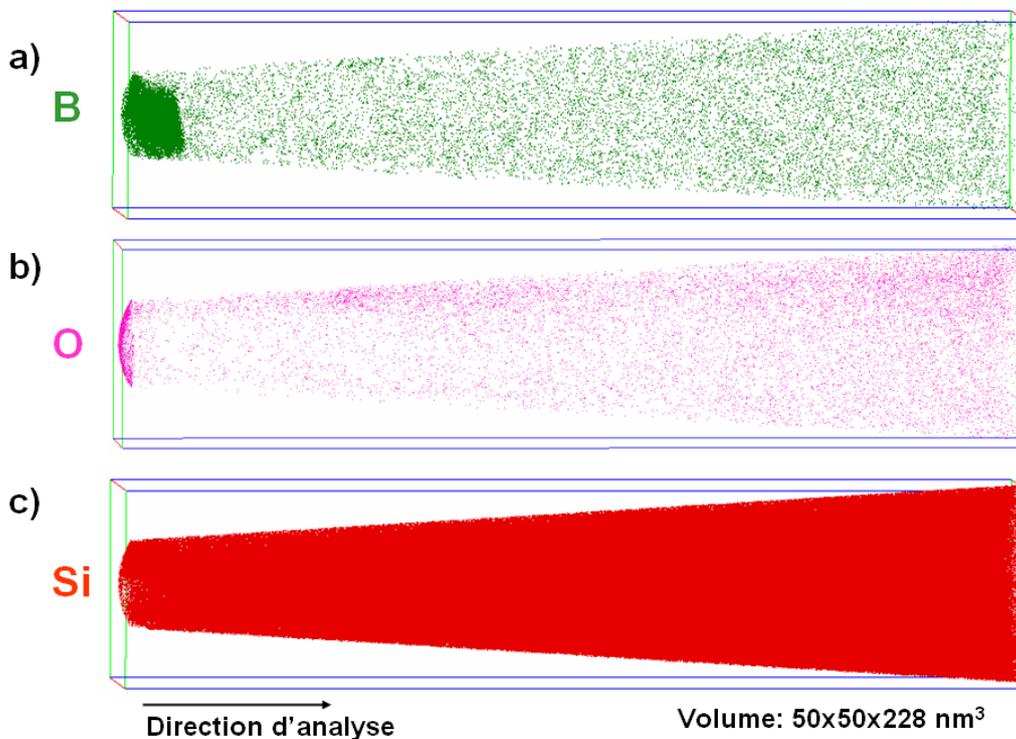


Figure 35 : La reconstruction 3D du a) bore (vert), b) oxygène (rose) et c) silicium (rouge) dans le volume analysé ($50 \times 50 \times 228 \text{ nm}^3$) pour l'échantillon m-Si(B)_900°C5h.

Après un recuit à 900°C/5h, la redistribution du bore est très différente de ce que nous avons vu auparavant (600°C/1h, 800°C/1h et 900°C/1h). Une zone de très forte concentration est observée sur la partie extrême de la pointe. Cette zone peut correspondre à une partie d'un précipité. Le bore s'accumule à la surface, laissant une faible quantité de bore dans le silicium d'environ 7×10^{19} at/cm³, valeur obtenue après avoir soustrait le bruit de fond ($1,5 \times 10^{19}$ at/cm³). Cette concentration en bore est très proche de la limite de solubilité du bore dans le silicium à 900°C ($6,9 \times 10^{19}$ at/cm³).

La Figure 36.a extraite de la Figure 35 (zone de $10 \times 10 \times 30$ nm³) met en évidence la présence d'un borure de silicium, d'environ 7 nm d'épaisseur. Il s'agit de la phase SiB₃, prédite par le diagramme de phase Si-B (1). Ainsi, après un recuit à 900°C pendant 5h le système s'est donc rapproché de l'équilibre et il est caractérisé par la présence des deux phases : SiB₃ et Si.

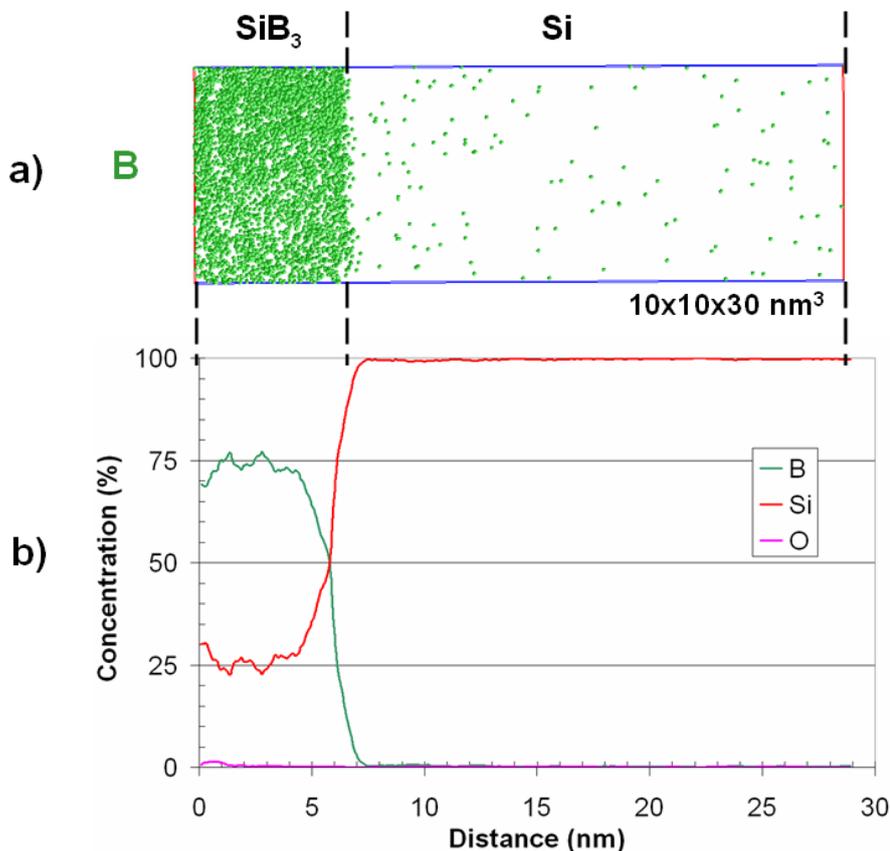


Figure 36 : a) Reconstruction 3D d'une boîte sélectionnée (de volume de $10 \times 10 \times 30$ nm³) du volume totale analysé montrant la distribution du bore dans une zone proche de la surface de silicium. b) Le profil de concentration en bore (vert), silicium (rouge) et oxygène (rose) dans la boîte sélectionnée. La boîte d'échantillonnage, utilisée pour réaliser ce profil, est de $10 \times 10 \times 1$ nm³.

Les résultats obtenus en SAT pour l'échantillons m-Si(B)_900°C5h nécessitent d'être confirmés par les études MET. En effet, la zone analysée en MET est beaucoup plus large que celle analysée en SAT, ce qui nous permettra de valider ou annuler la formation des précipités SiB_3 en surface. Malheureusement, faute de temps, ces études ne seront pas faites dans le cadre de cette thèse.

III.6 Discussion

Dans cette section, nous allons nous intéresser à la formation des amas riches en bore dans le silicium monocristallin. En effet, nous allons apporter des éléments de réponses à certaines questions laissées ouvertes dans la littérature : Comment s'opère la précipitation du Bore dans le silicium ? Est-ce que la précipitation apparaît dès l'ambiante ou plutôt après un recuit thermique ? Quelle est la concentration en bore dans les précipités ? Quelle est la densité de ces précipités ?

III.6.1 La précipitation dans le silicium monocristallin

Nous allons discuter maintenant sur le comportement du bore à l'ambiante, ainsi que durant les traitements thermiques (600°C/1h, 800°C/1h et 900°C/1h). Plus précisément, est-ce que ces germes de bore apparaissent dès l'ambiante ou après recuit thermique ? De plus, nous allons comprendre comment la concentration en bore dans les amas ou dans la matrice varie en fonction de la profondeur. Est-ce que cette variation suit le profil d'implantation de B ?

Dans la littérature, une sorte de confusion terminologique existe entre les défauts BIC's et les petits germes formés dans les systèmes sursaturés. Nous reconnaissons qu'il est difficile d'établir un critère de distinction entre les BIC's et les germes. La présence du silicium interstitiel n'est pas un bon critère car les deux, BIC's et germes, contient probablement des auto-interstitiels de silicium. Bien évidemment, nous gardons à l'esprit qu'il est difficile de démontrer expérimentalement l'existence d'auto-interstitiels de silicium dans les germes. Ceci s'explique par le fait que la SAT est incapable de faire la distinction entre le silicium interstitiel et celui substitutionnel. Nous savons que la SAT est l'unique technique capable de donner une image tridimensionnelle à l'échelle atomique du champ de concentration. Néanmoins, à cause de la résolution latérale limitée, cette technique n'apporte pas des informations sur la localisation exacte de chaque atome (substitutionnel ou interstitiel)

et donc il est impossible d'estimer la quantité des atomes interstitiels. En conséquence, même si la SAT permet de mettre en évidence des amas enrichis en bore, l'identification rigoureuse des BIC's ne peut pas être réalisée.

Tout de même, nous pensons que la taille est le seul critère possible. Dans la littérature, il a été reporté que les BIC's contiennent seulement quelques atomes (19), tandis que les germes, ayant une taille à l'échelle nanométrique, peuvent contenir une centaine d'atomes. Ainsi, nous considérons par la suite que les germes sont formés durant les tous premiers stades de germination. De plus, à cause des défauts ponctuels (interstitiels et lacunes) formés pendant l'implantation ionique, nous considérons que les BIC's et les germes enrichis en bore peuvent se former simultanément, même quand le contenu en bore est inférieure à la limite de solubilité du bore dans le silicium prévue par le diagramme de phase Si-B.

- **L'état après implantation ionique**

La reconstruction 3D de la Figure 37.a montre la redistribution des atomes de bore après implantation ionique, dans une zone sélectionnée du volume total analysé à l'aide de la LaWaTAP ($25 \times 10 \times 25 \text{ nm}^3$). Dans ce volume, nous n'observons pas d'amas de bore. Néanmoins, nous remarquons que le bore ne se distribue pas de façon totalement aléatoire. Est-ce une tendance réelle du point de vue statistique ? Pour détecter l'existence éventuelle d'amas ou d'un ordre à courte distance (tendance à l'amas), nous avons appliqué la méthode appelée 1NN (acronyme de « First Nearest Neighbour »- le premier plus proche voisin), développée récemment par T. Philippe et al. (20). Cette méthode a été détaillée dans l'Annexe 1. T. Philippe et al. (21) ont amélioré ce modèle prenant en compte l'existence possible d'interfaces amas-matrice diffuses. Nous appliquerons la méthode 1NN à deux phases en négligeant l'influence des interfaces, puisqu'il s'agit ici simplement de détecter un effet subtil de corrélation (tendance à l'amas). Aucun amas n'est visible de façon évidente (Figure 37.a). Nous notons que la méthode 1NN ne fait pas de différence entre amas et la corrélation entre paires B-B.

Dans la Figure 37.b, nous avons comparé la distribution observée, obtenue grâce aux données de sonde, avec la distribution théorique pour une phase, ainsi qu'avec celle pour deux phases. Le meilleur fit est obtenu pour le modèle à deux « phases ». Donc nous pouvons conclure sur le fait que le bore ne se distribue pas de façon homogène dans le volume de

sonde, mais une tendance subtile à l'amas existe. Bien que la méthode 1NN détecte cette tendance subtile à l'amas, elle n'identifie pas des amas individuels dans le volume reconstruit.

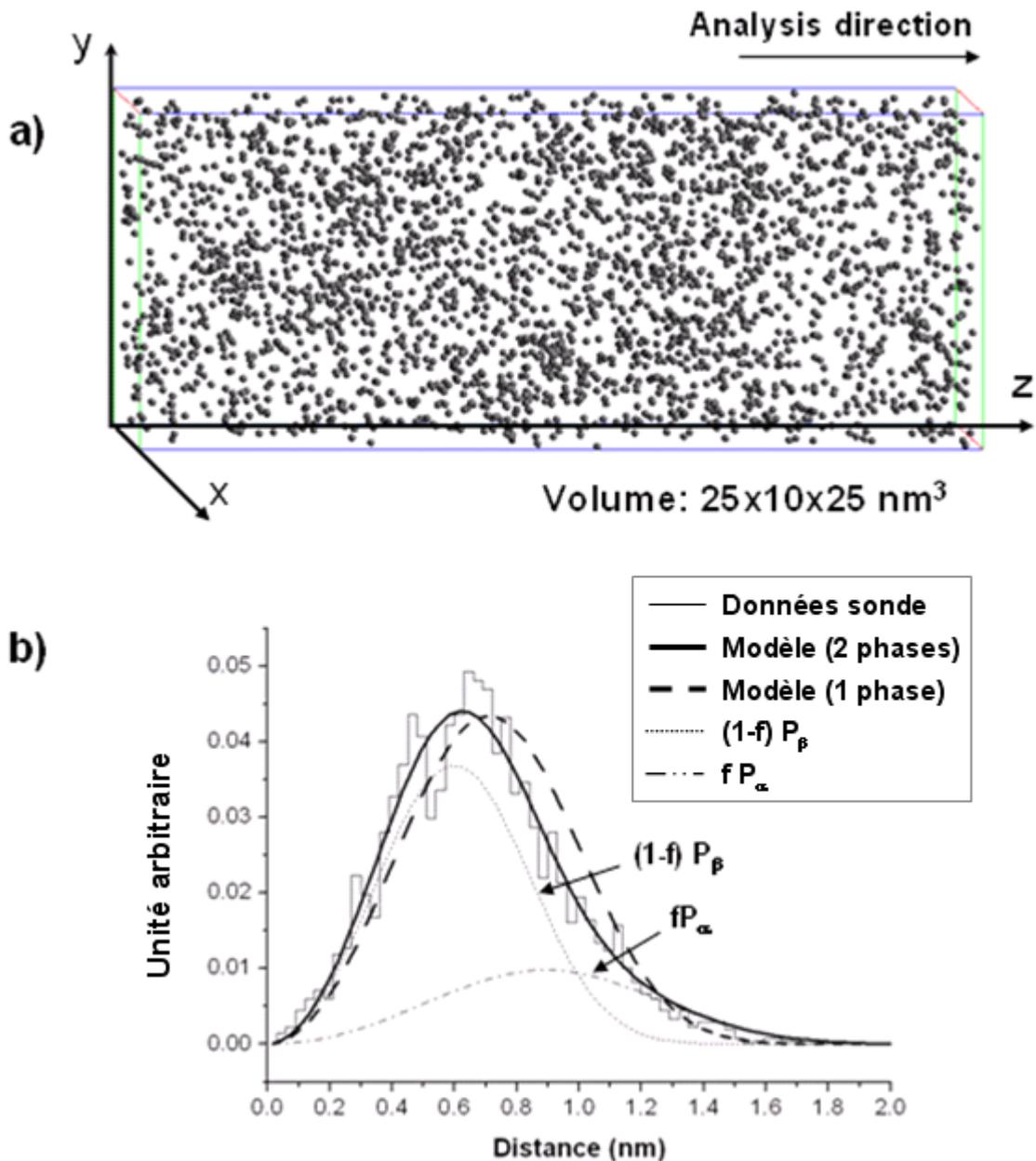


Figure 37 : a) Redistribution 3D des atomes de bore dans une partie du volume analysé ($25 \times 10 \times 25 \text{ nm}^3$) pour l'échantillon *m-Si(B)_TA*. b) La distribution de distances entre les plus proches voisins (ligne continue fine) observée lors des données de SAT. Comparaison avec la distribution théorique pour deux phases (ligne continue, en gras) et pour une phase (ligne pointillée, en gras). Nous avons représenté notamment la distribution caractéristique aux phases α ($P(r)_\alpha$ – le pic à droite) et β ($P(r)_\beta$ – le pic à gauche).

La Figure 37.b montre la distribution du bore caractéristique pour la phase α -matrice (pic à droite) et celle caractéristique pour la phase β -amas (pic à gauche). Les distances les plus probables (r) reliées aux deux phases sont très proches l'une de l'autre ($r_\alpha = 0,6$ nm et $r_\beta = 0,9$ nm). La composition du bore dans la phase α et dans la phase β ($X_\alpha = 0,82\%$ et $X_\beta = 2,7\%$) peut être déterminée à l'aide de l'équation suivante : $r_{\alpha,\beta} = \sqrt[3]{\frac{1}{2\pi Q X_{\alpha,\beta}}}$ (voir l'Annexe 1).

Compte tenu de l'invisibilité des amas dans le volume reconstruit (Figure 37.a), cette déviation subtile d'une solution solide aléatoire détectée par la méthode 1NN peut être interprétée comme un ordre à courte distance des atomes de bore (tendance à l'amas). Si ces amas de bore existent, ils sont si petits qu'il est impossible de les observer sur la reconstruction 3D de sonde (amas composé par quelques atomes seulement). Nous nous sommes posés la question si ces petits amas observés après implantation ionique, sans recuit thermique, peuvent être des petits BIC's ? Même si ces études de SAT nous n'ont pas permis de répondre à cette question, plusieurs auteurs, comme Collart et al. (22) ont affirmé que ces BIC's peuvent se former à l'ambiante, après une implantation ionique.

De plus, compte tenu de ces remarques, dans la section III.6.2 nous allons faire l'hypothèse selon laquelle la germination n'apparaît qu'au cours du recuit thermique.

• Evolution de la C_B dans les amas à 600°C, 800°C et 900°C

Les données de sonde atomique tomographique obtenues à 600°C, 800°C et 900°C ont été divisées en tranches de 10 nm épaisseur (z), afin d'étudier la composition des amas (X_β) et de la matrice (X_α) dans chaque tranche. De cette manière, la concentration moyenne du bore (X_0) peut-être considérée quasiment constante dans chaque tranche. Comme la force motrice de germination dépend de la concentration X_0 , alors on peut considérer que la force motrice est aussi constante dans chaque tranche.

Le but de cette étude est de déterminer la tendance générale de ces deux compositions, X_α et X_β en fonction de la profondeur (z), connaissant la composition moyenne en B (X_0). Pour déterminer les fractions X_α et X_β , nous avons appliqué la méthode 1NN étendue (21), c'est-à-dire en tenant compte des interfaces diffuses amas-matrice (voir l'Annexe 1). Notons que X_β est une concentration moyennée sur tous les amas contenus dans la tranche considérée.

La Figure 38 donne l'évolution de la concentration en bore dans les phases α et β , déterminée à partir de la méthode 1NN, en fonction de la profondeur d'analyse. Ces compositions ont été calculées pour les trois échantillons : m-Si(B)_600°C1h (Figure 38.a), m-Si(B)_800°C1h (Figure 38.b) et m-Si(B)_900°C1h (Figure 38.c).

Pour tous les échantillons, les compositions X_0 , X_α et X_β varient globalement de la même manière que le profil d'implantation ($X_0(z)$), voir aussi les profils d'implantation de la section III.2, III.3 et III.4).

A 600°C (Figure 38.a), la concentration maximale du bore dans les amas (8,9 %) et dans la matrice (1,3 %) est observée à une distance de 30-40 nm, distance qui correspond au pic d'implantation. Ces concentrations sont très semblables à celles données par la cartographie 3D de concentration en bore (Figure 19). Loin du pic d'implantation, la concentration en bore dans la matrice descend à une valeur de 0,3 %. Cette valeur est largement supérieure à la solubilité limite du bore dans le silicium à 600°C (5×10^{17} at/cm³), représentée sur la Figure 38.a par une ligne pointillée.

A 800°C (Figure 38.b), la concentration maximale du bore dans les amas (12 %) et dans la matrice (1,48 %) est observée à une distance de 20-30 nm, distance qui correspond au pic d'implantation du bore dans le silicium. Les concentrations de 12 % et de 1,3 % pour X_β et respectivement X_α sont très proches des observations expérimentales en SAT (Figure 27). De la même manière qu'auparavant, la concentration en bore dans la matrice est bien supérieure à la limite de solubilité du bore dans le silicium à 800°C (3×10^{19} at/cm³), même en se plaçant loin du pic d'implantation.

Les résultats obtenus pour l'échantillon recuit à 900°C/1h sont représentés dans la Figure 38.c. Ici, nous avons présenté la composition du bore dans les amas (maximum de 21 % pour une profondeur de 10-20 nm) et dans la matrice (maximum 1,5 % pour une profondeur de 30-40 nm), pour l'analyse de sonde atomique où nous avons observé des amas de bore et non pas des précipités. Dans ce cas, la concentration en bore dans les amas est très proche de celle donnée par la cartographie 3D en concentration en bore (Figure 32).

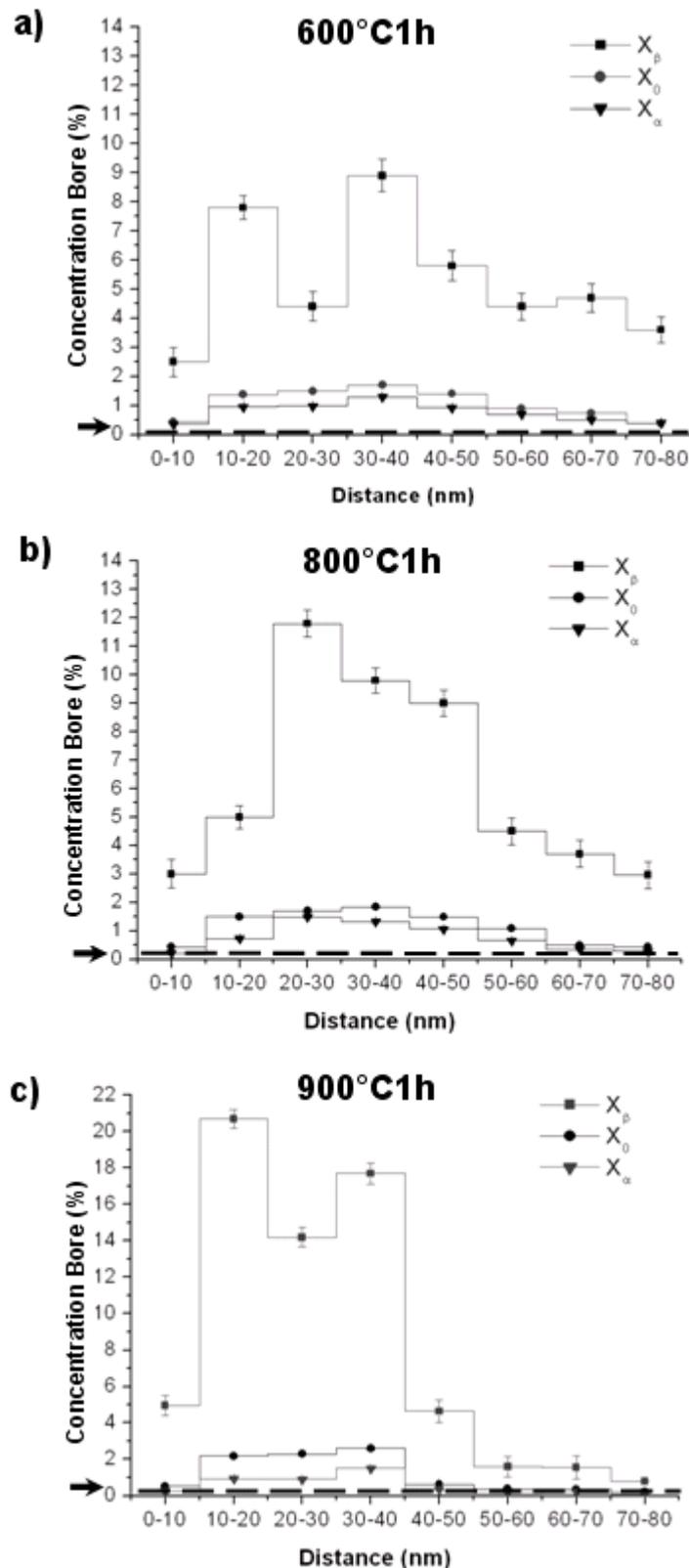


Figure 38 : La variation de la composition de bore dans les amas (X_β) et dans la matrice (X_α) en fonction de la distance pour les échantillons a) $m\text{-Si(B)}_{600^\circ\text{C}1\text{h}}$, b) $m\text{-Si(B)}_{800^\circ\text{C}1\text{h}}$ et c) $m\text{-Si(B)}_{900^\circ\text{C}1\text{h}}$. X_0 représente la composition moyenne du bore, calculée à partir des données de sonde atomique (23).

La fraction molaire de la phase β à 600°C, 800°C et 900°C, calculée à partir de la règle des leviers (voir Annexe 1), est donnée dans la Figure 39.a. Comme attendu, la fraction molaire est plus élevée au niveau du pic d'implantation. Nous constatons que la fraction molaire présente une légère augmentation à une profondeur d'environ 50-60 nm.

Connaissant la fraction molaire (f_m), nous pouvons calculer la fraction des paires B-B dans la phase β (f) à l'aide de l'expression $f = \frac{X_\beta}{X_0} f_m$. La variation de f en fonction de la distance à 600°C, 800°C et 900°C est donnée dans la Figure 39.b. Nous remarquons, que la fraction des paires B-B dans les amas augmente avec la température de recuit, c'est-à-dire la fraction moyenne des paires B-B dans les amas passe de 35% pour 600°C à 55% pour 900°C.

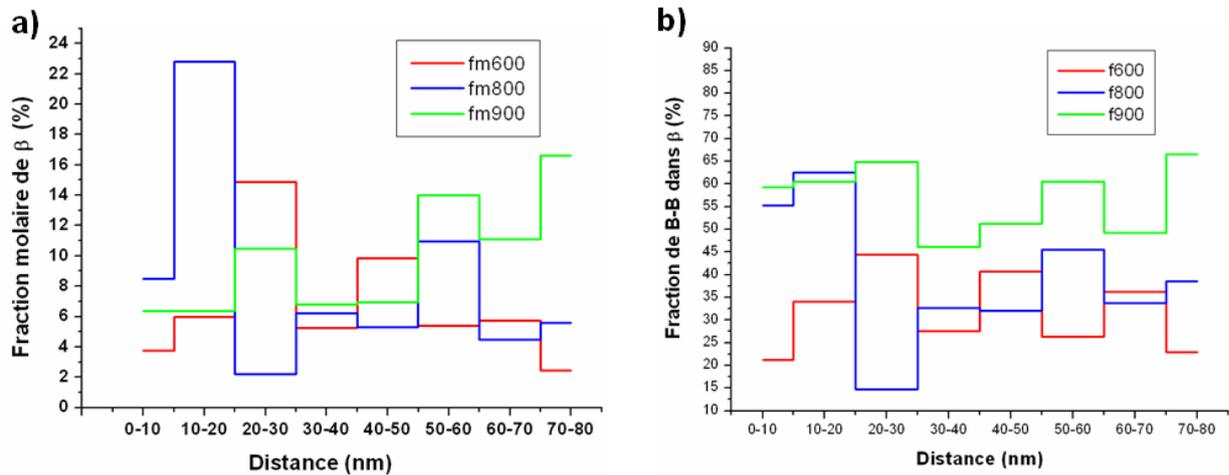


Figure 39 : a) La variation de la fraction molaire de la phase β en fonction de la profondeur à 600°C, 800°C et 900°C. b) La variation de la fraction des paires B-B dans la phase β en fonction de la profondeur à 600°C, 800°C et 900°C.

La dose inactive de bore, c'est-à-dire la quantité de bore piégé dans les amas, est donnée en multipliant f avec la dose initiale (5×10^{15} at/cm²). Nous obtenons ainsi une dose inactive de bore de $1,75 \times 10^{15}$ at/cm² à 600°C, de $2,25 \times 10^{15}$ at/cm² à 800°C et de $2,75 \times 10^{15}$ at/cm² à 900°C.

Un amas est généralement représenté comme étant formé par un cœur et par une interface très diffuse. Sachant qu'une partie des paires B-B appartiennent à l'interface cœur/matrice, nous utilisons le paramètre k (%) (21) comme étant le ratio des paires B-B

appartenant à cette interface. Dans le Tableau 2 nous représentons les valeurs de k pour chaque tranche de 10 nm épaisseur et pour chaque échantillon.

k	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-80
600°C	0,1	63	60	75	60,5	63,8	76,1
800°C	0,1	60	67	66	61	62	65
900°C	50	53	55	55	53	48	46

Tableau 2: La variation de k en fonction de la profondeur d'analyse à 600°C, 800°C et 900°C.

Si on regarde la tranche de profondeur 30-40 nm, nous constatons que le paramètre k diminue avec la température de recuit. Ainsi, plus la température de recuit est grande, plus l'interface cœur/matrice est appauvrie en paires B-B ou plus le cœur de l'amas est enrichie en paires B-B. Les interfaces deviennent de moins en moins diffuses ce qui est cohérent avec la thermodynamique du système : quand T augmente, on s'approche de la composition d'équilibre SiB_3 et les interfaces deviennent de plus en plus abruptes. Ces remarques sont en accord avec les résultats de SAT où nous avons observé que l'interface cœur/matrice devient de moins en moins diffuse quand la température de recuit augmente.

III.6.2 Evolution de la densité d'amas de bore à 600°C, 800°C et 900°C

Nous nous intéressons maintenant à la densité d'amas pour chaque recuit. Nous déterminons d'abord la densité d'amas, à partir des données de sonde et ensuite, nous comparons cette densité avec celle obtenue grâce à la théorie classique de la germination.

- **Lors des analyses de sonde atomique**

Les amas riches en bore observés après recuit thermique à 600°C, 800°C et 900°C ont été mis en évidence grâce à l'algorithme d'identification d'amas (24), (25). Le fonctionnement de l'algorithme est basé sur l'environnement local de chaque atome de l'analyse. Pour chacun d'entre eux, le programme vérifie dans une sphère virtuelle centré sur l'atome en question si la concentration en l'espèce considérée (espèce chimique constituant le précipité) dépasse un certain seuil. Les amas trouvés sont numérotés. Si un atome appartenant

à l'amas numéro 1 se trouve dans le voisinage (~ 1 nm) d'un atome qui appartient à l'amas numéro 2 alors les deux amas vont être regroupés. Les atomes n'étant pas marqués comme appartenant à des amas sont considérés comme appartenant à la matrice.

Pour l'échantillon m-Si(B)_TA, nous ne pouvons pas appliquer cet algorithme car nous avons un contraste trop faible entre les petits rassemblements de bore et la matrice. Nous considérons par la suite que la formation d'amas n'apparaît qu'après recuit thermique.

La Figure 40 montre les volumes 3D des échantillons recuits à $600^\circ\text{C}/1\text{h}$, $800^\circ\text{C}/1\text{h}$ et $900^\circ\text{C}/1\text{h}$ après une identification d'amas. Pour cela, nous avons utilisé un rayon de la sphère virtuelle de 1 nm (volume : 4 nm^3) et une concentration seuil de bore de 5%. A 600°C , nous observons des nombreux amas de petite taille (entre 4 et 6 nm) et de forme allongée. A 800°C et respectivement 900°C , ces amas sont moins nombreux et de taille plus importante. Comme attendu, la taille des amas augmente avec la température, tandis que la densité d'amas diminue avec celle-ci. Ceci s'explique par une force motrice de précipitation plus faible, mais la mobilité du bore est plus importante, ce qui conduit à une croissance accrue.

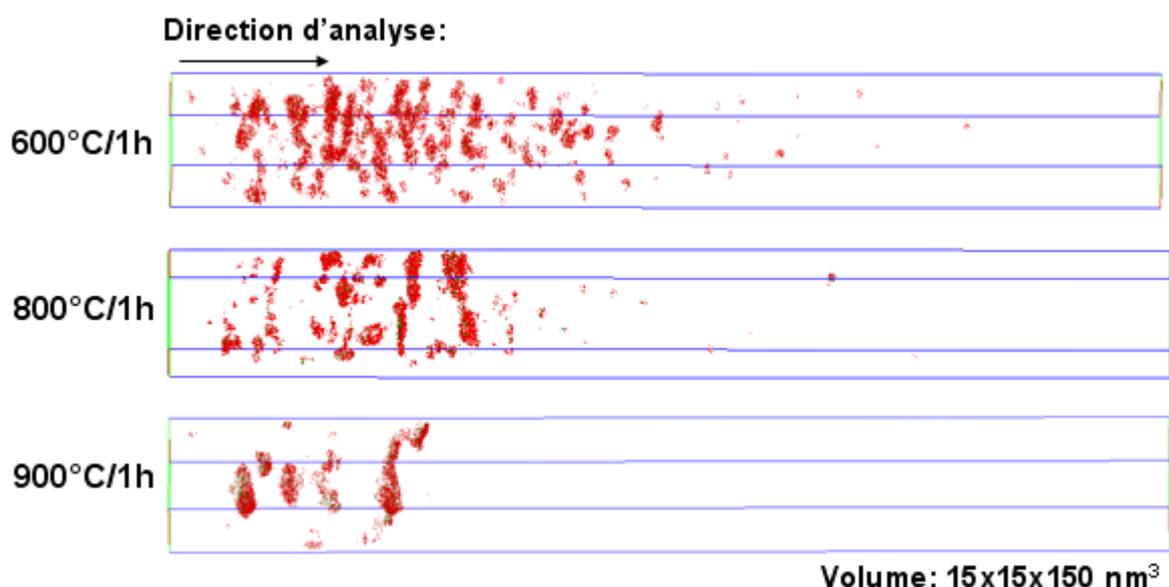


Figure 40 : Les volumes 3D de SAT ($15 \times 15 \times 150\text{ nm}^3$) à $600^\circ\text{C}/1\text{h}$, $800^\circ\text{C}/1\text{h}$ et $900^\circ\text{C}/1\text{h}$ après identification d'amas. Tous les atomes de l'amas sont représentés (Si en rouge et B en vert).

Grace à l'algorithme d'identification d'amas, nous pouvons calculer la densité d'amas dans chaque échantillon. Cette densité varie en fonction de la profondeur (Figure 40). Nous avons divisé chaque analyse en tranches de 10 nm d'épaisseur et nous avons calculé la densité

d'amas dans chaque tranche. A 800°C/1h et 900°C/1h, nous observons que le nombre d'amas dans une tranche est très faible. Ainsi, pour les échantillons m-Si(B)_800°C/1h et m-Si(B)_900°C/1h, nous avons réalisé plusieurs expériences et nous avons fait une somme d'amas détectés pour chaque tranche dans le but d'augmenter la statistique. Les résultats de ces calculs sont représentés dans la Figure 41.

Nous observons une répartition gaussienne de la densité pour les trois courbes, répartition très proche de celle du profil d'implantation. En particulier, ces courbes montrent un maximum ($2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ à 600°C, $1,7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ à 800°C et $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ à 900°C) au niveau du pic d'implantation (situé entre 20 et 30 nm en général), où la sursaturation et la force motrice pour la germination sont maximales. Comme attendu, la densité d'amas diminue avec l'augmentation de la température.

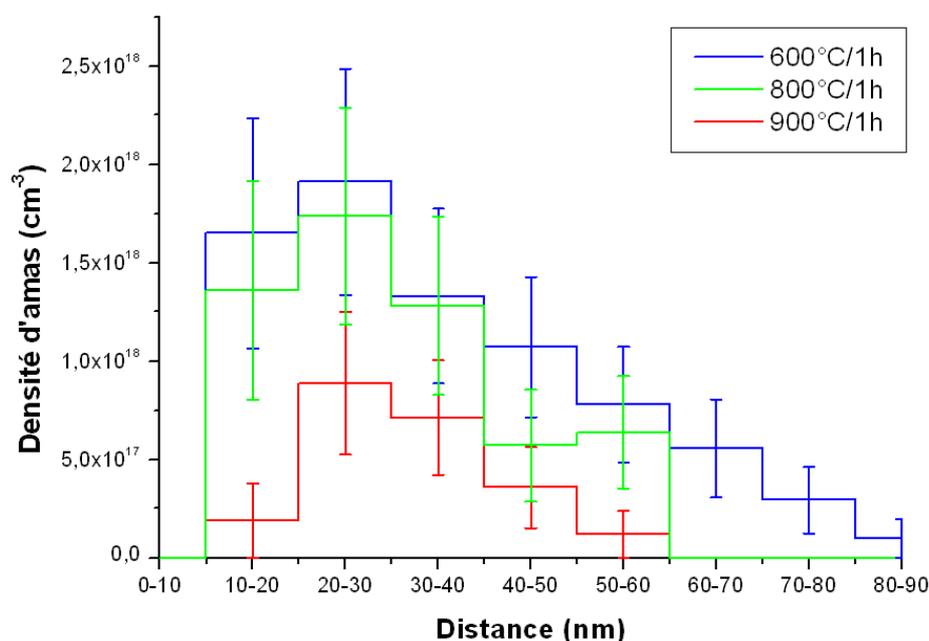


Figure 41 : La variation de la densité d'amas par tranches de 10 nm dans les échantillons : m-Si(B)_600°C/1h (en bleu), m-Si(B)_800°C/1h (en vert) et m-Si(B)_900°C/1h (en rouge).

- **Prévisions données par la théorie classique de la germination**

Le but de cette partie est de rendre compte qualitativement, de la tendance générale des caractéristiques microstructurales des amas en fonction de la profondeur, grâce à la théorie classique de la germination et de la croissance (détaillée dans le chapitre I.1.5).

La densité des précipités ayant un rayon supérieur au rayon critique r^* peut être exprimée à l'aide de la relation suivante : $N_p^* = K_n \exp(-\Delta G^*/kT)$ (26), où le facteur pré-exponentiel est proportionnel au nombre des sites de nucléation, et ΔG^* est la variation d'énergie nécessaire pour la formation d'un germe de taille critique r^* . Dans nos calculs, nous avons tenu compte de la forme de plaquette de germes caractérisée par un rapport épaisseur (selon z) sur rayon (selon x ou y) généralement de $1/3$, ce rapport étant déterminé lors des analyses LaWaTAP et MET. Ainsi ΔG^* peut être décrit en fonction de l'énergie d'interface (γ) et le rayon critique (r^*) de la manière suivante :

$$\Delta G^* = \frac{8\pi}{9} (r^*)^2 \gamma \quad \text{III.1}$$

Sachant que r^* est de la forme :

$$r^* = -\frac{5\gamma}{\Delta g_{ch}} \quad \text{III.2}$$

Δg_{ch} est l'énergie libre chimique motrice de germination par unité de volume. Comme la fraction atomique de bore est très faible ($\sim 1\%$) nous pouvons considérer le système Si-B comme une solution idéale. Dans ce cas, Δg_{ch} peut être approximé par la relation $\Delta g_{ch} = k_B T X_B^\beta \ln\left(\frac{X_B^\alpha}{X_B^{\alpha*}}\right)$, où X_B^β est la concentration en bore dans la phase β , X_B^α est la concentration en bore dans le silicium et $X_B^{\alpha*}$ est la limite de solubilité du bore dans le silicium. A partir de cette expression, nous avons calculé la force motrice de germination (Δg_{ch}) au pic d'implantation et nous avons constaté qu'elle diminue quand la température de recuit augmente (361 J/cm^3 à 600°C , 300 J/cm^3 à 800°C et 160 J/cm^3 à 900°C).

Nous gardons bien à l'esprit que la limite de solubilité du B dans le Si peut être différente d'un système biphasé : matrice de Si et amas de B (7 % en B) à un autre système biphasé : matrice de Si et précipités SiB_3 (75 % en B). Ceci est clairement schématisé dans la Figure 42 où la limite de solubilité du B dans le Si (X_α^{amas}) en présence des amas de B est supérieure à celle en présence de précipités SiB_3 ($X_\alpha^{SiB_3}$).

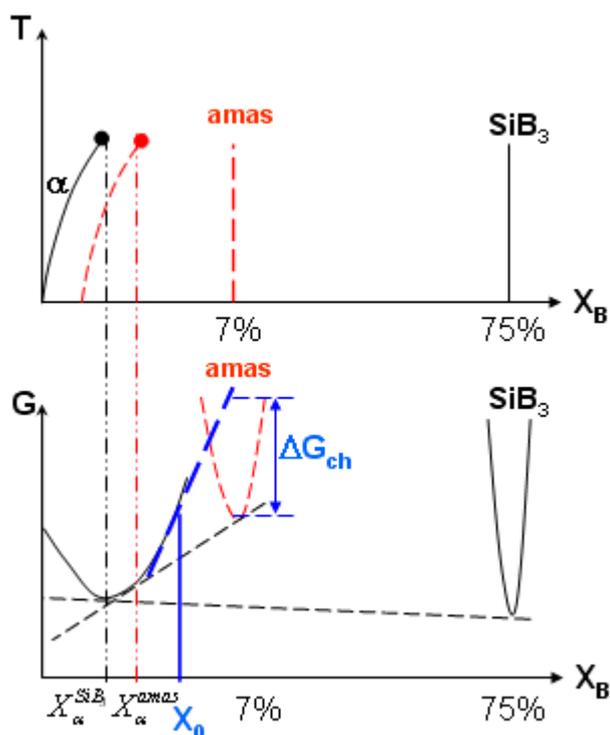


Figure 42 : Schématisation de la variation de la limite de solubilité en fonction de la phase β (amas ou SiB_3).

Plusieurs hypothèses ont été faites :

- Dans nos calculs, nous avons négligé l'énergie élastique ($\Delta g_{el} \approx \frac{E}{(1-\nu)} (\delta a/a)^2 \approx 10 J/cm^3$ avec le misfit ($\delta a/a$) d'environ 10%, où E est le module élastique et ν est le coefficient Poisson) car elle est généralement bien plus faible que l'énergie libre chimique motrice (100-300 J/cm^3). Cette hypothèse est un peu sévère et peut soulever des débats, car la forme de plaquette des amas reflète la présence des effets élastiques, effets qui ont été négligés en faisant cette approximation.
- La germination est homogène.

Bien qu'un ordre à courte distance a été observé pour l'échantillon à l'ambiante (m-Si(B)_TA), nous faisons l'hypothèse que la germination a lieu pendant le traitement thermique (600°C, 800°C ou 900°C).

L'énergie d'interface (γ) a été choisie de telle façon à ce que les résultats obtenus soient raisonnables en comparaison avec l'expérience. A cause de la nature diffuse des amas de Bore mis en évidence par APT et du faible gradient de concentration à l'interface, nous avons choisi une valeur de l'énergie d'interface plutôt faible (de 50 mJ/m² pour les échantillons recuits à 600°C et 800°C et de 90 mJ/m² pour l'échantillon recuit à 900°C). Ces valeurs sont inférieures à celle imposé par Solmi et al. (26) (200 mJ/m²).

Les valeurs de K_n utilisées dans ce travail de thèse ($K_n = 4 \times 10^{18}$ cm⁻³ à 600°C, $4,8 \times 10^{18}$ cm⁻³ à 800°C et $6,8 \times 10^{18}$ cm⁻³ à 900°C) sont aussi différentes de celle utilisée de Solmi et al.(26) (1×10^{16} cm⁻³ à 800°C). Cette différence peut provenir de la technique expérimentale utilisée pour caractériser ces amas. Les mesures électriques et le SIMS donnent seulement une quantité globale de B dans les amas, tandis que les mesures de sonde apportent des informations sur les caractéristiques microstructurales des amas (densité d'amas, sursaturation, la variation de la composition du bore dans les amas en fonction du z). De même que γ , K_n a été obtenu de telle manière à ce que la simulation coïncide avec les données de SAT, sachant que la barrière de nucléation dépend de la composition de phases.

La densité d'amas (N_p^*) a été calculée dans chaque tranche de 10 nm d'épaisseur et sa variation en fonction de la profondeur à 600°C/1h, à 800°C/1h et à 900°C/1h est donnée dans la Figure 43 (ligne noir). On observe généralement un très bon accord avec les observations de sonde (ligne rouge), malgré les approximations faites. Par conséquent, la tendance générale de la densité d'amas peut être considérée comme un résultat de l'évolution de la sursaturation en fonction de z.

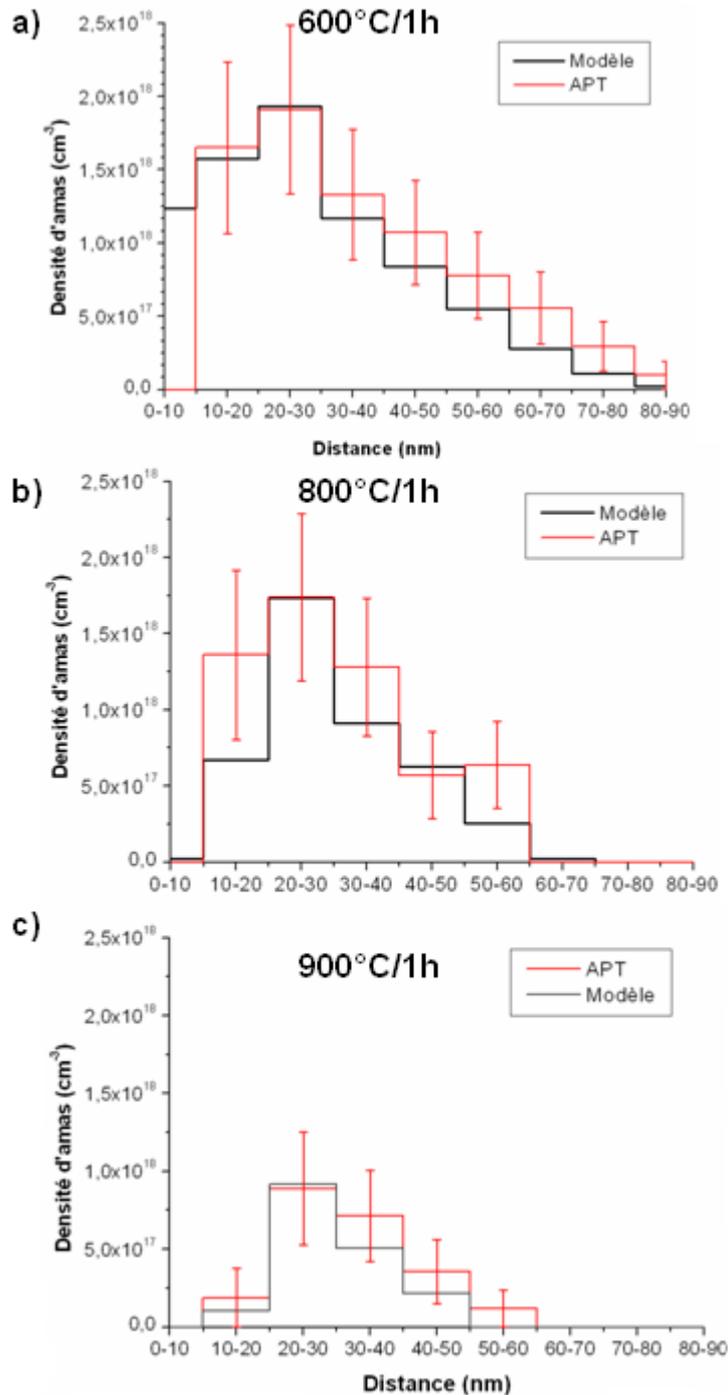


Figure 43 : Comparaison entre la densité d'amas donnée par SAT (ligne rouge) et celle donnée par la théorie classique de la germination (ligne noire) pour les trois échantillons a) *m-Si(B)_600°C1h*, b) *m-Si(B)_800°C1h* et c) *m-Si(B)_900°C1h* (23).

Le rayon critique (r^*) et l'énergie libre critique (ΔG^*), calculés à partir de la théorie classique de la germination, sont représentés dans la Figure 44. Comme attendu, nous

observons pour les trois températures que les plus petits r^* et ΔG^* se trouvent généralement au niveau du pic d'implantation (autour de 30 nm). Ce comportement explique pourquoi la densité d'amas représentée dans la Figure 43 est maximale au niveau du pic d'implantation. Un autre aspect est que r^* et ΔG^* augmentent avec la température de recuit. La sursaturation à 900°C est plus faible que celle à 800°C et respectivement à 600°C, le rayon critique est alors plus grand à 900°C.

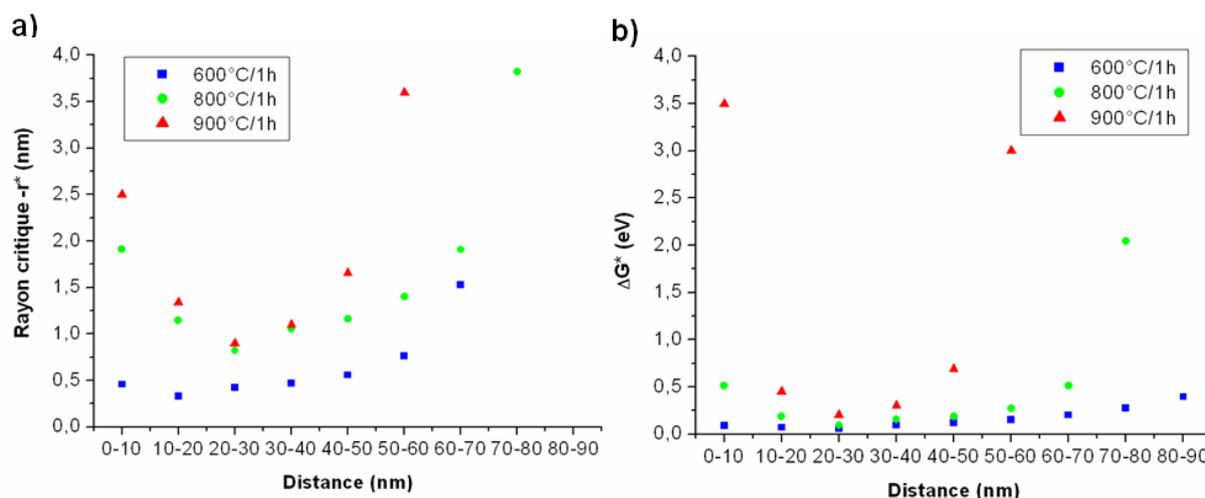


Figure 44 : Représentation des a) rayon critique d'amas (nm) et b) l'énergie libre critique en fonction de la profondeur (nm) à 600°C/1h (en bleu), 800°C/1h (en vert) et 900°C/1h (en rouge).

Ces tailles sont évidemment beaucoup plus petites que celles observées en LaWaTAP et MET. Ainsi, après un recuit d'une heure à 600°C, 800°C et 900°C, le système Si-B n'est plus dans un stade de germination pur, il y a aussi croissance. En effet, la Figure 38 indique une sursaturation importante de phase mère ce qui explique pourquoi la croissance de germes surcritiques s'effectue simultanément avec la nucléation de petits embryons. Grâce à la loi de croissance $R(t)$, détaillée dans le chapitre I.1.5, nous avons pu déterminer de façon estimative la taille des amas qui croissent durant le recuit d'une heure (Figure 45).

Pour cela nous avons utilisé les expressions suivantes (voir le chapitre I.1.5), sachant que C_β est la concentration en bore dans le précipité, C_α est la limite de solubilité du bore dans le silicium et C_0 est la concentration en bore dans la matrice :

$$R(t) = \left(2D \times \frac{C_0 - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad \text{pour un amas de forme sphérique et}$$

$$R(t) = \left(2D \times \frac{(C_0 - C_\alpha)}{(C_\beta - C_\alpha) \ln(l)} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad \text{pour un amas de forme de plaquette, où } l \text{ est une}$$

constante et elle représente la distance, avec l'origine au centre de l'amas, pour laquelle la concentration en bore devient égale à la concentration dans la matrice ($C=C_0$). En effet $l=r/R$ (r est une distance et R est le rayon de la plaquette) correspond à une distance réduite et elle est inférieure à la distance entre les amas.

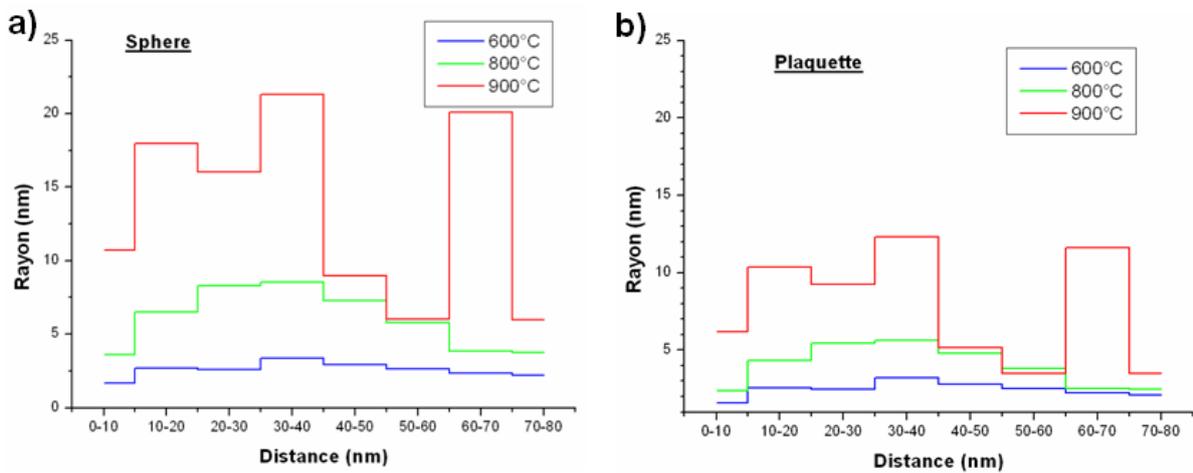


Figure 45 : La variation du rayon des amas de forme a) sphérique et b) plaquette en fonction de la profondeur.

Comparant les rayons de croissance des amas observés en LaWaTAP et MET avec ceux obtenus grâce à la loi $R(t)$, nous observons une très bonne corrélation pour les amas de forme de plaquette (Figure 45.b). Dans le cas, où les amas ont une forme sphérique le rayon de croissance est supérieur à celui observé expérimentalement. Pour tracer ces courbes, nous avons utilisé les coefficients de diffusion du B dans le Si de : $8,4 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 600°C , $8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 800°C et $1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 900°C .

Pour la Figure 45.b, la constante l est de 3 nm à 600°C , de 10 nm à 800°C et de 20 nm à 900°C .

III.6.3 Effets de la surface

Entre le recuit à 600°C/1h et celui à 900°C/1h, nous avons observé que les amas de bore grandissent en taille et diminuent en densité. Contrairement aux recuits précédents, à 900°C/5h, nous n'observons plus des petits amas de bore, mais des précipités SiB₃ situés a priori en surface. Pourquoi ces précipités se situent en surface et non pas à une profondeur de 30 nm, comme dans les cas précédents ? Ce comportement peut-être expliqué par un phénomène d'exo-diffusion. En effet, après un très long recuit (5h) à 900°C le Bore s'échappe en surface grâce au flux de silicium interstitiels. Ce phénomène a été déjà observé dans la littérature par Jaussaud et al.(27). Souvent le phénomène d'exo-diffusion est accompagné par une perte de dose du bore. Ce comportement n'est pas observé dans notre cas car la dose mesurée (10^{16} at/cm²) est supérieure à la dose nominale (5×10^{15} at/cm²). Cette différence s'explique par le fait que la zone analysée en SAT (qui correspond à une partie d'un précipité SiB₃) est très petite et la dose calculée n'est pas une dose moyenne mais une dose très locale.

L'efficacité à piéger les interstitiels à la surface dépend de plusieurs caractéristiques parmi lesquelles : la distance entre la bande des défauts (situés au pic d'implantation dans notre cas) et la surface, la température et les conditions de recuit thermique. Omri et al. (28) ont montré que les défauts étendus se dissolvent plus rapidement lorsque la surface est rapprochée de la bande de défauts. De plus, l'annihilation du Si-interstitiel en surface est fortement influencée par l'atmosphère utilisée durant le recuit thermique. Par exemple, Omri et al. (29) ont montré que durant le recuit thermique en présence d'N₂, la surface est un fort piège pour les auto-interstitiels de silicium ce qui n'est plus le cas quand le recuit se réalise en présence d'Ar. Ces études ont été complétées par celles de Gossmann et al. (30) qui affirment que le recuit sous vide fait de la surface un meilleur piège que le recuit sous Ar. Comme nous l'avons décrit dans le chapitre II, tous les recuits du silicium monocristallin dopé B ont été réalisés sous vide, ce qui favorise l'instauration d'un flux de diffusion du Si-interstitiel et donc la migration du Bore en surface.

III.7 Conclusion

Le travail que nous avons effectué et dont nous avons présenté les résultats les plus marquants dans ce sous-chapitre permet de rendre compte au moins qualitativement de la redistribution du bore dans le silicium monocristallin. Les études LaWaTAP et SIMS montrent des résultats semblables sur cette redistribution. Pour les échantillons recuits, les profils de sonde présentent des fluctuations de concentration en bore largement supérieures à celles statistiques, données par les barres d'erreurs. Ces fluctuations sont une indication de la présence d'agglomérats riches en bore.

La concentration en bore dans ces amas augmente avec la température de recuit. Le même comportement est observé pour la taille de ces amas. Après un recuit à 900°C pendant 5h, nous avons observé pour la première fois en LaWaTAP la formation d'un borure de silicium, SiB_3 . La germination est plus importante au niveau du pic d'implantation. Ainsi, autour du pic d'implantation X_α , X_β ainsi que la densité d'amas (N_p) sont plus élevés. On peut ainsi conclure que les paramètres : X_α , X_β et N_p suivent généralement la tendance générale de la courbe d'implantation caractéristique pour chaque recuit thermique.

Ce travail a donc permis de réaliser une caractérisation assez complète des amas de bore formés durant le recuit thermique. Le comportement du système Si-B fortement dopé se décrit assez correctement selon les lois classiques de la germination-croissance.

Références

- 1 T. B. Massalski (1996). *Binary alloy phase diagrams*, 2nd edition.
- 2 A.A. Ayron, R. Braff, C.C. Lin, H.H. Swain et M.A. Schmidt (1999). *J. Electrochem. Soc.* 146 (1), 339.
- 3 O. Cojocaru-Mirédin, E. Cadel, B. Deconihout, D. Mangelinck, et D. Blavette (2009). *Ultramicroscopy* 109, 649-653.
- 4 A. Cerezo, T. J. Godfrey, S. J. Sijbrandij, G. D. W. Smith et P. J. Warren (1998). *Rev. Sci. Instrum.* 69, 49.
- 5 Latifa El Kortobi-Desvoivres (2000). « *Gravure de la grille en silicium pour les filières CMOS sub-0,1micrometres* », INPG-Grenoble.
- 6 A.A. Gurenko, I.V. Veksler, A. Meixner, R. Thomas, A.M. Dorfman et D.B. Dingwell (2005). *Chemical Geology* 222, 268–280.
- 7 A. Claverie, B. Colombeau, B. de Mauduit, C. Bonafos, X. Hebras, G. Ben Assayag et F. Cristiano (2003). *Appl. Phys. A* 76, 1025-1033.
- 8 S. Takeda (1991). *Jpn. J. Appl. Phys.* 30, L639.
- 9 K. Nordlund, T. H. Metzger, A. Malachias, L. Capello, P. Calvo, A. Claverie et F. Cristiano (2005). *Journal of Applied Physics* 98, 073529.
- 10 P. Calvo (2004). "*Evolution cinétique des défauts {113} en cours de recuit thermique de silicium implanté: influence sur la diffusion des dopants*". Thèse de doctorat, CEMES-CNRS.
- 11 D.J. Eaglesham, P. A. Stolk, H.-J. Gossmann et J. M. Poate (1994). *Appl. Phys. Lett.* 65(18), 2305-2307.
- 12 B. Colombeau, N.E.B. Cowern, F. Cristiano, P. Calvo, N. Cherkashin, Y. Lamrani et A. Claverie, (2003). *Appl Phys Lett* 83, 1953-1955.
- 13 F. Cristiano, Y. Lamrani, F. Severac, M. Gavelle, S. Boninelli, N. Cherkashin, O. Marcelot, A. Claverie, W. Lerch et S. Paul (2006). *Nuclear Instrum. and Meth. in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 253, 68-79.
- 14 E. M. Bazizi, P. F. Fazzini, C. Zecher, A. Tsibizov, H. Kheyrandish, A. Pakfar, L. Ciampolini, C. Tavernier et F. Cristiano (2008). *Mat. Sci. and Eng. B* 154-155, 275-278.
- 15 F. Cristiano, X. Hebras, N. Cherkashin, A. Claverie, W. Lerch et S. Paul, (2003). *Appl Phys Lett* 83, 5407-5409.

- 16 F. Vurpillot, A. Bostel et D. Blavette (2000). *Appl Phys Lett* 76, 3127-3129.
- 17 O. Cojocar-Mirédin, E. Cadel, F. Vurpillot, D. Mangelinck et D. Blavette (2009). *Scripta Materialia* 60, 285-288.
- 18 B. de Mauduit, L. Laânab, C. Bergaud, M.M. Faye, A. Martinez et A. Claverie (1994). *Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. B* 84, 190.
- 19 X. Liu, W. Windl et M.P. Masquelier (2000). *Appl Phys Lett* 77, 2018-2020.
- 20 T. Philippe, F. De Geuser, S. Duguay, W. Lefebvre, O. Cojocar-Mirédin, G. Da Costa et D. Blavette (2009). *Ultramicroscopy* 109, 1304-1309.
- 21 T. Philippe, O. Cojocar-Mirédin, S. Duguay et D. Blavette (2009). Acceptée dans *Journal of Microscopy*.
- 22 E.J.H. Collart, K. Weemers, N.E.B. Cowern, P.H.L. Bancken, J.G.M. van Berkum et D.J.G. Gravesteijn (1998). *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B* 139, 98-107.
- 23 O. Cojocar-Mirédin, D. Mangelinck et D. Blavette (2009). Acceptée dans *J. of Appl. Phys.*
- 24 A. Heinrich, T. Al Kassab, R. Kirchheim (2003). *Mater. Sci. Eng* A353, 92.
- 25 D. Vaumousse, A. Cerezo et P. Warren (2003). *Ultramicroscopy* 95, 215.
- 26 S. Solmi, E. Landi et F. Baruffaldi (1990). *J. Appl. Phys.* 68, 3250.
- 27 C. Jaussaud, B. Biasse, A.M. Cartier et A. Bontemps (1983). *J. Phys. Colloques* 44, C5-303-C5-306.
- 28 M. Omri, L.F. Giles, B. de Mauduit et A. Claverie (1999). *Mat. Res. Soc. Proc.* 568, 219.
- 29 M. Omri, C. Bonafos, A. Claverie, A. Nejim, F. Cristiano, D. Alquier, A. Martinez et N.E.B. Cowern (1996). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 120, 5-8.
- 30 H. Gossmann, C.S Rafferty, F.C. Unterwald, T. Boone, T.K. Mogi, M.O. Thompson, et H.S. Luftman, (1995). *Appl Phys Lett* 67, 1558-1560.

CHAPITRE IV : Etude de la cristallisation du Si amorphe et de la redistribution du B dans le Si polycristallin

Dans cette section, nous présentons les résultats, obtenus à l'aide de plusieurs techniques expérimentales (DRX, MEB, MET, METHR, SIMS et LaWaTAP), sur la cristallisation du Si amorphe et sur la redistribution du B dans le Si polycristallin. Nous commençons par l'étude de la cristallisation du silicium amorphe, lors de recuits réalisés dans la chambre du diffractomètre (DRX *in situ*). Après de tels recuits, la couche de silicium déposée par pulvérisation cathodique passe de son état initial amorphe à son état final polycristallin. Ce sont ces états polycristallins que nous avons voulu caractériser, en termes de morphologie et dimension de grains. Les mesures en microscopie électronique à balayage (MEB) fournissent une image bidimensionnelle de la surface de l'échantillon, permettant d'observer les grains (comme ils apparaissent à la surface) pour le silicium polycristallin. Ces études nous donnent la possibilité de déterminer la taille de ces grains (longueur, largeur), mais nous n'avons aucune information sur la taille verticale (profondeur). Celle-ci peut être obtenue par les mesures DRX et par les mesures MET (METHR), en coupe transversale.

Finalement, nous allons étudier par la SAT et SIMS la redistribution du bore dans les échantillons ayant subi plusieurs traitements thermiques.

Pour cette étude, les échantillons ont été préparés comme suit. Une couche de Si amorphe (200 nm d'épaisseur) a été déposée sur le substrat de silicium monocristallin (sur lequel se trouve une couche fine d'oxyde natif-SiO₂) par pulvérisation cathodique (PC), en utilisant comme gaz l'argon à une pression résiduelle comprise entre 10⁻² et 10⁻⁴ mbar. Cette couche de silicium amorphe a été ensuite implantée par les ions de B¹¹, avec une énergie d'implantation de 10 keV et une dose de 5x10¹⁵ at/cm². Comme pour l'étude de la précipitation du bore dans le silicium monocristallin, l'implantation ionique a été effectuée sur la « pleine plaque » (la plaque de silicium monocristallin de résistivité 0,01 Ω.cm), mais aussi sur les « plots de silicium » (obtenus par le procédé dit « Bosch » (1)).

Une couche de 200 nm de silicium amorphe a été déposée sur les plots, afin de protéger le bore implanté des dommages créés par le faisceau d'ions de 30 keV Ga⁺ focalisés (FIB). La structure commune à tous les échantillons est représentée dans la Figure 1.

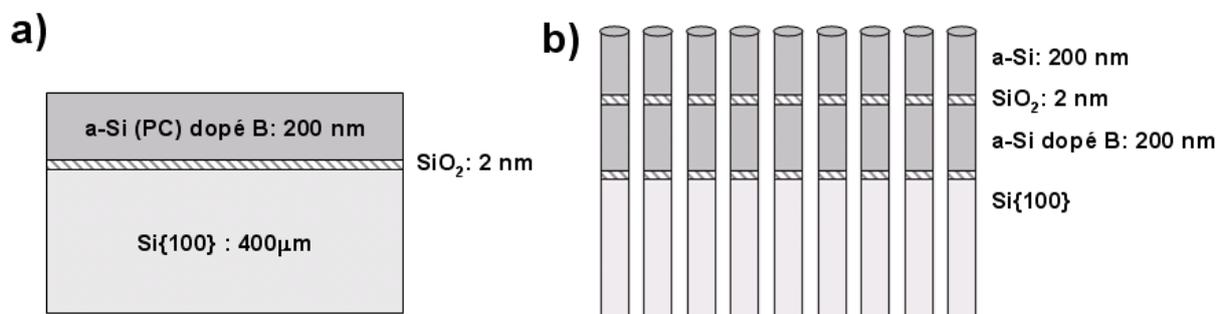


Figure 1: Schéma de la structure des échantillons (coupe transverse) pour a) la pleine plaque et b) les plots de silicium. Les films de Si amorphe (a-Si) a été déposés par pulvérisation cathodique (PC). Le premier film de Si amorphe est dopé aux ions de B¹¹ (5×10^{15} at/cm², 10keV).

Les traitements thermiques ont été effectués sous vide, soit dans un four, soit dans la chambre d'analyse du diffractomètre. Nous avons appelé :

- Mesures *ex situ*, celles effectuées sur les échantillons ayant déjà subi un traitement thermique dans le four sous vide de 10^{-5} Pa ;
- Mesures *in situ*, celles effectuées sur les échantillons recuits dans la chambre du diffractomètre sous vide de 10^{-4} Pa.

Cette terminologie fait référence aux mesures XRD. Dans ce cas de figure, les mesures *in situ* s'effectuent sur l'échantillon pendant le traitement thermique, à l'intérieur du diffractomètre, tandis que les mesures *ex situ* s'effectuent sur un échantillon ayant déjà subi un traitement thermique généralement à l'extérieur du diffractomètre. Deux types d'études DRX ont été réalisées : la cristallisation de la couche amorphe non dopé, ainsi que la cristallisation de la couche amorphe dopé bore.

Pour le silicium dopé bore, plusieurs traitements thermiques (600°C/1h, 700°C/1h et 800°C/1h) ont été effectués dans un four sous vide (10^{-5} Pa), afin d'étudier la redistribution du bore à différentes températures. Ainsi, quatre types d'échantillons seront présentés dans ce sous-chapitre. Ils seront appelés comme suit : a-Si_B_TA, p-Si(B)_600°C1h, p-Si(B)_700°C1h et p-Si(B)_800°C1h. La procédure de préparation de ces échantillons est la même que celle présentée dans le chapitre III.

IV.1. Etude de la cristallisation du Si amorphe

Dans cette section, nous commençons par présenter la cristallisation du silicium amorphe non dopé lors des analyses DRX *in situ*. Ces études nous permettent de suivre la cinétique de transformation silicium amorphe → silicium polycristallin. Les mêmes études ont été faites pour le silicium amorphe dopé bore. Dans ce cas, les échantillons ont été d'abord recuits dans le four sous vide (à 600°C, 800°C et 900°C) et ensuite ils ont été analysés par DRX *ex situ*.

- **La cristallisation du Si amorphe non dopé par DRX *in situ***

Les mesures de diffraction de rayons X *in situ* nous permettent de suivre la cinétique de la transformation silicium amorphe vers silicium polycristallin et en particulier de déterminer :

- l'instant correspondant au démarrage de la cristallisation ;
- l'instant correspondant à l'achèvement de la cristallisation ;
- la vitesse de la cristallisation.

Dans le cadre de cette étude, nous avons travaillé en géométrie Bragg-Brentano et nous avons suivi l'évolution du pic de diffraction $2\theta = 28^\circ$ en fonction du temps de recuit, à une température donnée. C'est ce qu'on appelle des recuits isothermes. Le pic de diffraction $2\theta = 28^\circ$ correspond à la réflexion (111). Nous n'avons pas choisi le pic $2\theta = 69^\circ$ car ce pic correspond à la réflexion (400) du substrat de silicium de nos échantillons. Les autres pics (comme la réflexion (220)) présentent une intensité trop faible, ce qui rend difficile l'observation de l'évolution de l'intensité durant le recuit thermique.

Notre étude de la cinétique de la cristallisation est basée sur l'interprétation du pic de diffraction. Nous supposons que la hauteur (ou intensité) du pic de diffraction est proportionnelle à la fraction du volume cristallisé. Nous définissons le début de la cristallisation comme étant l'instant où le pic $2\theta = 28^\circ$ apparaît dans nos spectres de diffraction. Nous définissons la fin de la cristallisation comme étant l'instant où nous n'observons plus d'évolution dans l'intensité du pic de diffraction.

Plusieurs traitements thermiques ont été appliqués dans une gamme de température : 610-685°C. Pour des températures inférieures à 610°C, le temps nécessaire pour la cristallisation complète peut prendre beaucoup de temps (plusieurs jours). Inversement, pour des températures supérieures à 685°C, la cristallisation advient très rapidement (moins d'une heure), sachant que pour réaliser un spectre de diffraction, il nous faut environ 10 minutes.

La Figure 2 montre l'évolution temporelle de l'intensité normalisée du pic de diffraction $2\theta = 28^\circ$ pour différentes températures de recuit, comprises entre 610 et 685°C. Ces profils sont constitués de trois parties :

- d'une partie où le taux d'accroissement augmente (partie concave) ;
- d'une partie où le taux d'accroissement reste constant (partie linéaire en pointillée dans la Figure 2) ;
- d'une partie où le taux d'accroissement diminue (partie convexe).

Notons t_c^i le temps où la cristallisation commence et t_c^f le temps où la cristallisation se termine pour le silicium amorphe déposé par pulvérisation cathodique.

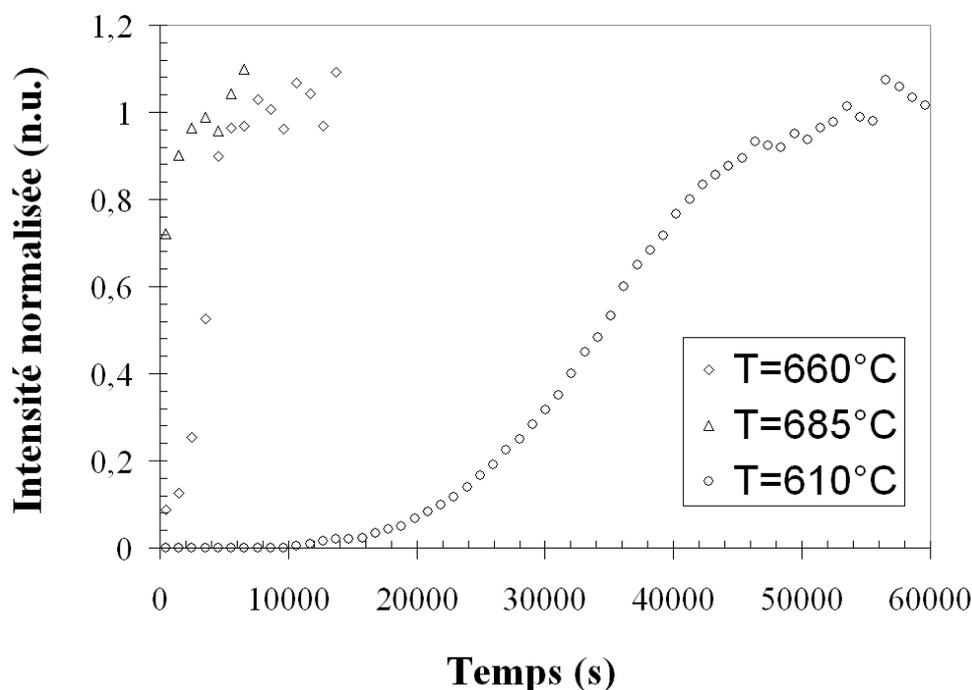


Figure 2: Evolution temporelle de l'intensité normalisée du pic de diffraction $2\theta = 28^\circ$ pour le silicium amorphe non dopé en fonction de la température de cristallisation.

Dans le Tableau 1, nous avons reporté les temps de début (t_c^i) et de fin (t_c^f) de cristallisation.

t	610°C	660°C	685°C
t_c^i	5h33min	8min20s	0s
t_c^f	22h13min	2h57min	1h50min

Tableau 1: Temps de début (t_c^i) et de fin (t_c^f) de cristallisation en fonction de la température de cristallisation pour le silicium amorphe non dopé.

On observe, d'après les valeurs données dans le Tableau 1, que les temps t_c^i et t_c^f diminuent lorsque la température augmente.

Afin d'estimer la taille moyenne verticale des grains, c'est-à-dire dans une direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon, nous avons caractérisé les pic de diffraction $\langle 111 \rangle$ pour les spectres DRX obtenus à la fin de la cristallisation. Ainsi connaissant la largeur à mi-hauteur (l'acronyme en anglais full width at half maximum –FWHM) et l'angle 2θ nous pouvons, en appliquant la formule de Scherrer¹, déterminer la taille verticale des grains.

Selon le Tableau 2, cette taille est approximativement de 10 nm, quelque soit la température de recuit. Il est important de préciser qu'il s'agit ici d'une valeur estimée, et plus précisément d'une valeur de taille moyenne minimum pour les grains. En effet, comme nous l'avons expliqué dans le chapitre II.5.3, le profil mesuré subit un élargissement dû à l'instrument de mesure. Etant donné la dépendance inversement proportionnelle de la largeur du pic dans la formule de Scherrer¹, la taille calculée pour les grains (taille apparente) est plus petite que la taille réelle. De plus, d'autres facteurs d'élargissement (contraintes, etc.) peuvent perturber cette mesure.

T (°C)	durée	2θ (°)	$\langle hkl \rangle$	Intensité (u.a.)	FWHM (°)	Taille de grain (nm)
610	35h44min	28,2	$\langle 111 \rangle$	108	0,7	11,7
660	3h28min	28,3	$\langle 111 \rangle$	72,2	0,94	9,3
685	1h52min	28,2	$\langle 111 \rangle$	84	0,79	10,3

Tableau 2: La taille de grains (nm) de silicium obtenue à l'aide de la formule de Scherrer en utilisant la largeur à mi-hauteur (anglais "full width at half maximum" -FWHM). Cette taille a été calculée pour les trois recuits isothermes : 610°C, 660°C et 685°C.

¹ Formule détaillée dans le Chapitre II.5.3.

- **La cristallisation du Si amorphe dopé bore par DRX *ex situ***

Nous allons nous intéresser maintenant sur la cristallisation du Si amorphe dopé bore (5×10^{15} at/cm², 10keV) à l'aide de DRX *ex situ*. Pour cette étude, nous avons recuit l'échantillon a-Si_B_TA sous vide (10^{-5} Pa), à 600°C, 700°C et 800°C pour 1h. Ensuite, nous avons effectué des mesures DRX *ex situ*, en géométrie Bragg-Brentano, sur les échantillons : a-Si_B_TA, p-Si(B)_600°C1h, p-Si(B)_700°C1h et p-Si(B)_800°C1h. La Figure 3 montre les spectres DRX obtenus à température ambiante (TA) et après recuit thermique, dans une gamme de 2θ (°) comprise entre 25° et 30°.

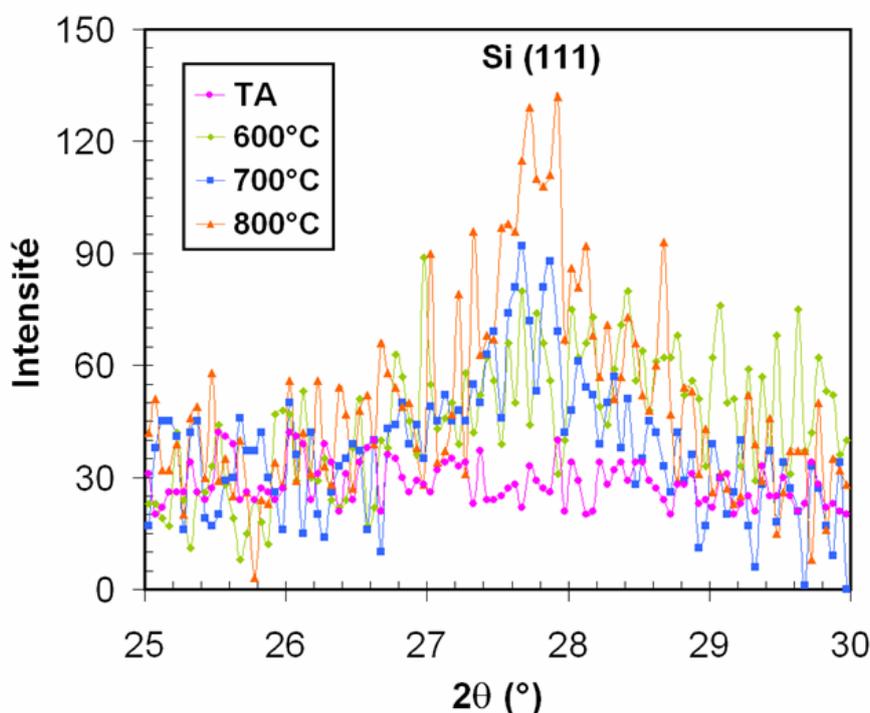


Figure 3: Spectres DRX (entre $2\theta = 25^\circ$ - 28°) des échantillons a-Si_B_TA, p-Si(B)_600°C1h, p-Si(B)_700°C1h et p-Si(B)_800°C1h montrant l'évolution du pic de diffraction $2\theta = 28^\circ$, qui correspond à l'orientation (111) du silicium polycristallin.

L'absence du pic de diffraction issu de la couche de silicium (200 nm) dans la première courbe en partant du bas, indique que la structure du silicium avant recuit est amorphe. Après un recuit à 600°C pendant 1h, on observe l'apparition du pic $2\theta = 28^\circ$ du aux grains orientés selon les directions $\langle 111 \rangle$. Les recuits à 700°C et à 800°C révèle le même pic situé à $2\theta = 28^\circ$, observé dans le recuit précédent. Par contre, l'intensité de ce pic augmente avec la température de recuit.

En comparant les deux types d'échantillons : silicium amorphe non dopé et silicium amorphe dopé B, nous pouvons voir qu'à basse température (600°C) la cristallisation du silicium amorphe non dopé commence après 5h33min de recuit (Tableau 1), tandis que la cristallisation du silicium dopé B commence après seulement 1h de recuit (Figure 3). Ainsi, la présence du bore dans le silicium amorphe accélère la cristallisation de celui-ci. Ce résultat est en accord avec celui obtenu par Cheng et al. (2), dans le cas d'une couche de a-Si (100 nm) déposée par LPCVD (« Low Pressure Chemical Vapor Deposition ») et implantée aux ions de bore et recuite à 600°C. Les auteurs affirment que la présence du bore accélère la germination dans le silicium.

De la même manière que pour le silicium non dopé, nous avons calculé la taille moyenne verticale de grains pour les échantillons dopés (p-Si(B)_600°C1h, p-Si(B)_700°C1h et p-Si(B)_800°C1h). Nous observons dans le Tableau 3 que la taille de grains est de 3,5 nm au début de la cristallisation et elle augmente à 11,7 nm à la fin de la cristallisation. Cette dernière valeur est très proche de celle observée pour le silicium non dopé.

T (°C)	durée	2θ (°)	<hkl>	Intensité (u.a.)	FWHM (°)	Taille de grain (nm)
600	1h	28,1	<111>	52	2,33	3,5
700	1h	27,8	<111>	90	0,79	10,2
800	1h	27,8	<111>	120	0,69	11,7

Tableau 3 : La taille de grains (nm) de silicium obtenue à l'aide de la formule de Scherrer en utilisant la largeur à mi-hauteur. Cette taille a été calculée pour les trois échantillons : p-Si(B)_600°C1h, p-Si(B)_700°C1h et p-Si(B)_800°C1h.

IV.2 Analyse microstructurale du silicium polycristallin dopé bore

Nous allons maintenant nous intéresser à l'évolution de la microstructure du silicium amorphe dopé bore en fonction de la température de recuit, ce qui nous permet d'identifier la taille de grains après cristallisation. Cette évolution de la taille de grain a été étudiée par la microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie électronique en transmission conventionnelle (MET) ou à haute résolution (METHR).

Nous avons effectué des mesures de microscopie électronique à balayage (MEB) afin d'estimer la taille latérale moyenne de grains formés après traitement thermique dans la

gamme de température 600°C- 800°C. Ainsi trois types d'échantillons ont été analysés : p-Si(B)_600°C1h, p-Si(B)_700°C1h et p-Si(B)_800°C1h.

Pour révéler les grains, nous avons attaqué chimiquement les échantillons en les immergeant 20 secondes dans une solution composée de 2,5 ml HF² (40%), 50 ml HNO₃³ (68%) et 50 ml H₂O deionisée. Cette solution chimique a été déjà utilisée par R. Simola (3) pour révéler les grains, dans le cas du silicium déposé par LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition).

Dans la Figure 4, nous avons reporté, du haut vers le bas, les images correspondantes aux trois échantillons. Après traitement thermique à 600°C, nous observons sur l'image agrandie de la Figure 4.a, la présence de deux types d'objets : des petits germes de forme sphérique qui apparaissent en contraste noir sur l'image MEB et de petites cavités présentes sous forme des trous. Néanmoins, la différence en termes de contraste entre les germes et les cavités est assez difficile à faire. Ces germes ne présentent pas des interfaces abruptes ce qui rend très difficile la mesure de leur diamètre moyen. La présence des cavités dans cet échantillon traduit la nature poreuse du silicium après dépôt par pulvérisation cathodique. On parle de silicium nanoporeux. Ces cavités sont sphériques, de diamètre moyen de 10 nm et leur densité (nb cavités/cm²) est très élevée ($3,2 \pm 0,3 \times 10^9$ cav/cm²), ce qui fait une distance moyenne entre cavités de 100 nm.

A 700°C (Figure 4.b), les cavités observées antérieurement ont grandi et elles ont une forme allongée selon des directions préférentielles (sachant qu'il est difficile de savoir exactement quelles sont ces directions). Nous ne savons pas expliquer pourquoi ces cavités suivent des directions préférentielles. La densité de ces cavités est deux fois plus petite que celle à 600°C et elle est de $1,5 \pm 0,2 \times 10^9$ cav/cm². De plus, leur diamètre varie entre 40 nm et 100 nm en vue plane. En vue transverse, la taille de ces cavités est très différente de celle observée en vue plane et elle varie entre 10 et 20 nm. L'attaque chimique est la seule différence entre la vue plane et celle transverse. Ainsi, l'attaque chimique induit sur la surface de l'échantillon un élargissement des cavités. A part ces cavités, nous n'observons pas des grains à la surface de l'échantillon.

Enfin, à 800°C (Figure 4.c) nous observons toujours ces cavités de forme sphérique et de très grande taille 100 à 200 nm. Leur densité à haute température diminue fortement et elle est de seulement $2 \pm 0,4 \times 10^8$ cav/cm².

² HF- acide fluorhydrique ;

³ HNO₃-acide nitrique ;

Ainsi, nous pouvons conclure que le silicium déposé par pulvérisation cathodique est nanoporeux.

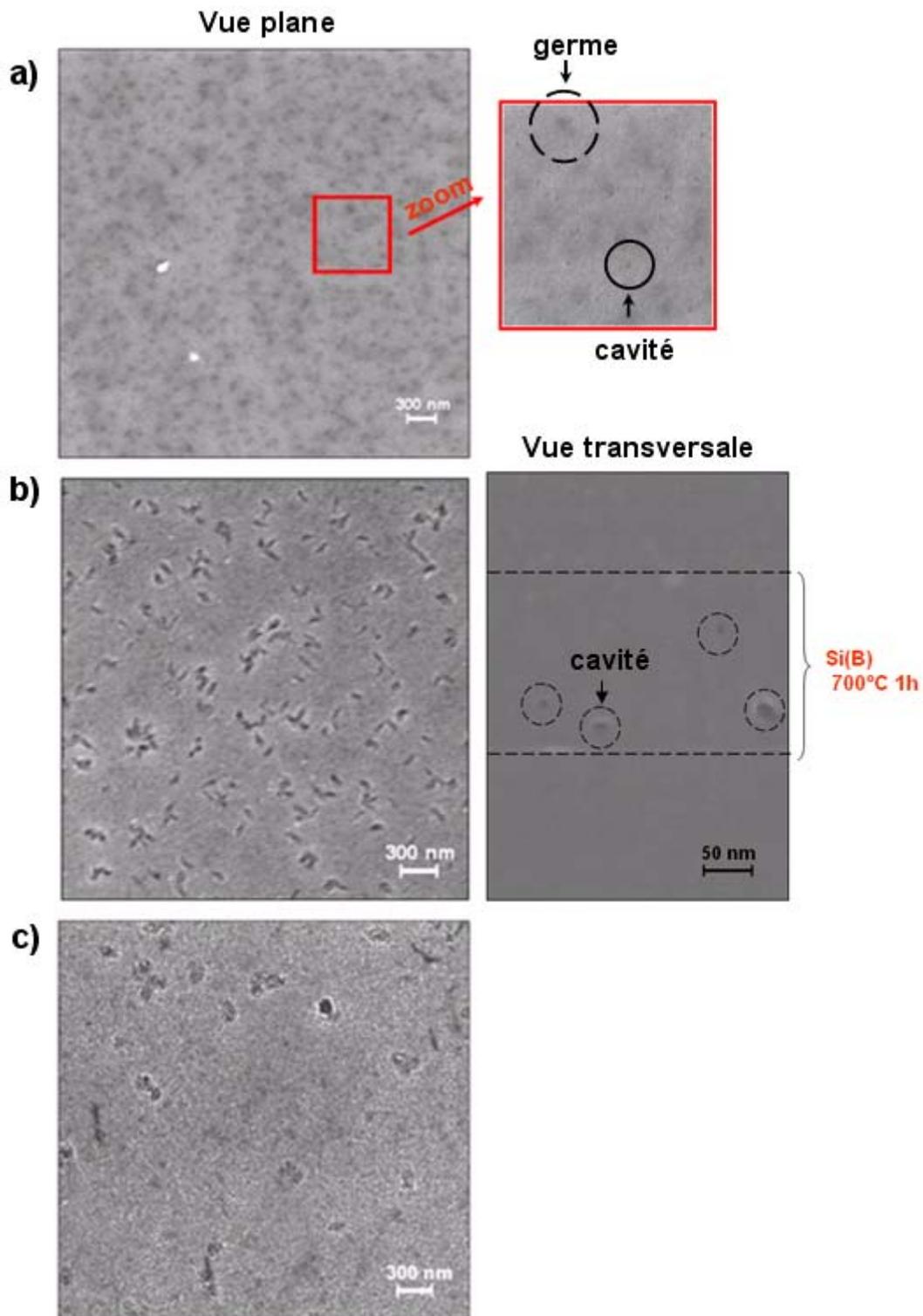


Figure 4: Images MEB de la surface traité chimiquement de l'échantillon : a) $p\text{-Si(B)}_{600^{\circ}\text{C}1\text{h}}$, b) $p\text{-Si(B)}_{700^{\circ}\text{C}1\text{h}}$ et c) $p\text{-Si(B)}_{800^{\circ}\text{C}1\text{h}}$.

Les échantillons p-Si(B)_600°C1h, p-Si(B)_700°C1h et p-Si(B)_800°C1h ont été analysés par MET (ou METHR) en section transverse, en axe de zone $[110]_{\text{Si}}$. La préparation des échantillons en coupe transverse a été réalisée par un polissage mécanique, suivi par un amincissement ionique à l'aide du PIPS (l'acronyme de « precision ion polishing system ») pour atteindre des zones très fines, d'épaisseurs inférieures à 100nm.

La Figure 5 est une image en MET conventionnel de l'échantillon dopé bore p-Si(B)_600°C1h. La couche de silicium déposée par pulvérisation cathodique et recuite à 600°C est partiellement cristalline, comme le montre le cliché de diffraction associé à l'image en champ clair. Cette couche est constituée de deux zones distinctes, c'est-à-dire d'une zone caractérisée par la présence des germes de petite taille, encerclés par une ligne pointillée dans la Figure 5 (environ 10 nm de diamètre) et d'une zone complètement amorphe d'environ 40 nm d'épaisseur. Comme dans le cas des études de MEB, la différence entre les cavités et les germes est assez difficile à faire. Néanmoins, nous considérons qu'après un recuit à 600°C pendant 1h le système commence à germer, ce qui confirme le résultat obtenu à l'aide de DRX *ex situ* (voir le paragraphe IV.1).

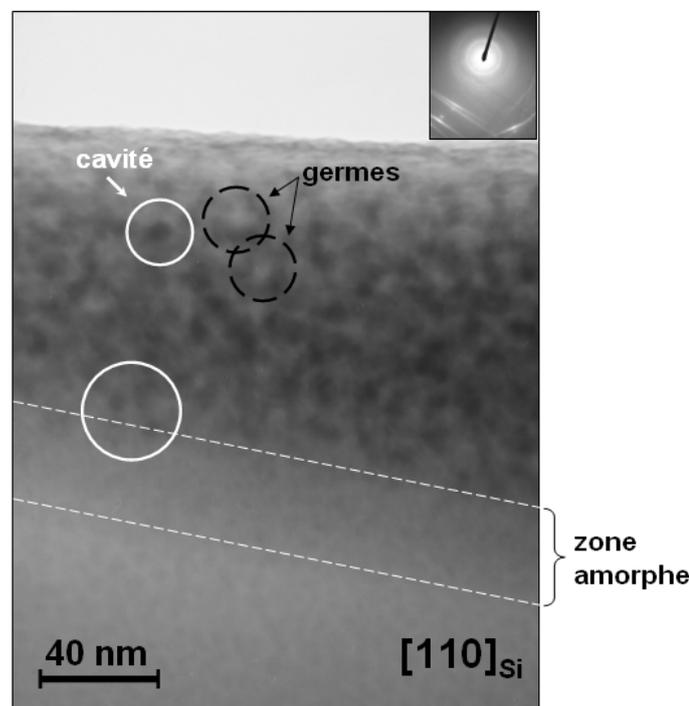


Figure 5 : Image MET conventionnel en coupe transversale de l'échantillon p-Si(B)_600°C1h. Le cliché de diffraction montre l'état quasiment amorphe de la couche de dépôt. Le substrat a été incliné selon l'axe de zone $[110]_{\text{Si}}$.

De plus, sur l'image MET en champ clair (Figure 6), nous observons la présence des cavités (encerclées en blanc sur l'image MET) de forme sphérique et de diamètre moyen de 10 nm. Par contre, contrairement aux cavités observées dans la Figure 4.a, la distance entre les deux cavités observées dans la Figure 6 est inférieure à 100 nm. Cette différence est probablement due à la résolution spatiale du MET qui est bien supérieure à celle du MEB, ce qui permet de voir beaucoup plus de détails en MET qu'en MEB.

Pour l'échantillon de silicium dopé au bore et recuit à 700°C pendant 1h (p-Si(B)_700°C1h), nous observons la cristallisation complète de la couche amorphe d'épaisseur 210 nm, comme la montre le cliché de diffraction de la Figure 6.a. Ainsi, le silicium est polycristallin caractérisé par des grains d'orientations différentes (Si(111), Si(220) et Si(310)), visibles sur le cliché de diffraction.

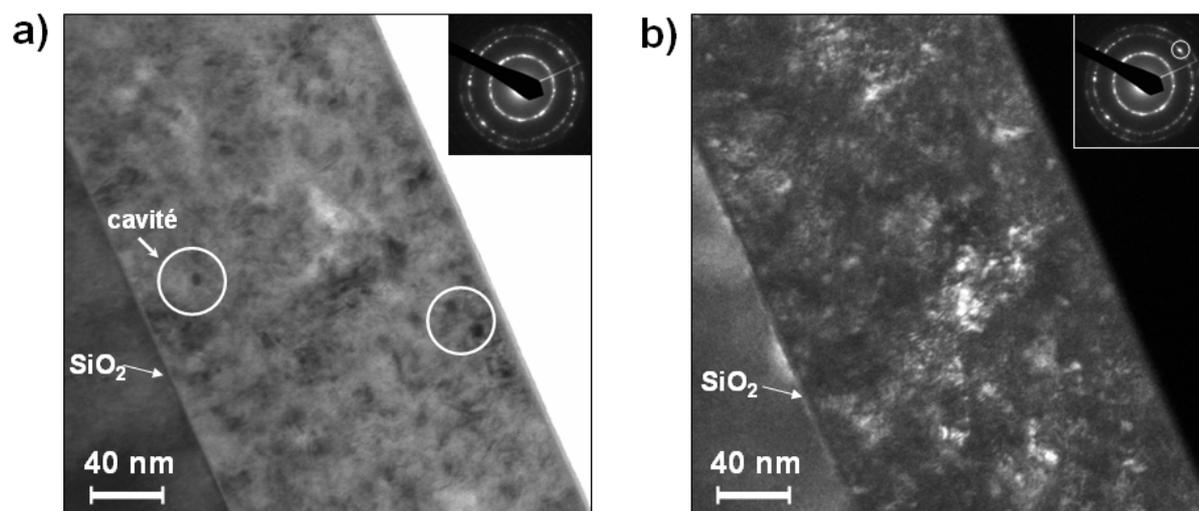


Figure 6 : Image METHR en coupe transversale a) en champ clair et b) en champ sombre de l'échantillon p-Si(B)_700°C1h. Le cliché de diffraction montre la nature polycristalline de la couche de dépôt après un recuit 700°C pendant 1h.

Dans l'image MET en champ sombre de la Figure 6.b, nous observons des zones brillantes associées aux grains d'orientation (220). Ces grains sont assez diffus ce qui rend difficile la mesure de leur taille. On observe également la fine couche d'oxyde SiO₂ (2 nm) à l'interface Si monocristallin/Si polycristallin. Cette couche d'oxyde empêche la cristallisation par épitaxie durant le recuit à 700°C, à savoir le déplacement de l'interface cristal-amorphe (c/a) du cristal vers l'amorphe. De plus, nous observons sur l'image METHR en champ clair

(Figure 6.a) des cavités de 10 nm de diamètre. Ce diamètre est assez proche de celui observé en coupe transverse lors des études MEB (10 à 20 nm).

La structure du silicium polycristallin de l'échantillon dopé bore et recuit à 800°C pendant 1h (p-Si(B)_800°C1h) est montré dans la Figure 7. L'épaisseur de la couche de silicium polycristallin est de l'ordre de 210 nm. Comme dans le cas précédent, des grains d'orientations différentes sont visibles sur le cliché de diffraction. De même, cette image met en évidence la fine couche de SiO₂ (2nm) entre le substrat de silicium et la couche de silicium polycristallin.

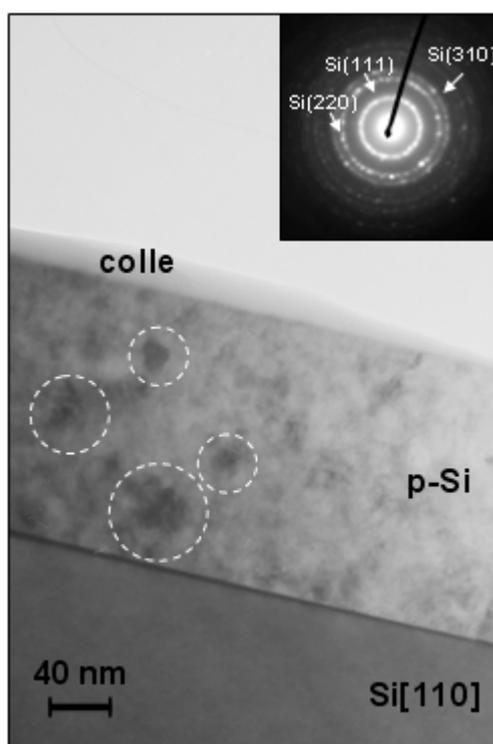


Figure 7 : Image MET conventionnel en coupe transversale de l'échantillon p-Si(B)_800°C1h. Le cliché de diffraction montre la nature polycristalline du silicium.

Pour un traitement à 800°C, l'image MET en champ clair ainsi que celle en champ sombre (Figure 8) montrent en contraste noir la présence des grains mieux définis et de plus grande dimension que ceux observés à 700°C. La Figure 8 expose les images en champ clair et sombre d'un grain encerclé par une ligne pointillée rouge de taille d'environ 20 nm.

Un autre aspect intéressant est l'observation d'objets qui ne sont pas associés aux grains de silicium, car ils ne sont pas éclairés en champ sombre, même en choisissant un grand panel d'orientations. Un exemple de tels objets est représenté dans la Figure 8.a ; ces objets étant encerclés par une ligne blanche. D'après les études MEB, nous savons que le

silicium est nanoporeux. Ainsi, nous associons ces objets aux cavités présentes dans le silicium. De plus, selon l'image MET en champ clair de la Figure 8.a la taille de ces cavités est voisine de 10 nm, taille proche de celle observée en vue transverse pour les cavités présents après un recuit à 700°C/1h (autour de 10 nm).

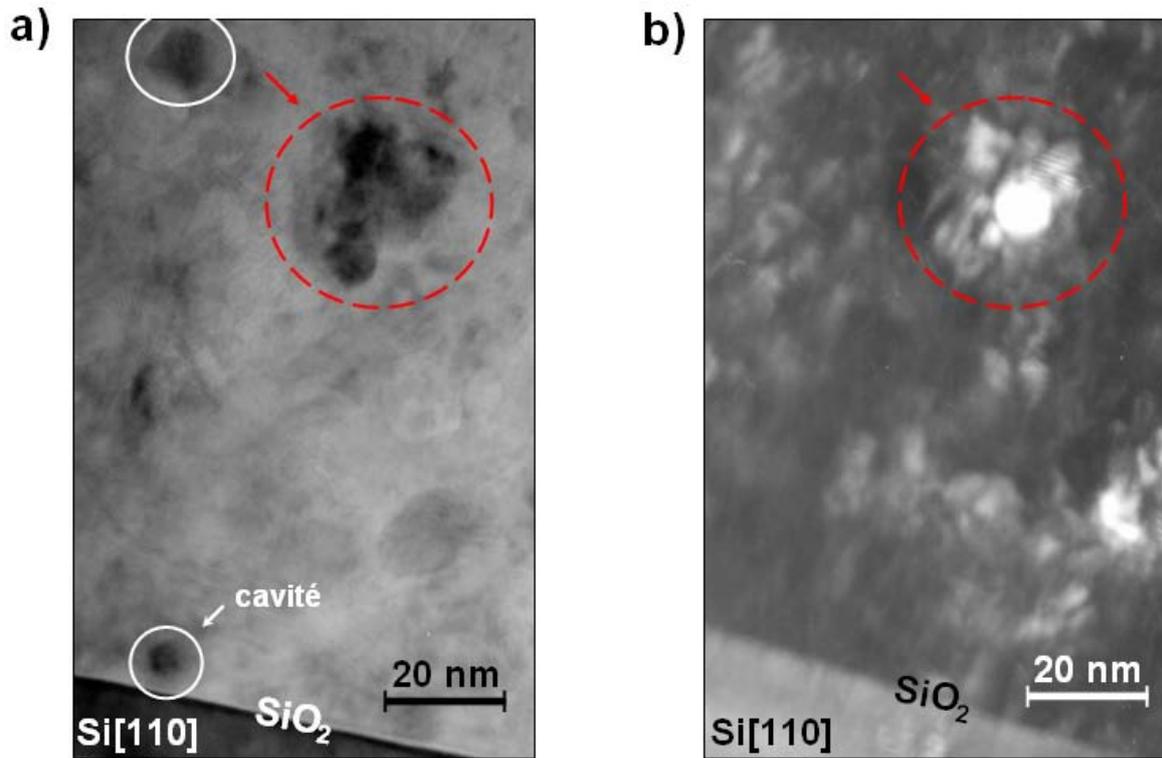


Figure 8 : Image MET conventionnel en coupe transversale a) en champ clair et b) en champ sombre de l'échantillon p-Si(B)_800°C1h.

IV.3 Redistribution du B

Dans cette section, nous présentons la redistribution du bore dans le silicium amorphe et polycristallin. D'abord, nous exposons les mesures de spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS). Ces mesures nous permettent de mettre en évidence l'influence de la température sur la redistribution de bore. Ensuite, nous exposons les mesures LaWaTAP.

Les profils de concentration en bore pour les échantillons a-Si_B_TA, p-Si(B)_600°C1h, p-Si(B)_700°C1h et p-Si(B)_800°C1h, obtenus par SIMS sont présentés dans la Figure 9. L'étalonnage des profils SIMS bruts (nombre de coups par seconde en fonction du

temps) a été fait avec un échantillon de référence de silicium qui contient une concentration constante de bore (1×10^{19} at/cm³).

En première approximation, cette distribution à différentes températures (600°C, 700°C et 800°C) nous permettra d'étudier la redistribution du bore dans le silicium polycristallin.

Les conditions expérimentales utilisées pour réaliser ces profils SIMS sont : un angle d'impact de 45° et une énergie du faisceau primaire d'O₂ de 3 keV. A partir de profils SIMS de la Figure 9, nous avons calculé la dose de bore et nous l'avons comparé avec celle nominale (5×10^{15} at/cm²) dans le 0. Nous observons ainsi un bon accord entre la dose calculée et celle nominale.

Pour tous ces profils, dans les dix premiers nanomètres, on observe une diminution du signal d'intensité du bore. Il s'agit certainement d'un artefact de la mesure à cause de la présence de l'oxyde natif en surface. Cet artefact est du à « l'effet de surface », vu aussi dans le cas les profils SIMS réalisés pour le silicium monocristallin.

Avant traitement thermique (la courbe verte de la Figure 9), entre 10 nm et 120 nm de profondeur le profil du bore est décrit par une gaussienne. Le pic de concentration en bore est d'environ $9,1 \times 10^{20}$ at/cm³ et il est situé à environ 32 nm de la surface de l'échantillon. Après cette gaussienne, la concentration en bore diminue jusqu'à une valeur de $1,7 \times 10^{15}$ at/cm³, c'est-à-dire le niveau du bruit de fond.

Après traitement thermique à 600°C pour 1h (la courbe bleue de la Figure 9), on retrouve entre 10 nm et 100 nm la redistribution du bore sous forme d'une gaussienne, comme dans le cas précédent. Le pic de concentration, situé à 28 nm de profondeur, demeure voisin de $9,1 \times 10^{20}$ at/cm³. Si on compare le profil de bore obtenu pour le recuit à 600°C avec celui obtenu à température ambiante, on remarque deux différences. Une première différence est observée entre 50 nm et 120 nm de profondeur. Le profil SIMS du bore à 600°C est plus étroit que celui à température ambiante. Cela semble indiquer que le bore a diffusé vers la surface de l'échantillon (ce qu'on appelle une exo-diffusion), durant le recuit à 600°C. Une deuxième différence est observée entre 170 nm et 200 nm de profondeur. En effet, autour de $z = 185$ nm on observe un pic de concentration en bore ($2,3 \times 10^{18}$ at/cm³), pour le profil SIMS du bore à 600°C. Ce pic peut représenter l'accumulation du bore proche de l'interface silicium amorphe/Si monocristallin, situé à environ 210 nm de la surface de l'échantillon (selon les images MET). A cause de « l'effet de matrice », qui peut modifier la mesure SIMS à cette interface, nous ne pouvons pas appuyer l'hypothèse faite ci-dessus. Néanmoins, à température ambiante, nous n'observons pas ce pic de concentration à une distance proche de l'interface

silicium amorphe/Si monocristallin. Au-delà de cette accumulation de bore, la concentration oscille autour d'une valeur constante de $1,7 \times 10^{15}$ at/cm³ (bruit de fond).

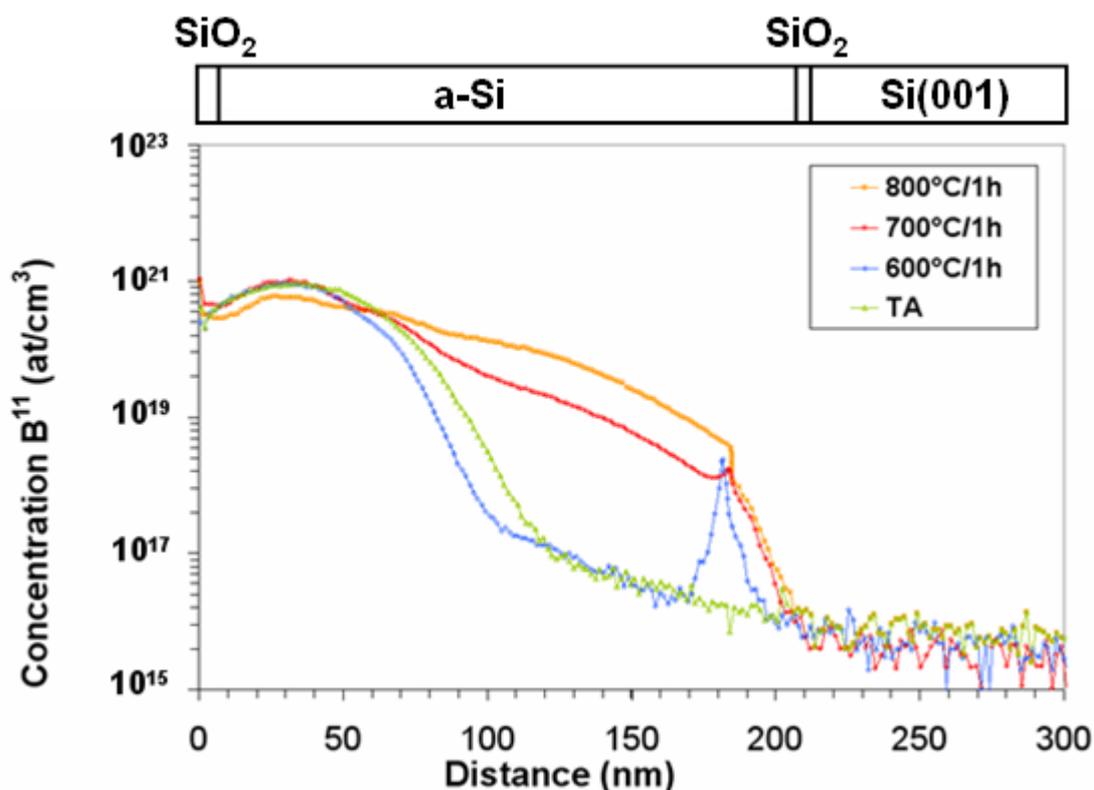


Figure 9 : Profils SIMS du bore dans les échantillons a-Si_B_TA (courbe verte), p-Si(B)_600°C1h (courbe bleue), p-Si(B)_700°C1h (courbe rouge) et p-Si(B)_800°C1h (courbe orange).

Température (°)	Dose calculée (at/cm ²)	Dose nominale (at/cm ²)
TA	$4,6 \times 10^{15}$	5×10^{15}
600	4×10^{15}	5×10^{15}
700	$4,75 \times 10^{15}$	5×10^{15}
800	4×10^{15}	5×10^{15}

Tableau 4: Dose calculée à partir des données SIMS et la dose nominale.

Après un traitement thermique à 700°C pendant 1h (la courbe rouge de la Figure 9), la redistribution du bore entre 10 nm et 50 nm est quasiment identique à celle à 600°C. Ce comportement peut être dû à la présence d'amas de bore au niveau du pic d'implantation qui sont stables à un recuit de 600°C/1h et de 700°C/1h. Le pic de concentration (1×10^{21} at/cm³)

est situé à 31 nm de profondeur. Entre 50 nm et 170 nm de profondeur, on observe une diffusion importante du bore dans le silicium polycristallin (concentration en bore supérieure à celle observée à 600°C). Autour de $z = 185$ nm nous observons, comme dans le cas antérieur, un pic de concentration en bore proche de l'interface Si polycristallin/Si monocristallin. Plus loin de cette distance, la concentration en bore diminue rapidement à une valeur de $1,7 \times 10^{15}$ at/cm³, le niveau du bruit de fond.

Finalement, après un traitement thermique à 800°C pour 1h (courbe orange de la Figure 9), la redistribution du bore est prononcée : la forme gaussienne du profil de concentration disparaît en faveur d'une homogénéisation du profil entre 70 nm et 170 nm. La disparition de la forme gaussienne est probablement le résultat de la dissolution d'amas de bore présents autour du pic d'implantation. La concentration maximale du bore est de $9,1 \times 10^{20}$ at/cm³ et elle se trouve à 27 nm de la surface de l'échantillon. De même que les recuits précédents, le bore s'accumule près de l'interface a-Si/Si(001), c'est-à-dire près de la couche d'oxyde SiO₂. La concentration en B à cette interface est légèrement supérieure à celles à 600°C et 700°C. Dans ce cas, est-ce que le bore s'accumule dans SiO₂ ? Une des explications possibles est que la solubilité du B dans SiO₂ est certainement supérieure à celle dans le silicium. Néanmoins, il faut rester prudent car l'effet de matrice lié au SIMS est certainement en grand partie responsable de ce pic de B. Au-delà de 200 nm, la concentration en bore diminue rapidement vers le niveau du bruit de fond.

Les échantillons a-Si_B_TA, p-Si(B)_600°C1h, p-Si(B)_700°C1h et p-Si(B)_800°C1h ont été analysés avec la LaWaTAP. Malheureusement, ces expériences ont échoué souvent à cause de la présence des cavités. Ces dernières induisent une fragilité importante de nos pointes, ce qui entraîne une fracture systématique de celles-ci. Néanmoins, nous avons pu réaliser quelques courtes expériences (la profondeur d'analyse ne dépasse pas 50 nm) pour l'échantillon p-Si(B)_800°C1h.

Le volume tridimensionnel ($22 \times 22 \times 52 \text{ nm}^3$) de l'échantillon p-Si(B)_800°C1h (Figure 10) présente la redistribution du bore (vert), silicium (rouge) et l'oxygène (rose). Une couche fine d'oxyde (SiO₂) de 2 nm d'épaisseur a été détectée à l'interface couche de protection (a-Si)/Si polycristallin.

On observe notamment la distribution du bore dans le silicium polycristallin. Malheureusement nous avons analysé seulement 30 nm de profondeur. Cela s'explique par la présence des cavités qui fragilisent la pointe (voir l'image MEB de la Figure 10). Le bore ne se distribue pas aléatoirement dans la couche de silicium polycristallin, mais s'agglomère en

amas de bore, comme le montre l'amas observé dans la Figure 10 de 4 nm de largeur (selon z) et de 6nm de longueur. De plus, la concentration en bore dans cet amas est d'environ $23\pm 1\%$, valeur proche de celle observée pour l'échantillon m-Si(B)_800°C1h.

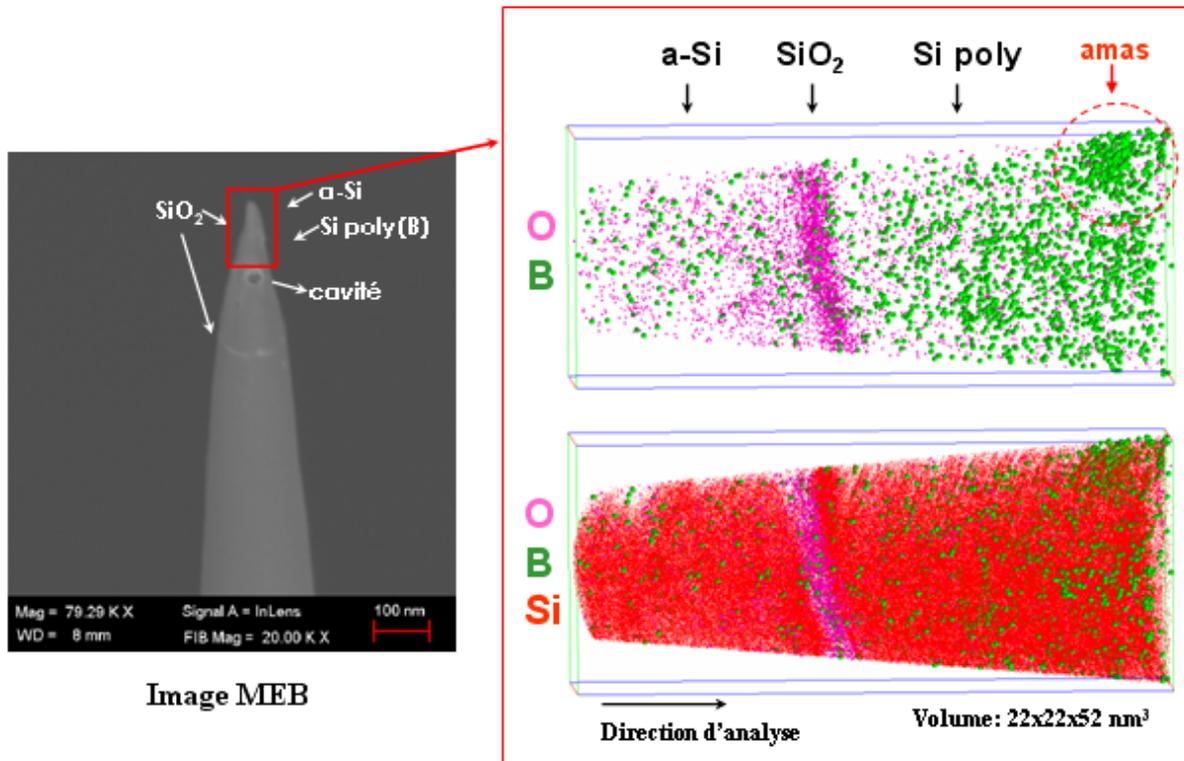


Figure 10 : Image MEB de la pointe analysée en LaWaTAP et la reconstruction 3D du bore (vert), oxygène (rose) et silicium (rouge) dans le volume analysé ($22 \times 22 \times 52 \text{ nm}^3$) pour l'échantillon p-Si(B)_800°C1h. Une couche d'oxyde (SiO_2) de 2 nm d'épaisseur a été détectée à l'interface Si amorphe/Si polycristallin de l'échantillon. Les conditions d'analyse sont les suivantes : énergie laser ($\lambda=515 \text{ nm}$, 350fs la durée du pulse) de 20 nJ/pulse et la température de 80K.

A partir de la reconstruction tridimensionnelle de la Figure 10, nous avons construit le profil de concentration en bore (Figure 11) (le bruit de fond de $1,5 \times 10^{19} \text{ at/cm}^3$).

Même si les deux profils, SIMS et LaWaTAP, ont la même allure, nous remarquons une légère différence. Premièrement, dans la couche d'oxyde, la concentration en B¹¹ est quasiment de 10^{21} at/cm^3 d'après le profil SIMS, tandis qu'elle est seulement de $6 \times 10^{20} \text{ at/cm}^3$ d'après le profil de sonde. Deuxièmement, dans le silicium polycristallin, la concentration en

B^{11} déterminée par SAT est légèrement inférieure à celle déterminée par SIMS. Pour l'instant nous ne connaissons pas l'origine de cette différence.

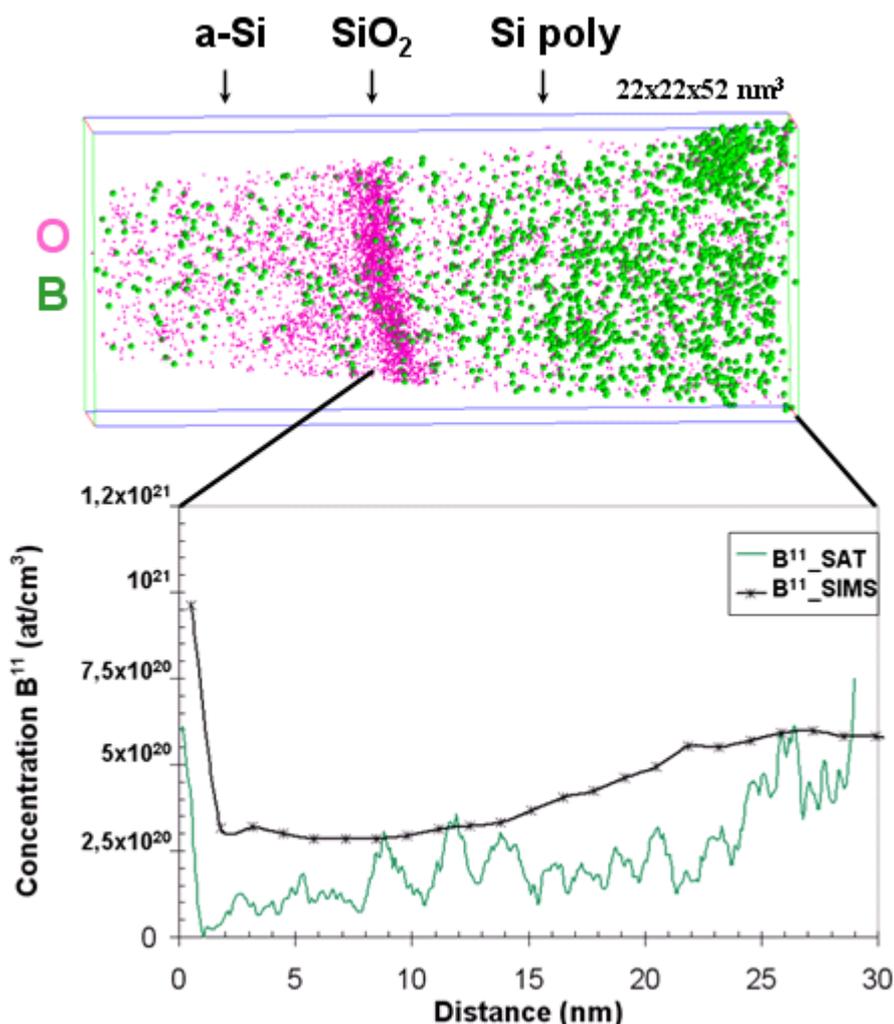


Figure 11 : Profil de concentration en B^{11} dans le silicium polycristallin obtenu par SIMS et SAT. La boîte d'échantillonnage utilisée pour réaliser le profil de bore est de $10 \times 10 \times 1 \text{ nm}^3$.

Une autre analyse effectuée en LaWaTAP montre, comme dans le cas précédent, la distribution du B^{11} sur 30 nm dans la couche de silicium polycristallin (Figure 12). Cependant, cette distribution n'est pas identique à celle observée auparavant. A 20 nm de la surface de l'échantillon, nous observons un amas très enrichi en bore, de taille bien supérieure à celui observé dans la Figure 10.

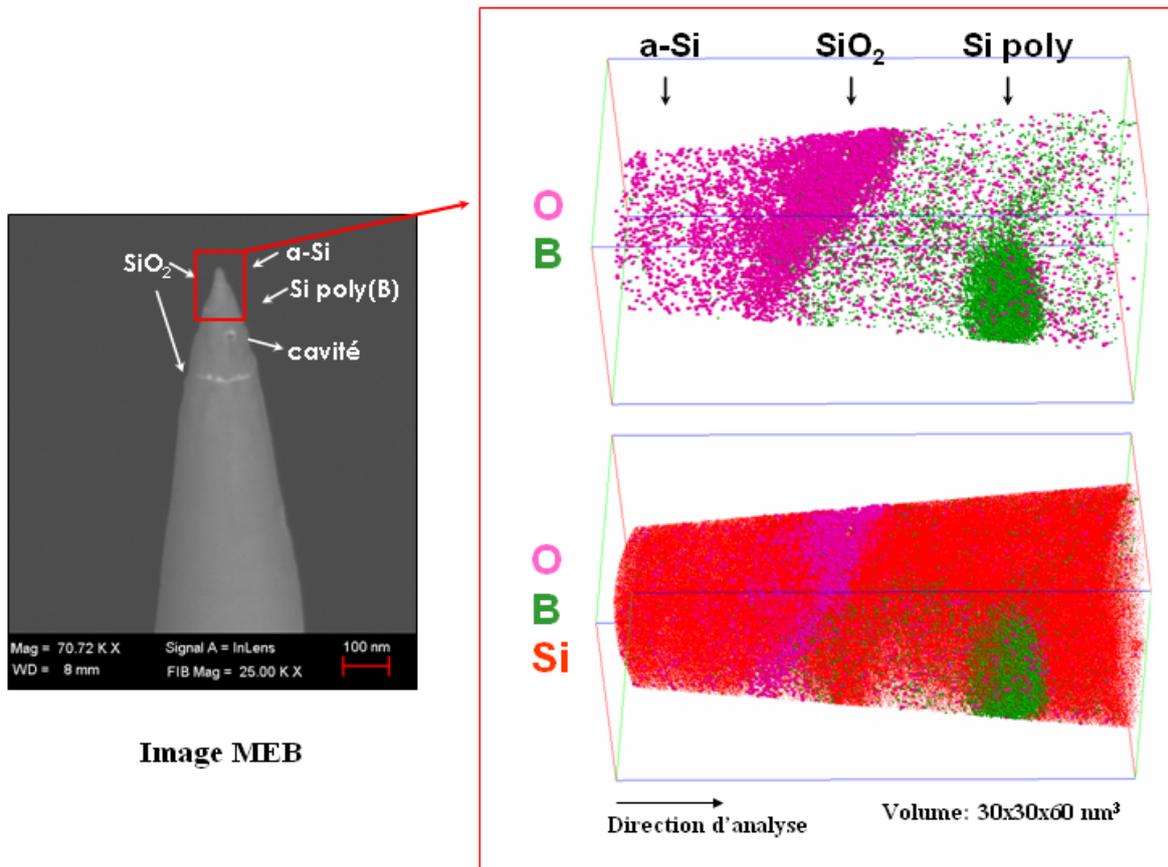


Figure 12 : Image MEB de la pointe analysée en LaWaTAP et la reconstruction 3D du bore (vert), oxygène (rose) et silicium (rouge) dans le volume analysé (30x30x60 nm³) pour l'échantillon p-Si(B)_800°C1h. Une couche d'oxyde (SiO₂) a été détectée à l'interface Si amorphe/Si poly de l'échantillon.

Le profil de concentration en B¹¹ à travers cet amas donne une concentration en bore de 66±1,5 % (Figure 13). Même si cette concentration est inférieure à celle caractéristique pour la phase SiB₃, pour de recuits plus long le système évolue probablement vers le système biphasé : matrice de silicium et précipités SiB₃, comme nous l'avons observé dans le cas du silicium monocristallin.

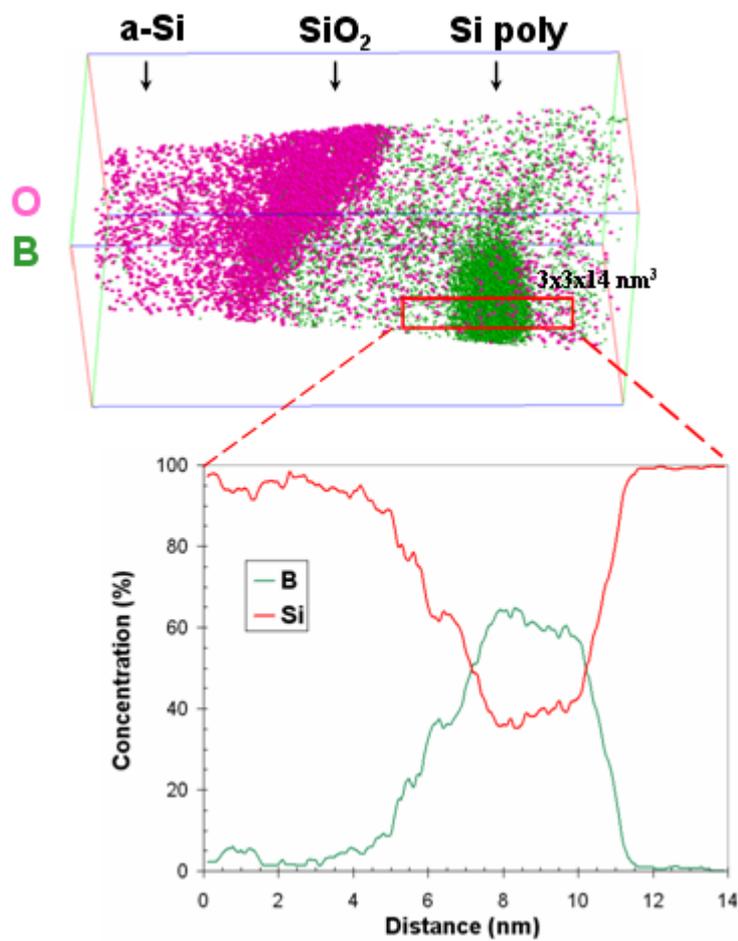


Figure 13 : Profil de concentration en bore à travers un amas de bore. La boîte d'échantillonnage utilisée pour réaliser le profil de bore est de $3 \times 3 \times 14 \text{ nm}^3$.

L'échantillon p-Si(B)_{800°C1h} contient donc à la fois : des amas de faible concentration en bore ($23 \pm 1\%$) et des précipités (taille plus grande que les amas) de forte concentration en bore ($66 \pm 1,5\%$). Comme dans le cas du Si monocristallin, le système Si polycristallin dopé bore et recuit à hautes températures conduit probablement à la formation de la phase SiB₃.

IV.4 Discussion

Dans cette section, nous allons discuter sur la cristallisation du Si amorphe non dopé déposé par pulvérisation cathodique. Notre cas sera ensuite comparé avec d'autres cas de la littérature utilisant des techniques de dépôt différentes, comme la LPCVD (acronyme de « Low Pressure Chemical Vapor Deposition ») par Simola et al. (3) et la CVD (acronyme de « Chemical Vapor Deposition ») par Bisaro et al. (4) et Spinella et al. (5). Une deuxième

partie de notre discussion sera consacrée à la compréhension de la redistribution du B dans le silicium polycristallin.

IV.4.1 Cristallisation du Si amorphe non-dopé

La Figure 14 illustre la cinétique de la cristallisation du film de Si amorphe (environ 200 nm) déposé par pulvérisation cathodique sur une couche nanométrique d'oxyde de silicium. En raison de la présence de cette couche d'oxyde entre le substrat de silicium cristallin (c-Si) et le silicium amorphe (a-Si), la croissance par épitaxie est évitée. Par conséquent, la cinétique de cristallisation comprend à la fois la germination et la croissance des grains, c'est-à-dire la Cristallisation en Phase Solide. La germination précède la croissance et elle peut avoir lieu soit sur tout le volume (germination homogène) soit préférentiellement aux interfaces telles que oxyde/a-Si et surface de l'échantillon (germination hétérogène).

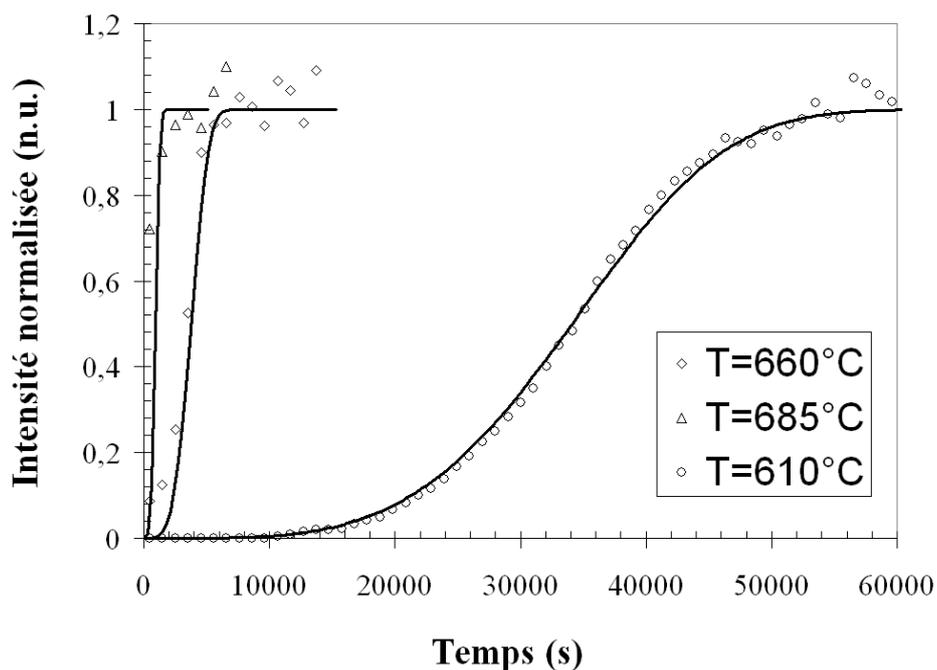


Figure 14 : Evolution temporelle de l'intensité normalisée du pic de diffraction $2\theta=28^{\circ}$ pour le silicium amorphe non dopé en fonction de la température de cristallisation. Les courbes ont été interpolées en utilisant le modèle AJMK pour la cristallisation, avec un coefficient $n=4$.

Comme nous l'avons décrit dans la section IV.1, le signal reporté dans la Figure 14 est celui de l'intensité normalisée du pic de diffraction obtenu en géométrie Bragg-Brentano

correspondant à l'orientation $\langle 111 \rangle$. Nous rappelons que notre étude est basée sur l'hypothèse que l'intensité du signal de diffraction est proportionnelle à la quantité du volume diffracté.

Ainsi, dans la Figure 14, on observe qu'à basse température la force motrice pour la cristallisation est faible et donc la transformation silicium amorphe vers silicium polycristallin est très longue. Dans le cas où la température de recuit est élevée, cette transformation devient rapide.

Nous avons fité les courbes théoriques (voir les courbes noires de la Figure 14) par rapport aux courbes expérimentales, grâce au modèle de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (6) :

$$f = 1 - \exp[-\alpha t^n] \text{ avec } \alpha = \frac{\pi}{3} \dot{N} v_g^{(n-1)} \quad \text{IV.1}$$

$$\text{et } v_g(T) = v_g^0 \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \quad \text{IV.2}$$

Où E_g est l'énergie d'activation pour la croissance et il représente l'énergie nécessaire pour déplacer l'interface Si amorphe/Si polycristallin. L'exposant $n = 4$ est déterminé lors du fit

$y = -\ln(1 - f(t)) = \alpha \times t^n$ et $\dot{N} = 1$ représente le taux de germination. On obtient ainsi une énergie d'activation pour la croissance de $4,6 \pm 0,5$ eV (Figure 15), valeur supérieure à celle obtenue par Bisaro et al. (4) ($E_g = 3,1$ eV) et Spinella et al. (5) ($E_g = 3,4$ eV).

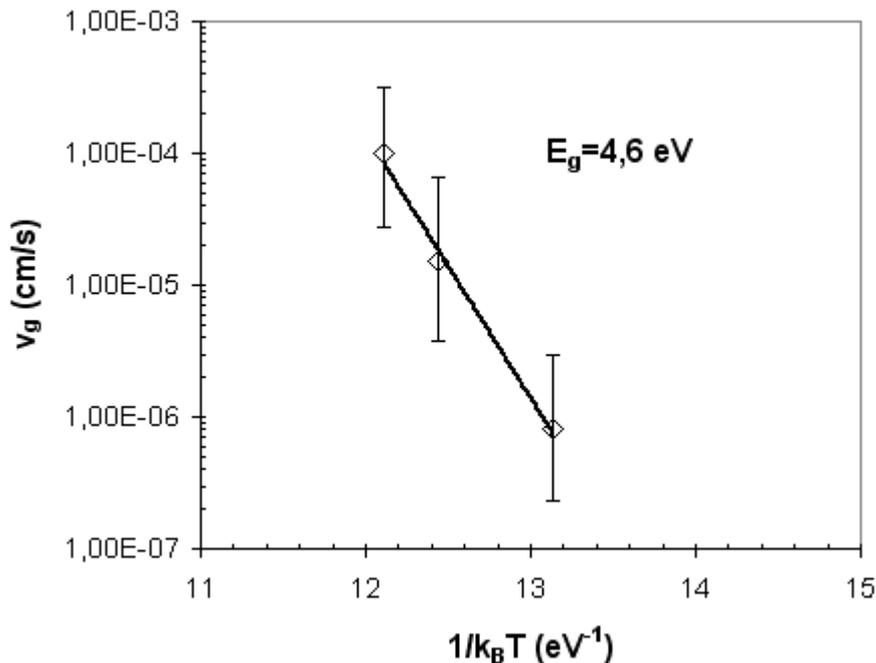


Figure 15 : Variation de la vitesse de croissance (v_g) en fonction de $(k_B T)^{-1}$.

Spinella et al. (5) ont montré lors des études de cristallisation en phase solide (SPC) du silicium amorphe que l'énergie d'activation pour la germination ($E_{ns}=5,3$ eV) est plus élevée que celle pour la croissance ($E_g=3,1$ eV), sachant que E_{ns} représente l'énergie nécessaire pour la formation de germes de taille supérieure à une taille critique. La germination est le phénomène limitant la cinétique de cristallisation, pendant sa phase initiale. Ensuite, lorsque les grains ont été formés et sont présents avec une densité suffisamment élevée, leur croissance détermine la cinétique de cristallisation.

Selon Farjas et al. (7), l'énergie totale d'activation pour la cristallisation (E_a^{3D}) s'exprime de la manière suivante :

$$E_a^{3D} = 3E_g + E_{ns} \quad \text{III.32}$$

Dans notre cas, connaissant $E_g=4,6$ eV et considérant que E_{ns} n'est pas très loin de celui calculé par Spinella et al. (5) (5,3 eV) alors nous obtenons une énergie d'activation pour la cristallisation de 19,1 eV, valeur supérieure à celle déterminée par Simola et al. (3) (15,2 eV) et Farjas et al. (7) (14,4 eV). Une explication raisonnable à cette différence peut être le fait que nous avons calculé une seule valeur de E_g (seulement la réflexion (111) du silicium), et non pas une valeur moyenne.

Nous notons que l'énergie d'activation pour la cristallisation du silicium amorphe est très proche de celle pour le silicium amorphe dopé B, comme a été montrée par Simola et al. (3). En effet les auteurs ont obtenu une énergie d'activation de 15,2 eV pour le silicium non-dopé et de 15,4 eV pour le silicium dopé B. Il faut cependant savoir que nous avons fait des mesures sur un petit domaine de température ce qui augmente l'incertitude sur l'énergie d'activation.

IV.4.2 Redistribution du B dans le silicium polycristallin

Les profils de concentrations de bore, après traitement thermique à 600°C, 700°C et 800°C présente plusieurs zones :

- Zone ① : une partie immobile centrée sur le pic d'implantation à 600°C et 700°C (voir la Figure 16). A 800°C la concentration en B au pic d'implantation diminue de telle sorte que pour de temps de recuit plus élevés le profil de concentration finit par être homogène dans le silicium polycristallin. L'immobilisation du pic d'implantation peut être expliquée par la formation de précipités riches en bore. Lorsque la concentration en bore dépasse la limite de solubilité, le bore demeure immobile car « fixé » dans les précipités. En augmentant la

température, la solubilité limite augmente de sorte que la fraction de bore précipitée diminue. Une partie des atomes de bore qui étaient immobiles à 600°C peuvent de nouveau diffuser sous l'effet d'un gradient de concentration. La question clé qui se pose maintenant est : quelle est la limite de solubilité du bore dans le silicium polycristallin à 600°C, 700°C et 800°C ?

Cette limite de solubilité du B dans le silicium polycristallin doit être différente de celle dans le silicium monocristallin car dans le silicium polycristallin les joints des grains sont des sites privilégiés pour le piégeage d'impuretés et de dopants (8). On s'attend ainsi que la limite de solubilité du B dans le silicium polycristallin (c'est-à-dire la quantité maximale de B dans les grains et les JG à l'équilibre thermodynamique) soit supérieure à celle dans le silicium monocristallin. En revanche, pour une densité des joints de grains faible, la limite de solubilité ne doit pas être trop différente de celle du silicium monocristallin. Dans notre cas, la densité volumique de joints de grains est proportionnelle au rapport : δ/L , où δ est la largeur de joint de grains (environ 0,5 nm) et L est la taille du grain estimée à 10 nm lors des études MET et DRX. De cette manière, nous obtenons une densité volumique de 5%, c'est-à-dire qu'environ 5% du volume total est constitué par de joints de grains. On peut raisonnablement considérer que ce faible pourcentage ne va pas trop influencer la limite de solubilité que l'on aurait si le silicium était monocristallin.

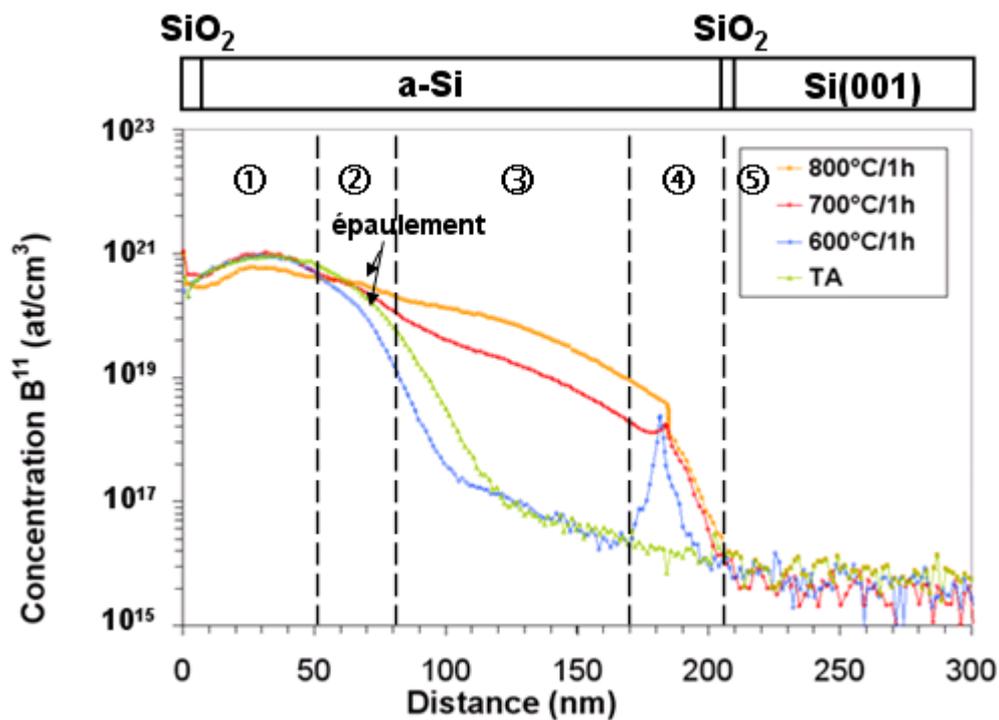


Figure 16: Profil de concentration en bore dans le silicium polycristallin après recuit thermique à 600°C, 700°C et 800°C.

Par exemple, la solubilité limite du B dans le Si monocristallin à 800°C est de 2×10^{19} at/cm³ (9) et à 900°C est de 6×10^{19} at/cm³ (10). En revanche, dans le silicium polycristallin Helberg et al. (11) ont déterminé une solubilité limite du bore de $8,1 \times 10^{19}$ at/cm³ à 800°C et $8,5 \times 10^{19}$ at/cm³ à 900°C (les auteurs ne fournissent pas la taille moyenne des grains). Ces valeurs de solubilité sont légèrement supérieures à celles que l'on aurait dans le silicium monocristallin, mais restent toujours dans le même ordre de grandeur. Les profils SIMS de la Figure 16 montrent que la concentration en B au pic d'implantation dépasse largement 10^{20} at/cm³, valeur supérieure à la limite de solubilité, même à 800°C.

- Zone ② : un épaulement est observé pour les trois recuits thermiques et cet épaulement s'étend dans la région comprise entre $z = 55$ nm et $z = 80$ nm (voir la Figure 16). Simola et al. (3) et Abadli et al. (12) ont aussi montré la présence d'un tel épaulement sur les profils SIMS réalisés pour le silicium polycristallin dopé bore, épaulement situé de même après le pic d'implantation. Dans cette région, la concentration en bore est au-dessus de 10^{20} at/cm³ et cette concentration dépasse probablement la limite de solubilité du B dans le Si polycristallin. Dans le cas du Si monocristallin, un tel épaulement traduit l'existence d'un phénomène de diffusion transitoire et accélérée (TED), d'après Miyake et al. (13) et Cowern et al. (14). Bien évidemment, la question qui nous interpelle est la suivante: Est-ce que dans le cas du silicium polycristallin, nous pouvons parler aussi d'un phénomène de diffusion transitoire et accélérée, c'est-à-dire la TED ? Malheureusement, les études effectuées en SIMS ne nous permettent pas de répondre à cette question.

- Zone ③ et ④ : une diffusion du B dans le silicium polycristallin et une ségrégation de bore proche de l'interface Si polycristallin/SiO₂.

Durant le recuit thermique, le bore diffuse dans le silicium polycristallin et cette diffusion peut se faire dans les grains et/ou les joints de grains. Pour déterminer le type de régime de diffusion caractéristique pour chaque recuit nous allons utiliser les profils SIMS. A 600°C, nous observons dans la zone ③ (voir la Figure 16) que le profil du bore est identique à celui à température ambiante. Néanmoins, une accumulation du bore à l'interface Si polycristallin/SiO₂ est observée dans la zone ④. Considérant que cette accumulation est réelle et non pas un artefact de mesure SIMS, on peut dire qu'à basses températures la diffusion du bore se fait essentiellement par diffusion intergranulaire (même si le silicium n'est pas complètement cristallisé). Le régime de diffusion est de type C (Figure 17.b).

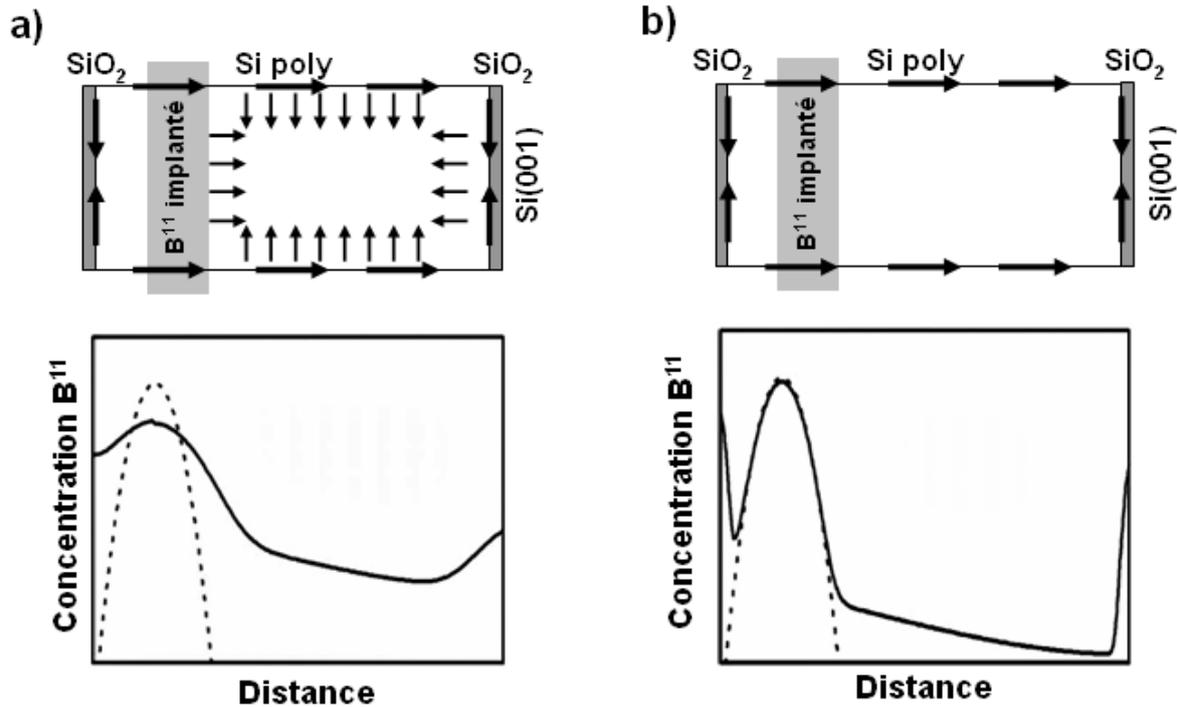


Figure 17 : Schématisation des flux d'atomes et du profil de concentration pour les régimes de diffusions d'Harrison : a) diffusion en volume et aux JG (de type B) et b) diffusion essentiellement aux JG (de type C).

Grâce au modèle de Hwang-Balluffi (15), détaillé dans le chapitre I.2.3.1, nous avons obtenu un coefficient de diffusion du B aux joint de grains de silicium polycristallin (D_j) à 600°C de $2,85 \times 10^{-15}$ cm²/s, sachant que la densité de joints de grains ($\lambda=2/d$) est de 0,2 nm⁻¹, l'épaisseur du film (h) est de 200 nm, t' est de 3600s, δ_s (l'épaisseur de l'accumulation du B à l'interface SiO₂/Si(001)) est de 10 nm et C_s et C_0 ont une valeur de 0,1 % et respectivement 2 %. Bien évidemment, comme le silicium n'est pas complètement cristallisé après un recuit à 600°C pendant 1h, la valeur de D_j calculée ici est estimative.

En revanche, à 700°C et 800°C la diffusion du B dans le silicium polycristallin se fait essentiellement par un régime de diffusion en volume et aux JG de type B (voir la Figure 17.a), c'est-à-dire le bore diffuse dans les grains et dans les joints de grains de silicium. Malheureusement, nous ne possédons pas les compétences nécessaires pour calculer les coefficients de diffusion du B dans les grains et dans les joints de grains à 700°C et 800°C, à partir des profils SIMS. Néanmoins, Simola et al. (3) ont obtenu après un recuit de 3h à 800°C une valeur de $1,1 \times 10^{-16}$ cm²/s pour le coefficient de diffusion dans le volume (D_v) et une

deuxième valeur de $4 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour le D_j . Les auteurs ont obtenu ces valeurs grâce à des simulations par différences finies.

- Zone ⑤ : une diminution de la concentration en bore au-delà de la couche de SiO_2 .

Après l'accumulation du B près de l'interface $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$, la concentration en B diminue à $10^{16} \text{ at}/\text{cm}^3$ dans le silicium monocristallin. Cette concentration représente le niveau de bruit de fond en SIMS. En effet, l'oxyde situé à l'interface $\text{Si}/\text{Si}(001)$ agit comme une barrière de diffusion pour le bore.

IV.5 Conclusion

Dans ce chapitre de thèse, nous avons effectué une étude de la redistribution du bore dans le silicium amorphe/polycristallin, à l'ambiante/hautes températures (600°C, 700°C et 800°C). Suite aux traitements thermiques, le silicium passe de l'état initial amorphe à l'état polycristallin. Ainsi, nous avons étudié d'abord le phénomène de cristallisation du silicium amorphe à l'aide du DRX. Les analyses DRX indiquent qu'à la fin de la cristallisation, la taille verticale moyenne est de 10 nm à la fois pour les échantillons dopés et non dopés. Les études MEB et MET ont mis en évidence la présence des cavités dans la couche de silicium polycristallin. L'énergie d'activation pour la croissance des cristaux est estimée de 4,6 eV (loi de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (6)).

La redistribution du bore dans le silicium amorphe/polycristallin a été étudiée à l'aide de la LaWaTAP et du SIMS. Ce type de redistribution de dopants est celui qui se produit lors du procédé de fabrication de la grille des transistors CMOS, selon la technologie dite « à grilles polysilicium ». Les analyses de LaWaTAP n'ont pas pu être réalisées comme prévu à cause de la présence des cavités dans la couche de silicium. Néanmoins, nous avons pu effectuer quelques courtes expériences pour l'échantillon recuit à 800°C, mettant en évidence la présence des amas de petite taille contenant $23 \pm 1\%$ de bore ainsi que des amas de plus grande taille contenant $66 \pm 1,5\%$ de bore.

D'après les études SIMS, le profil de bore rassemble à une gaussienne à température ambiante, tandis qu'après un recuit à hautes températures (800°C) on observe une modification significative du profil de départ. Ce comportement est l'évidence d'une forte diffusion du bore dans les grains et aux joints de grains à hautes températures. Même si nous avons observé une diffusion du B dans les grains et/ou les joints de grains de Si grâce aux profils SIMS, des nombreuses questions restent non-résolues, principalement concernant la précipitation du B dans le Si polycristallin et l'accumulation du B aux interfaces Si poly/SiO₂/Si (001).

Références

- 1 A.A. Ayron, R. Braff, C.C. Lin, H.H. Swain et M.A. Schmidt (1999). *J. Electrochem. Soc.* 146 (1), 339.
- 2 H. Cheng, F. Wang, Y. Huang, C. Huang et M. Tsai (1995). *J Electrochem Soc* 142, 3574-3578.
- 3 R. Simola (2007). "*Redistribution de dopants dans le silicium polycristallin: contribution aux mémoires non volatiles EEPROM*" thèse de doctorat, Université Paul Cezanne Aix-Marseille III, page. 17.
- 4 R. Bisaro, J. Margarino, Y. Pastol, P. Germain et K. Zellama (1989). *Phys. Rev. B* 40, 7655.
- 5 C. Spinella, S. Lombardo et F. Priolo (1998). *J Appl Phys* 84, 5383-5414.
- 6 M. Avrami (1941). *J. Chem. Phys.* 9, 177.
- 7 J. Farjas, C. Rath, P. Roura et P. Roca i Cabarrocas (2004). *Appl. Surf. Sci* 238, 165.
- 8 K. Thompson, J.H. Booske, D.J. Larson et T.F. Kelly (2005). *Appl Phys Lett* 87, 052108-052103.
- 9 D. Nobili (1988). "*Prperties of silicon*" *INSPEC* , 384-385.
- 10 Fu-Chia Shone (1987). "*Physics and Modeling of dopant redistribution in silicide/silicon shallow junction devices*", thèse de doctorat, Stanford University.
- 11 P.-E. Hellberg, A. Gagnor, S.-L. Zhang et C. S. Petersson (1997). *J. Electrochem. Soc.* 144 (11), 3968-3973.
- 12 S. Abadli et F. Mansour (2005). *Technologies Avancées* 17, 9-14.
- 13 M. Miyake et S. Aoyama (1988). *J. Appl. Phys.* 63 (5), 1754.
- 14 N.E.B. Cowern, (1990). *Phys Rev Lett* 65, 2434.
- 15 J.C.M. Hwang et R.W. Balluffi (1979). *J Appl Phys* 50, 1339-1348.

CHAPITRE V : Inter-diffusion réactive et formation d'amas dans les siliciures Ni/Si(B) et Ni(Pt)/Si

L'étude de la formation des films de siliciures, lors de la réaction entre un film mince et un substrat de Si, est importante pour la compréhension des phénomènes associés à la fabrication et au développement des composants de la microélectronique. Ainsi, les siliciures ont été choisis pour leur faible résistivité électrique, mais aussi pour leur passivation et stabilité thermodynamique vis-à-vis de l'oxydation. Les réactions qui se produisent dans les films minces (1) présentent des différences avec les réactions dans le matériau massif (couple de diffusion). On observe généralement une apparition séquentielle des phases, l'absence des certaines phases et des cinétiques de formation très rapides. La germination (2) joue un rôle crucial dans la formation de certaines phases, en particulier, les phases riches en silicium (NiSi_2 , TiSi_2 , ...).

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats sur la formation des siliciures de nickel pour les systèmes Ni/Si(B) et Ni(Pt)/Si en films minces. Pour cela, nous avons utilisé la diffraction des rayons X (DRX) *in situ* et *ex situ*, lors des recuits isothermes ou des rampes en température et notamment la microscopie électronique en transmission (MET).

Nous nous intéressons également aux mécanismes de redistribution de bore ou de platine à travers les phases formées, lors d'un recuit thermique pour les deux systèmes (Ni/Si(B) et Ni(Pt)/Si). Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé la sonde atomique tomographique assistée par un laser (LaWaTAP), qui est la seule technique capable d'analyser la redistribution du bore ou du platine à l'échelle nanométrique en 3D. Seuls des substrats de silicium monocristallin ont été utilisés dans le cadre de cette étude.

V.1 Ni/Si(B)

Le monosiliciure de Ni (NiSi) a été le siliciure le plus utilisé pour réaliser les contacts des transistors de longueur de grille de 90 nm du fait de sa faible résistivité, sa température de formation relativement basse et la faible consommation du silicium. Comme nous l'avons décrit au premier chapitre (section I.2.1), le monosiliciure de nickel est obtenu à l'aide du procédé Salicide, qui est une technologie-clé pour la fabrication des transistors CMOS modernes.

Pendant la formation de ces siliciures, les dopants vont se redistribuer dans la structure siliciure/silicium dopé bore et cela peut changer les propriétés des jonctions source/drain. Il est donc très important de savoir comment ces dopants sont distribués aux alentours de l'interface siliciure/silicium.

Dans ce travail de thèse, nous présentons d'abord les résultats concernant la formation des phases formées lors de la réaction d'un film de Ni avec le substrat de silicium fortement dopé bore, ainsi que la redistribution du bore à travers ces phases. Ensuite, nous discutons les résultats expérimentaux en essayant d'expliquer chaque phénomène physique observé.

Pour réaliser ces études, nous avons préparé les échantillons de la manière suivante. Un film mince de Ni pur polycristallin (30 nm d'épaisseur) a été déposé par pulvérisation cathodique, à partir d'une cible de Ni pur, sur un substrat de Si monocristallin dopé bore (10 keV, 5×10^{15} at/cm³). Le dépôt de Ni a été fait simultanément sur *i*) un wafer de Si monocristallin, nécessaire pour les études MET, METHR et DRX et *ii*) des plots cylindriques (100 μ m de haut et 5 μ m de diamètre) de silicium monocristallin, nécessaires pour les études de SAT. Ensuite, nous avons réalisé un traitement thermique sous vide (10^{-5} Pa) à 290°C pendant 1 h et un recuit thermique rapide (en anglais « Rapid Thermal Annealing/Processing »-RTP) sous vide (1 Pa) à 450°C pendant 1min. Ainsi trois types d'échantillons seront présentés dans cette partie. Ils seront appelés comme ceci : Ni/Si(B)_TA, Ni/Si(B)_290°C1h et Ni/Si(B)_450°C1min.

Les échantillons de sonde atomique (des pointes) sont préparés par FIB (Focused Ion Beam) avec un faisceau d'ions de Ga⁺ accéléré à 30 keV et un courant variant de 10 à 500 pA. Une couche de protection de Cr (300 nm) a été déposée pour protéger la région d'intérêt contre les dégâts provoqués par le faisceau de Ga (implantation, dégâts d'irradiation), lors de la préparation. Pour préparer un échantillon, un plot est micromanipulé et fixé sur une pointe d'inox avec de la laque d'argent. L'extrémité du plot est usinée sous forme d'une pointe avec

un faisceau de Ga^+ de 30keV d'énergie. A la fin de l'usinage, la pointe est nettoyée par un faisceau de Ga^+ de 2keV, ce qui permet d'enlever la zone endommagée par le faisceau de Ga^+ 30 keV.

V.1.1 Formation des phases dans Ni/Si(B) par DRX *in situ*

L'échantillon Ni/Si(B) a été analysé par DRX *in situ*, en géométrie Bragg-Brentano durant un traitement thermique à différentes températures (entre 100°C et 400°C), sous vide de 10^{-5} Pa pour éviter toute oxydation du métal et du semiconducteur. Nous avons reporté tous les spectres obtenus (le temps de comptage de chaque spectre est de 10 minutes), pour une gamme angulaire comprise entre 30° et 70° (en 2θ), dans la Figure 1. Cette figure est une vue tridimensionnelle des spectres de DRX. L'axe des abscisses représente l'angle de diffraction 2θ (°), la température figure sur l'axe des ordonnées et les courbes des niveaux sont les intensités.

Examinons maintenant la séquence et les phases présentes pour un recuit entre 100°C et 400°C de 30 nm de nickel déposé sur le silicium monocristallin dopé bore.

D'abord, nous observons la présence de plusieurs pics parasites situés à 43,4°, 44,5° et 50,5°, ce qui rend impossible la détection du pic de nickel situé à $2\theta=44,5^\circ$. Ces pics proviennent du porte-échantillon sur lequel notre substrat a été fixé. Plusieurs analyses ont été effectuées dans le but d'éviter ces pics parasites, mais sans succès. Ceci peut être expliqué par le fait que l'échantillon utilisé pour réaliser ces mesures était trop petit.

Ensuite, le nickel commence à réagir avec le silicium autour de 270-280°C. Lors de cette réaction se forme la phase Ni_2Si caractérisée par deux pics situés à 45,4° et 48,5°. Au-delà de 320°C, la phase NiSi commence à se former. En effet, la disparition des pics de Ni_2Si laisse progressivement la place à des pics identifiant le monosiliciure de nickel (NiSi) situés à 31,3°, 36°, 45,7° et 47,2°. A 370°C la phase Ni_2Si est complètement consommée.

En résumé, lors de la réaction d'un film mince de 30 nm de Ni avec le substrat de Si, la phase Ni_2Si est la première phase qui se forme, suivi par la phase NiSi . Pour une température de recuit assez élevée (au-delà de 700°C), nous aurions pu certainement voir la phase hautement résistive NiSi_2 . C'est la séquence de formation de phases en température.

Ainsi, la formation des phases Ni_2Si et NiSi dépend du temps et de la température, c'est ce qu'on appelle l'équivalence temps-température. Dans ce cas, la formation des phases Ni_2Si et NiSi est contrôlée par la diffusion. Ceci n'est pas valable pour la phase NiSi_2 , qui ne se formera pas à basses températures même si le temps de recuit est très long.

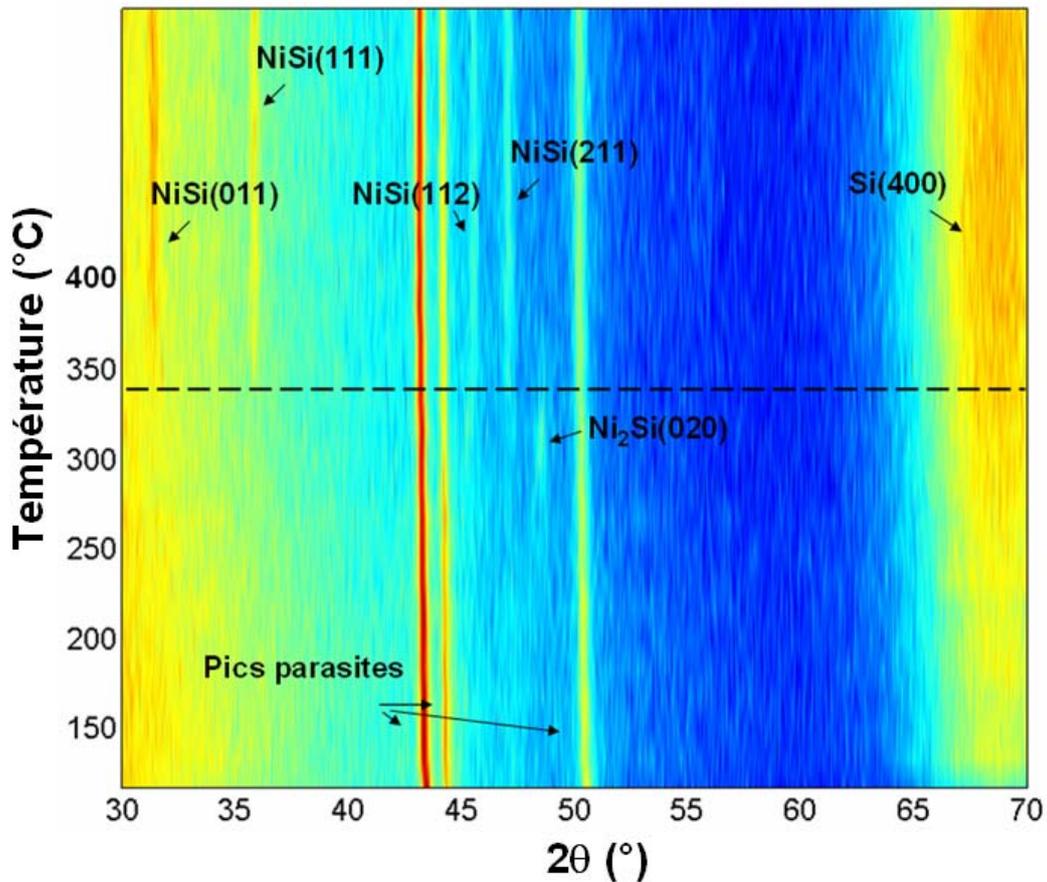


Figure 1: Représentation 3D des spectres de diffraction obtenus pour l'échantillon Ni/Si(B) lors du recuit entre 100°C et 400°C, avec une rampe de 30°/min¹. L'intensité maximale est représentée ici en rouge et celle minimale en bleu.

En effet, il faut donner au système suffisamment d'énergie pour avoir la germination de NiSi₂ et cette énergie est acquise lors du recuit à haute température. On dit dans ce cas, que la formation de la phase NiSi₂ est contrôlée par la germination. De plus, à une température voisine de 330°C, la Figure 1 affiche plutôt une présence simultanée de deux phases Ni₂Si et NiSi (voir ligne pointillée sur la Figure 1).

V.1.2 Etat après dépôt

Dans cette section, nous présentons l'échantillon après dépôt, appelé Ni/Si(B)_TA.

¹ Analyse réalisée dans le laboratoire IM2NP.

Nous avons employé plusieurs techniques expérimentales, afin de connaître l'état initial, c'est-à-dire après dépôt par pulvérisation cathodique.

La Figure 2 montre l'image METHR en vue transverse de notre échantillon (en axe de zone $[110]_{\text{Si}}$), ainsi que le cliché de diffraction associé à cette image. Nous avons aussi représenté le cliché de diffraction caractéristique pour chaque phase : Ni (cliché numéro 1 sur la Figure 2), Ni_xSi_y (cliché numéro 2 sur la Figure 2) et Si (cliché numéro 3 sur la Figure 2).

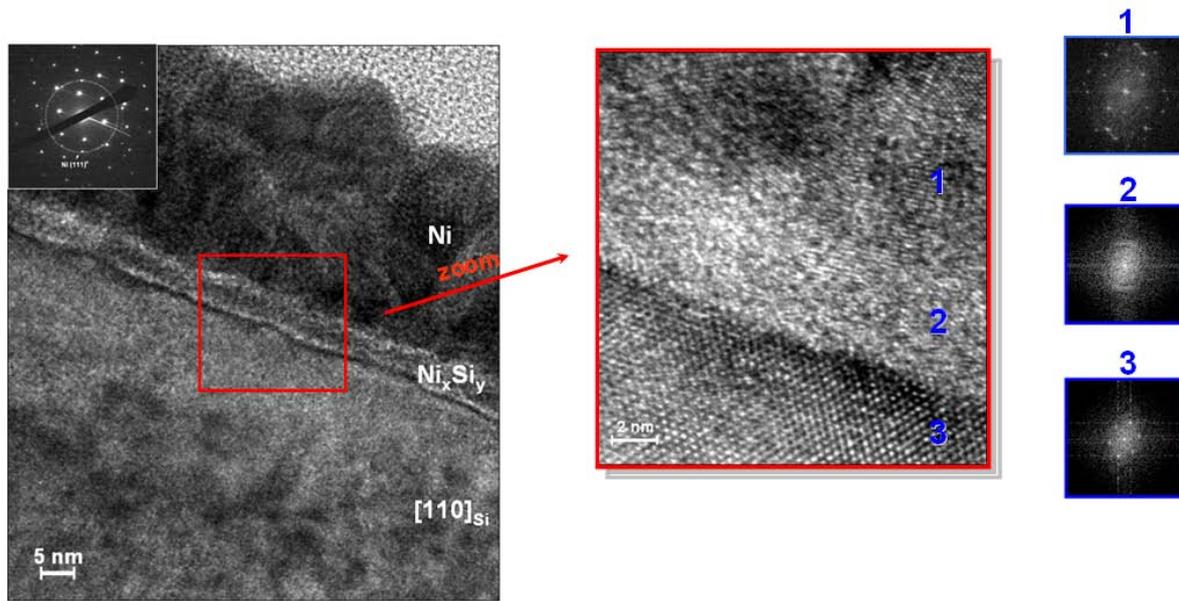


Figure 2: Image METHR² en vue transverse de l'échantillon Ni/Si(B)_{TA} et le cliché de diffraction associé à cette image. Les clichés de diffraction 1, 2 et 3 correspondent aux phases : Ni, Ni_xSi_y et Si dans la zone agrandie.

Cette image met en évidence la couche de Ni déposée sur le substrat de silicium par pulvérisation cathodique. Le cliché de diffraction montre que cette couche de Ni est polycristalline où les points autour de l'anneau traduisent la présence d'une grande population des nanograins qui ont leurs plans (111) en condition de Bragg, et donc qui diffractent.

Ensuite, nous observons une couche de mélange entre le nickel et le silicium. Cette couche est notée par Ni_xSi_y car nous ne connaissons pas la composition chimique lors de ces études METHR. L'épaisseur de Ni_xSi_y varie entre 5 et 6 nm. Si on regarde la zone agrandie de la couche Ni_xSi_y , ainsi que le cliché de diffraction caractéristique à cette couche (numéro 2 dans la Figure 2), il semble que cette couche formée après dépôt est amorphe à l'ambiante. L'état amorphe est déduit du cliché de diffraction réalisé pour la zone Ni_xSi_y , où nous avons observé un anneau diffus caractéristique pour l'état amorphe.

Finalement, en dessous de la couche Ni_xSi_y se trouve le substrat de silicium monocristallin dopé B. A 30 nm de l'interface Ni_xSi_y/Si , nous observons la présence d'une zone endommagée et cet endommagement est produit par l'implantation aux ions de bore.

La Figure 3 montre le volume reconstruit de l'échantillon Ni/Si(B)_TA (analyse réalisée en LaWaTAP), avec les distributions de nickel, silicium, bore et oxygène. Nous observons la présence de trois régions : la première région est la couche de Ni pur déposée par pulvérisation cathodique, la deuxième région contient à la fois du Ni et du Si et la troisième région est représentée par le substrat de silicium dopé bore ($10keV$, 5×10^{15} at/cm²). Les trois régions sont caractérisées par les concentrations moyennes en nickel de 99,34% ; 59,8% et 1,8% et par les concentrations moyennes en silicium de 0,3% ; 36% et 94,6% (voir le Tableau 1). Les concentrations du Ni et du Si dans Ni_xSi_y nous font penser à la phase Ni_2Si , mais compte tenu de précisions nous pouvons conclure que Ni_xSi_y ne correspond pas à cette phase. En effet, comme nous avons dit précédemment Ni_xSi_y est une phase amorphe, donc différente de la phase stœchiométrique Ni_2Si .

Les interfaces Ni/ Ni_xSi_y (ligne continue) et Ni_xSi_y/Si (ligne pointillée) ne sont pas planes mais rugueuses, comme nous pouvons voir sur la Figure 3. Cette rugosité a été confirmée lors des études MET (Figure 2), où nous observons effectivement que la rugosité à l'interface Ni_xSi_y/Si est plus importante que celle à l'interface Ni/ Ni_xSi_y . Néanmoins, l'interface Ni_xSi_y/Si semble être plus rugueuse en SAT qu'en MET. Pourquoi cette différence ? En effet, cette différence provient du fait que la Figure 3 est une reconstruction tridimensionnelle (x,y,z), tandis que la Figure 2 est une reconstruction bidimensionnelle (x,z). Ainsi, en sonde on observe une rugosité supplémentaire selon l'axe y.

L'oxyde natif (SiO_2) est présent à la surface de l'échantillon (en faible quantité - 7,7 % en tout : 2,2 % de Si et 5,3 % de l' O_2) et à l'interface Ni/ Ni_xSi_y (concentration d'oxygène très variable, voir la Figure 4), malgré le nettoyage chimique réalisé avant le dépôt de nickel avec une solution d'acide fluorhydrique (HF) dilué à 5%.

La présence de l'oxyde à cette interface peut agir comme une barrière de diffusion ou de réaction entre le nickel et le substrat de silicium pendant le recuit thermique.

² Cette analyse a été faite dans le laboratoire CP2M de l'Université Paul-Cezanne Marseille III avec un JEOL 2010F.

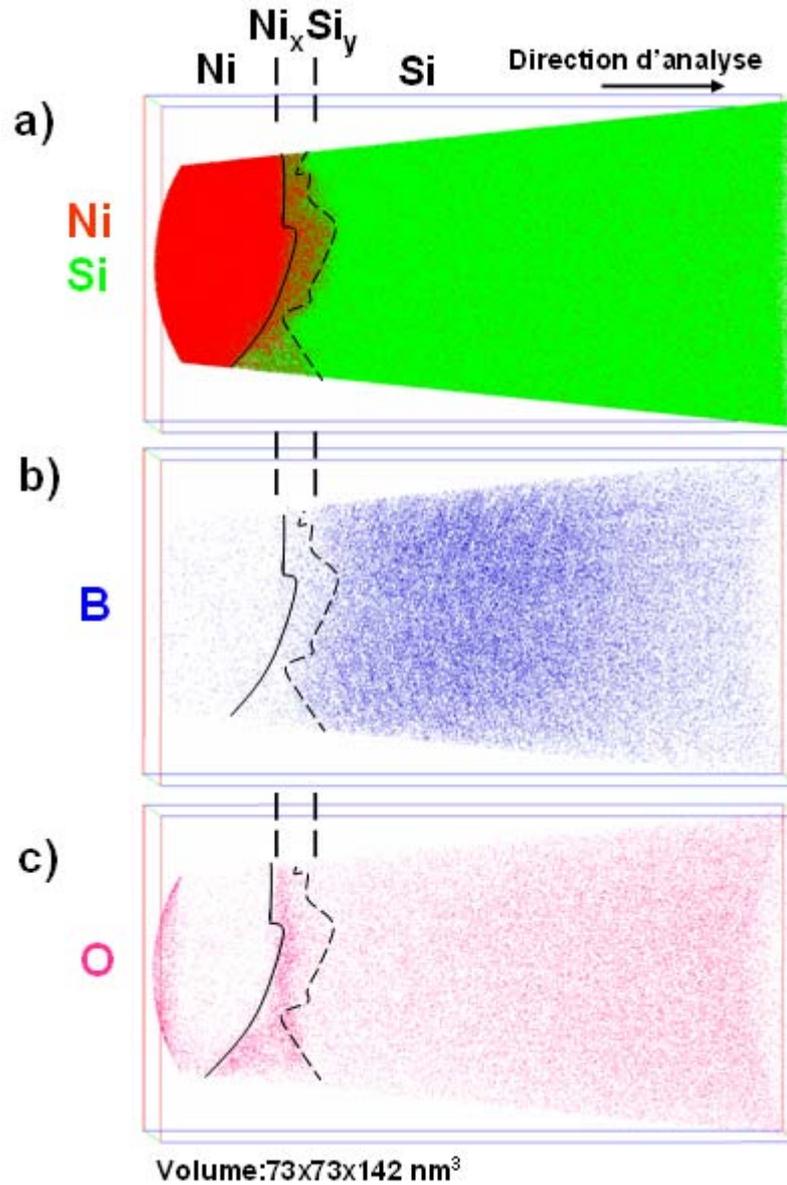


Figure 3: Reconstruction 3D de l'échantillon Ni/Si(B)_{TA} analysé par LAWATAP. On observe la présence des atomes de a) Ni (rouge), Si (vert), b) B (bleu) et c) O (rose) dans le volume analysé (73x73x142 nm³). L'énergie laser ($\lambda = 515$ nm) est de 30 nJ/pulse (3).

Phases	C_{Ni} (%)	C_{Si} (%)	C_B (%)	C_O (%)
Ni	99,34±0,04	0,3±0,03	0,026±0,008	0,25±0,025
Ni _x Si _y	59,8±0,25	36±0,25	0,16±0,02	3±0,09
Si	0,1±0,07	98,5±0,11	0,9±0,04	0,5±0,08

Tableau 1: Les concentrations moyennes de nickel, silicium, bore et oxygène dans les trois régions : Ni, Ni_xSi_y et Si.

La distribution des éléments est détaillée dans les profils de concentration de la Figure 4. Trois boîtes d'analyse, appelées ①, ② et ③, ont été définies par rapport au volume initial où les atomes d'oxygène sont représentés (Figure 4.a). Ces boîtes sont schématisées sur la Figure 4.a. Les Figure 4.b, c et d montrent les profils de concentration linéaire du Ni, Si, B et O dans les boîtes ①, ② et respectivement ③.

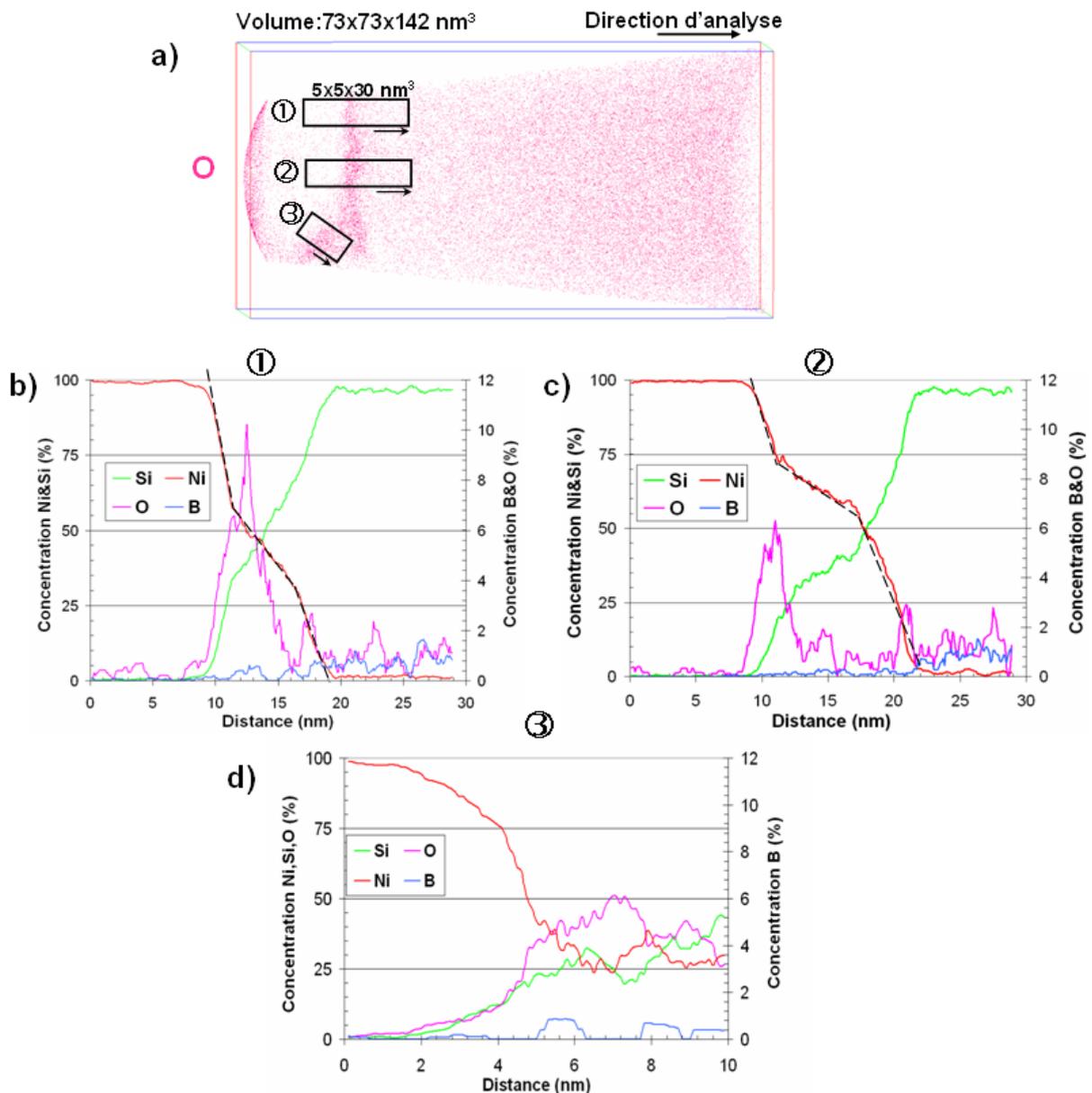


Figure 4: a) Reconstruction 3D de l'oxygène (rose) dans le volume analysé ($73 \times 73 \times 142 \text{ nm}^3$) montrant les trois boîtes d'analyse ①, ② et ③. Nous représentons aussi les profils de concentration en Ni, Si, B et O dans b) la boîte d'analyse ①, c) la boîte d'analyse ② et d) la boîte d'analyse ③. La boîte d'échantillonnage pour réaliser ces profils est de $5 \times 5 \times 1 \text{ nm}^3$.

La redistribution du bore et de l'oxygène est complexe. Le bore se distribue majoritairement dans le silicium. Une faible quantité de bore se trouve dans Ni_xSi_y (0,16% dans le Tableau 1), tandis que le bore est inexistant dans le Ni, la concentration de 0,026% (Tableau 1) étant celle du bruit de fond. L'oxygène est observé à l'interface Ni/ Ni_xSi_y . Dans les boîtes ① et ②, la couche contenant de l'oxygène est très fine, ce qui n'est pas le cas pour la boîte ③. Le profil de concentration de la Figure 4.d semble indiquer qu'il s'agit bien de l'oxyde SiO_2 (70 % en tout, c'est-à-dire 23,2 % de Si et 46,7 % O) mélangé avec 30 % de Ni.

Le profil de concentration du Ni, souligné par une ligne pointillée dans la Figure 4.b et respectivement la Figure 4.c, nous informe que les interfaces Ni/ Ni_xSi_y et Ni_xSi_y /Si ne sont pas abruptes, mais diffuses. Ce comportement peut être induit soit par la rugosité observée à ces interfaces, soit tout simplement par la boîte d'échantillonnage. La première hypothèse sera privilégiée car l'épaisseur de la boîte d'échantillonnage est très faible (1 nm), ce qui ne permet pas d'obtenir une interface si diffuse par convolution spatiale. De plus, dans la phase Ni_xSi_y , la concentration du Ni ou du Si n'est pas constante, mais elle varie avec la distance (gradient de la concentration de Ni ou de Si). La composition de la phase Ni_xSi_y est comprise entre les compositions des phases Ni_2Si et NiSi, tout en gardant à l'esprit que la composition moyenne dans ce cas (composition moyenne que nous avons donnée précédemment) a peu de sens, à cause des gradients de concentration du Ni et du Si. Ainsi, la formation de la phase Ni_xSi_y à l'ambiante peut être expliquée par plusieurs phénomènes : i) une augmentation de la mobilité du Ni et du Si durant la pulvérisation cathodique du Ni sur le Si, à cause des défauts ponctuels créés en surface; ii) une augmentation de la diffusion du Ni et du Si, à cause de l'élévation en température durant le dépôt; iii) une implantation du Ni durant le dépôt; iv) une ségrégation dynamique en surface pendant le dépôt du Ni (4). C'est-à-dire le Si diffuse vers la surface et ségrège pendant que les atomes de Ni sont déposés sur la surface de l'échantillon, créant ainsi une zone de mélange.

V.1.3 Traitement à 290°C pendant 1h

Lors d'un recuit à 290°C pendant 1h, le Ni n'est pas complètement consommé, comme le montre la Figure 5.a, car une couche fine de Ni est observée à la surface de l'échantillon. A part cette couche de Ni, nous remarquons sur la Figure 5 la présence de trois phases (Ni_2Si , NiSi et $NiSi_2$), formées lors de la diffusion réactive entre le Ni et le Si à 290°C.

Le bore et l'oxygène ne se distribuent pas aléatoirement. Le bore se distribue dans les phases NiSi et $NiSi_2$, ainsi qu'à l'interface Ni/ Ni_2Si (Figure 5.b), tandis que l'oxygène se

trouve à la surface de l'échantillon et à l'interface Ni/Ni₂Si (Figure 5.c). L'accumulation de l'oxygène à l'interface Ni/Ni₂Si correspond à celle observée à la même interface pour l'échantillon Ni/Si(B)_TA.

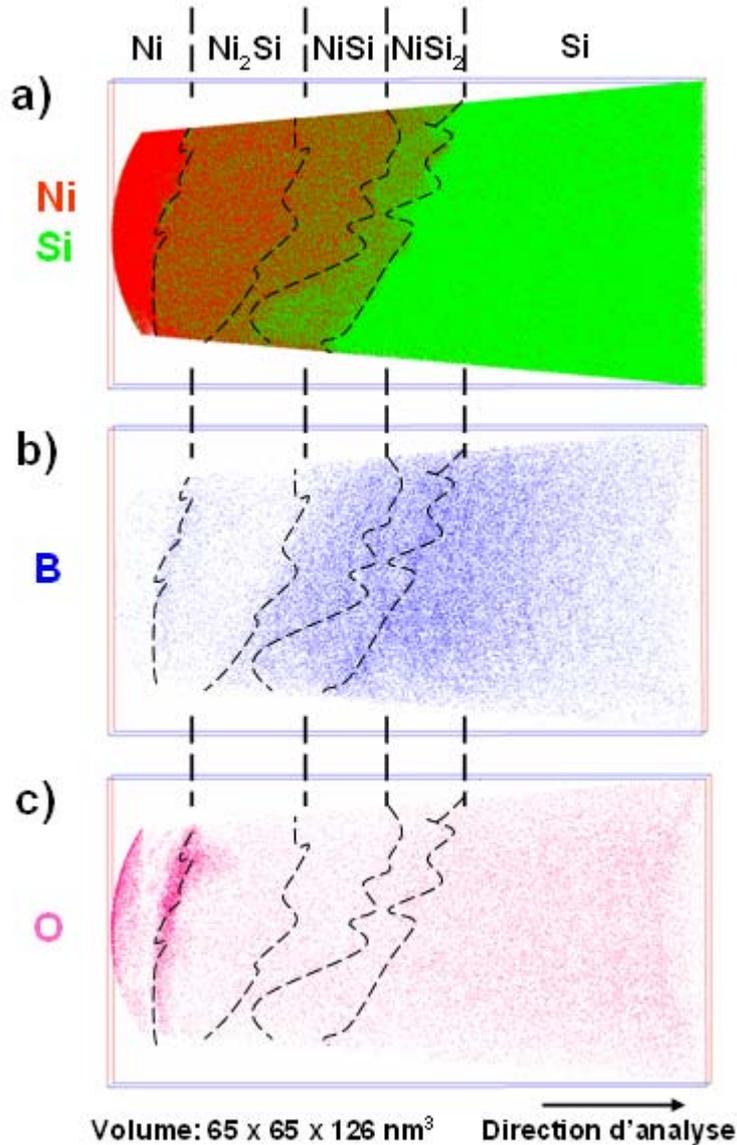


Figure 5: Reconstruction 3D de l'échantillon Ni/Si(B)_290°C/1h analysé par LAWATAP. Cartographie des atomes de a) Ni (rouge) et Si (vert), b) B (bleu) et c) oxygène (rose) dans le volume analysé ($65 \times 65 \times 126 \text{ nm}^3$). L'énergie laser ($\lambda = 515 \text{ nm}$) est de 35 nJ/pulse.

L'existence de la phase NiSi₂, à basse température (290°C), est anormale et elle est probablement due à la présence de l'oxygène en dessous du film de Ni (à l'interface Ni/Ni₂Si) (Figure 5.c) qui agit comme une barrière de diffusion pour le Ni (5). En effet, l'apport de nickel est plus faible, ce qui favorise la formation des phases riches en silicium. Cet oxyde est

présent, même après un nettoyage chimique deux fois plus long (2 minutes), avec une solution diluée d'HF. Sur le spectre de DRX obtenu à $T = 300^{\circ}\text{C}$ (Figure 1), nous n'observons pas la présence de la phase NiSi_2 . Par ailleurs, la phase NiSi_2 a un paramètre cristallin proche de celui du silicium et peut donc facilement s'épitaxier. Lorsque NiSi_2 est épitaxié sur Si, il n'est pas facile d'observer les raies de diffraction correspondantes, car elles se trouvent très proches de celles du Si (difficile à les séparer). Dans Ni, Ni_2Si , NiSi, NiSi_2 et Si, l'oxygène est pratiquement absent, car sa concentration (0,15 %) ne dépasse pas le bruit de fond.

La Figure 5.a indique que l'épaisseur des couches de Ni, Ni_2Si , NiSi et NiSi_2 n'est pas constante (Tableau 2). Connaissant les variations d'épaisseur de chaque couche, nous pouvons calculer la rugosité (σ) aux interfaces Ni/ Ni_2Si , Ni_2Si /NiSi, NiSi/ NiSi_2 et NiSi_2 /Si (Tableau 2) à l'aide de la formule ci-dessous :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (e_i - e_{\text{moyenne}})^2}{N}} \quad \text{V.1}$$

où e_i et e_m sont les épaisseurs mesurées et moyennes de la couche en question et N est le nombre de mesures.

Phase	e_{min} (nm)	e_{max} (nm)	Interface	σ (nm)
Ni	8,7	10	Ni/ Ni_2Si	0,65
Ni_2Si	15,2	22,3	Ni_2Si /NiSi	3,55
NiSi	9,1	18,3	NiSi/ NiSi_2	4,6
NiSi_2	6,7	10,4	NiSi_2 /Si	3

Tableau 2: Les valeurs de l'épaisseur minimale (e_{min}) et maximale (e_{max}) de chaque phase présente à $290^{\circ}\text{C}/1\text{h}$, ainsi que de la rugosité calculée pour les interfaces Ni/ Ni_2Si , Ni_2Si /NiSi, NiSi/ NiSi_2 et NiSi_2 /Si.

L'interface Ni/ Ni_2Si présente une faible rugosité d'interface (0,65 nm). Les interfaces Ni_2Si /NiSi et NiSi_2 /Si ont une rugosité très proche (d'environ 3 nm), tandis que NiSi/ NiSi_2 est l'interface la plus rugueuse (4,6 nm).

Dans la Figure 5.b, nous remarquons l'accumulation du bore à l'interface Ni/ Ni_2Si et dans les phases NiSi, NiSi_2 et Si. Pourquoi le B ségrège à l'interface Ni/ Ni_2Si et pas aux autres interfaces ? Cette observation peut être expliquée par le fait que le bore est peu présent dans la phase Ni_2Si (en moyenne 0,1%, Tableau 3). Dans les phases NiSi et NiSi_2 , la

concentration en bore est beaucoup plus élevée (0,6 % dans NiSi et 0,94 % dans NiSi₂, Tableau 3). Compte tenu de ces concentrations, la solubilité du bore dans Ni₂Si doit être inférieure à celle dans les autres phases (NiSi et NiSi₂). Cette ségrégation du bore à l'interface Ni/Ni₂Si sera plus détaillée dans la partie Discussion (V.1.5).

En revanche, dans le nickel, le bore est absent sachant que la concentration de 0,013 % (Tableau 3) représente la concentration de bruit.

Phase	C _{Ni} (%)	C _{Si} (%)	C _B (%)
Ni	99,68±0,03	0,3±0,03	0,013±0,006
Ni ₂ Si	66,4±0,24	33,45±0,24	0,1±0,016
NiSi	55,7±0,25	43,7±0,26	0,6±0,04
NiSi ₂	36,8±0,25	62,2±0,25	0,94±0,05
Si	1,25±0,06	97,45±0,008	1,13±0,05

Tableau 3 : Les concentrations moyennes de Ni, Si et B dans les phases détectées.

Dans la Figure 6, nous avons représenté les concentrations de nickel, de silicium et de bore dans une direction perpendiculaire aux interfaces décrites précédemment. De cette manière, nous avons pu déterminer la concentration de la ségrégation du bore à l'interface Ni/Ni₂Si (1,2% dans la Figure 6.a). Par contre, aux autres interfaces le bore ne ségrège plus. Dans la phase Ni₂Si, la concentration maximale du bore est de 0,5 % (Figure 6.a), alors que dans les autres phases la concentration en bore monte progressivement (maximum de 1 % dans NiSi et NiSi₂), jusqu'à atteindre dans le silicium une concentration maximale de 1,6 %. Ceci met en évidence, encore une fois, la faible solubilité du B dans Ni₂Si par rapport aux autres phases (NiSi et NiSi₂).

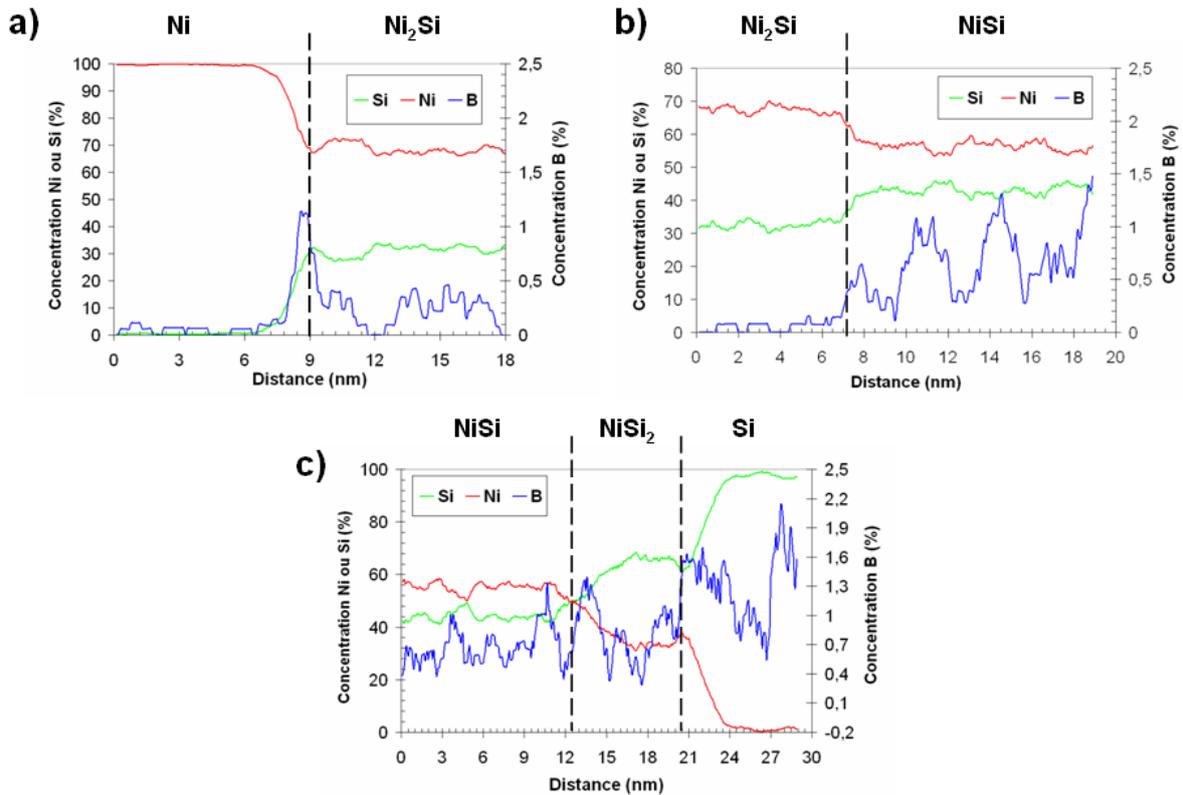


Figure 6: Les profils de concentration en nickel (rouge), en silicium (vert) et en bore (bleu) dans une direction perpendiculaire aux interfaces : a) Ni/Ni₂Si, b) Ni₂Si/NiSi, et c) NiSi/NiSi₂ et NiSi₂/Si. Une boîte d'échantillonnage de 3x3x1 nm³ a été utilisée.

Le profil de concentration en bore dans NiSi, NiSi₂ et Si présente des fluctuations liées à la présence d'amas de bore très diffus, comme nous pouvons voir dans la Figure 7.b. Ces amas sont détectés dans les siliciures de nickel (NiSi, NiSi₂ et Si) et s'alignent selon une direction préférentielle, quasiment parallèle à la surface de l'échantillon. Ces amas ont la forme de plaquette. La concentration maximale de bore dans la plupart des amas est de 1,5 % (Figure 7.c), sauf pour l'un de ces amas où la concentration maximale est de 2,3%.

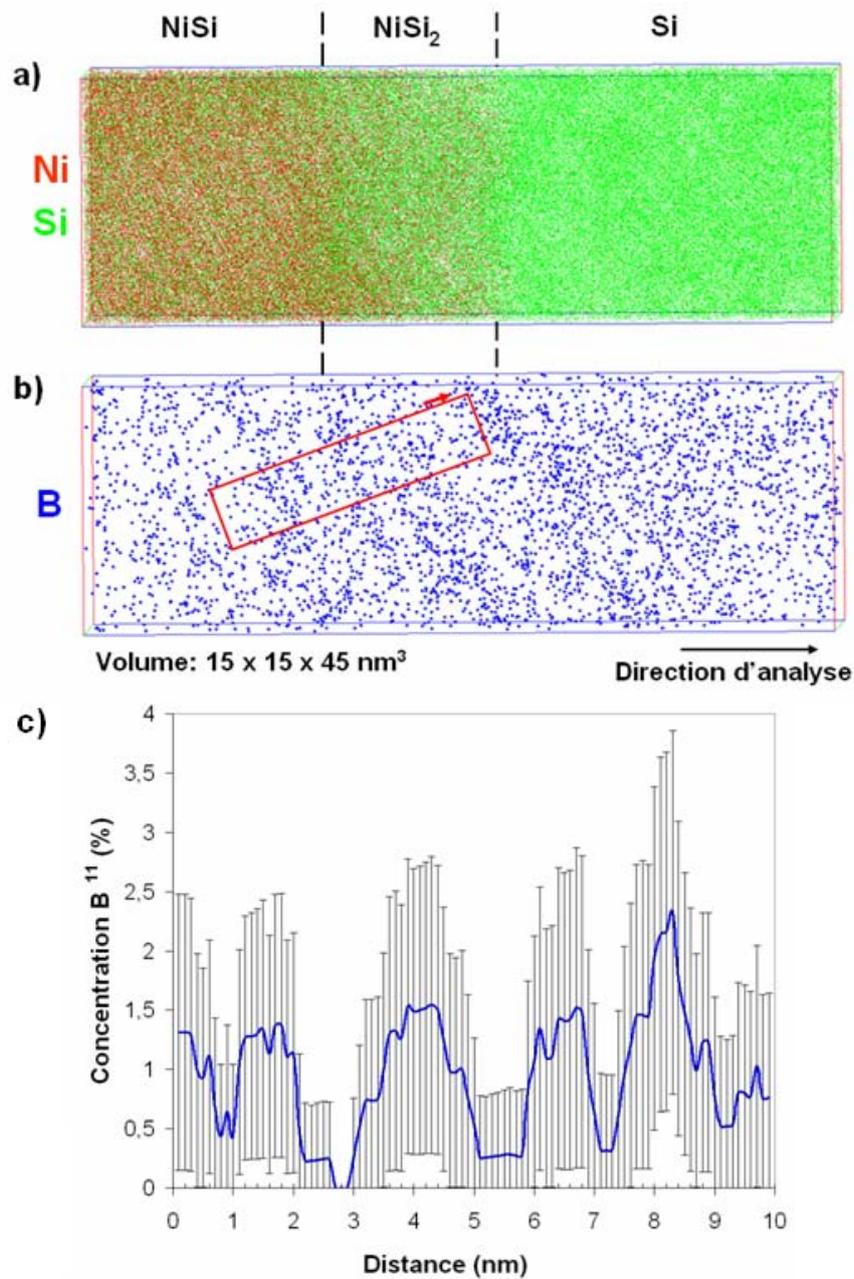


Figure 7: Reconstruction 3D d'un petit volume ($15 \times 15 \times 45 \text{ nm}^3$) sélectionné du volume de la Figure 5, montrant la redistribution a) du bore et b) du nickel et du silicium dans les phases NiSi, NiSi₂ et Si. En c) nous avons représenté le profil de concentration en bore dans le volume délimité par une ligne rouge dans l'image représentée en b). Une boîte d'échantillonnage de $3 \times 3 \times 1 \text{ nm}^3$ a été utilisée.

V.1.4 Traitement à 450°C pendant 1min

Dans cette partie, nous décrivons d'abord la structure des phases, formées après un recuit thermique rapide à 450°C, à l'aide du MET conventionnel. Ensuite, nous étudions la redistribution du bore à l'échelle nanométrique, à l'aide de la LaWaTAP.

L'échantillon Ni/Si(B)_450°C1min a été analysé en MET conventionnel dans les conditions d'imagerie champ clair et sombre, comme le montre la Figure 8. Ces images de MET ont été prises en axe de zone $[110]_{\text{Si}}$. L'échantillon a été préparé en vue transverse à l'aide du FIB. Afin de protéger la surface de l'échantillon du faisceau de Ga^+ , nous avons déposé une couche de Cr de 50 nm d'épaisseur. En dessous de cette couche de Cr, nous observons dans la Figure 8.a la présence de la phase NiSi, d'épaisseur variant entre 50 et 67 nm. De plus, cette phase est polycristalline caractérisée par des grains colonnaires, qui s'étalent sur toute l'épaisseur de la couche (voir Figure 8.b). La largeur de ces grains varie entre 57 et 120 nm.

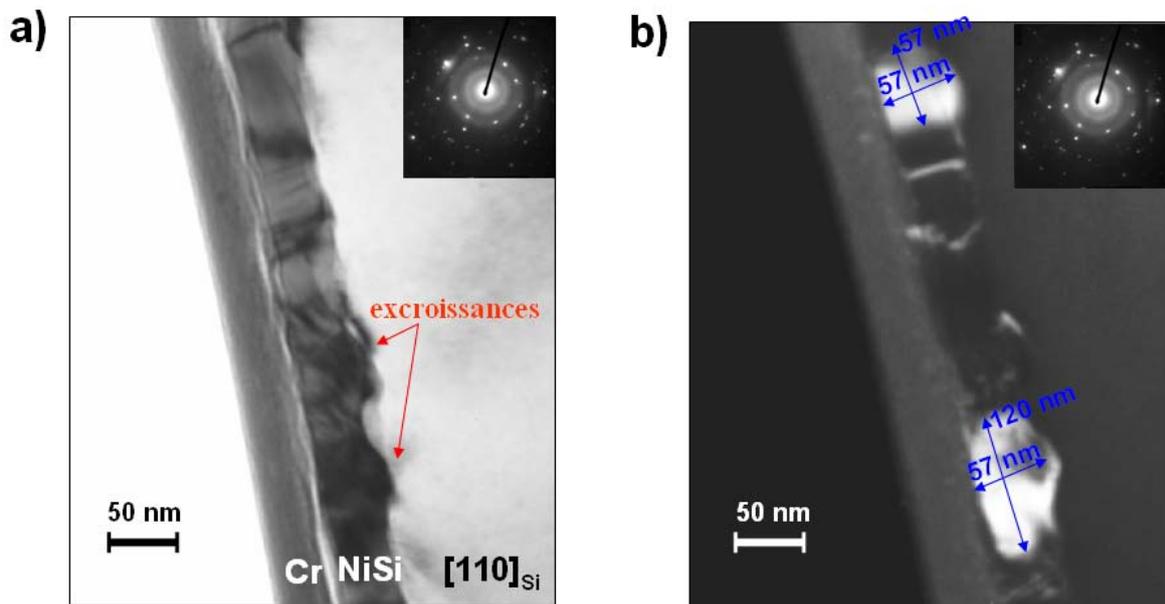


Figure 8: Image MET conventionnel a) en champ clair et b) en champ sombre de l'échantillon Ni/Si(B)_450°C1min³. Les images ont été prises en axe de zone $[110]_{\text{Si}}$.

³ Analyse réalisée dans le laboratoire GPM-Université de Rouen avec le JEOL 2000 FX.

Un aspect important dans l'intégration de la siliciuration pour les CMOS avancés est la rugosité de l'interface NiSi/Si. En effet, pour réduire les courants de fuites, la profondeur des jonctions étant de plus en plus faible, il devient très important que l'interface siliciure/silicium soit la moins rugueuse possible.

Dans notre cas, l'interface entre NiSi et Si est relativement plane loin des joints de grains de NiSi, mais aux points triples du siliciure, il y a parfois des excroissances dans le silicium qui peuvent s'étendre sur 25nm (voir Figure 8.a). En appliquant la formule V.1, nous calculons une rugosité à l'interface NiSi/Si de 4,7 nm.

La Figure 9.a, b et c montrent la distribution tridimensionnelle des atomes de nickel, silicium, bore et oxygène dans le volume analysé ($66,5 \times 66,5 \times 127 \text{ nm}^3$) par LaWaTAP. Après un recuit thermique rapide à 450°C, le nickel réagit avec le silicium formant le monosiliciure de Ni, comme nous avons vu lors des études réalisées en DRX (Figure 1) et MET (Figure 8). Ici, les profils de concentration en nickel et du silicium de la Figure 10 confirment la présence de la phase NiSi. L'épaisseur de cette phase est d'environ 70 nm.

Plus encore, la Figure 9.b met en évidence l'accumulation du bore près de la surface de la phase NiSi (de 2,5% dans la Figure 10) et près de l'interface NiSi/Si. En plus, dans le monosiliciure de nickel, le bore se distribue de façon non homogène. C'est-à-dire à 450°C, il s'agglomère en formant des amas. La taille moyenne de ces amas est de 5,5 nm longueur (selon x) et de 1,2 nm épaisseur (selon z). On observe toutefois dans la Figure 9 un effet de courbure lié à la procédure de reconstruction du volume. C'est pour cela que les amas de bore de la Figure 9.b n'apparaissent pas parallèles à la surface.

La Figure 9.d est une vue de haut (en x, y) de la distribution du bore à l'interface NiSi/Si. Cette distribution est plutôt homogène (la sous densité en atomes de bore est due à l'angle « mort » de 7° dans les galettes de microcanaux de détection (orientation de 7° des canaux)).

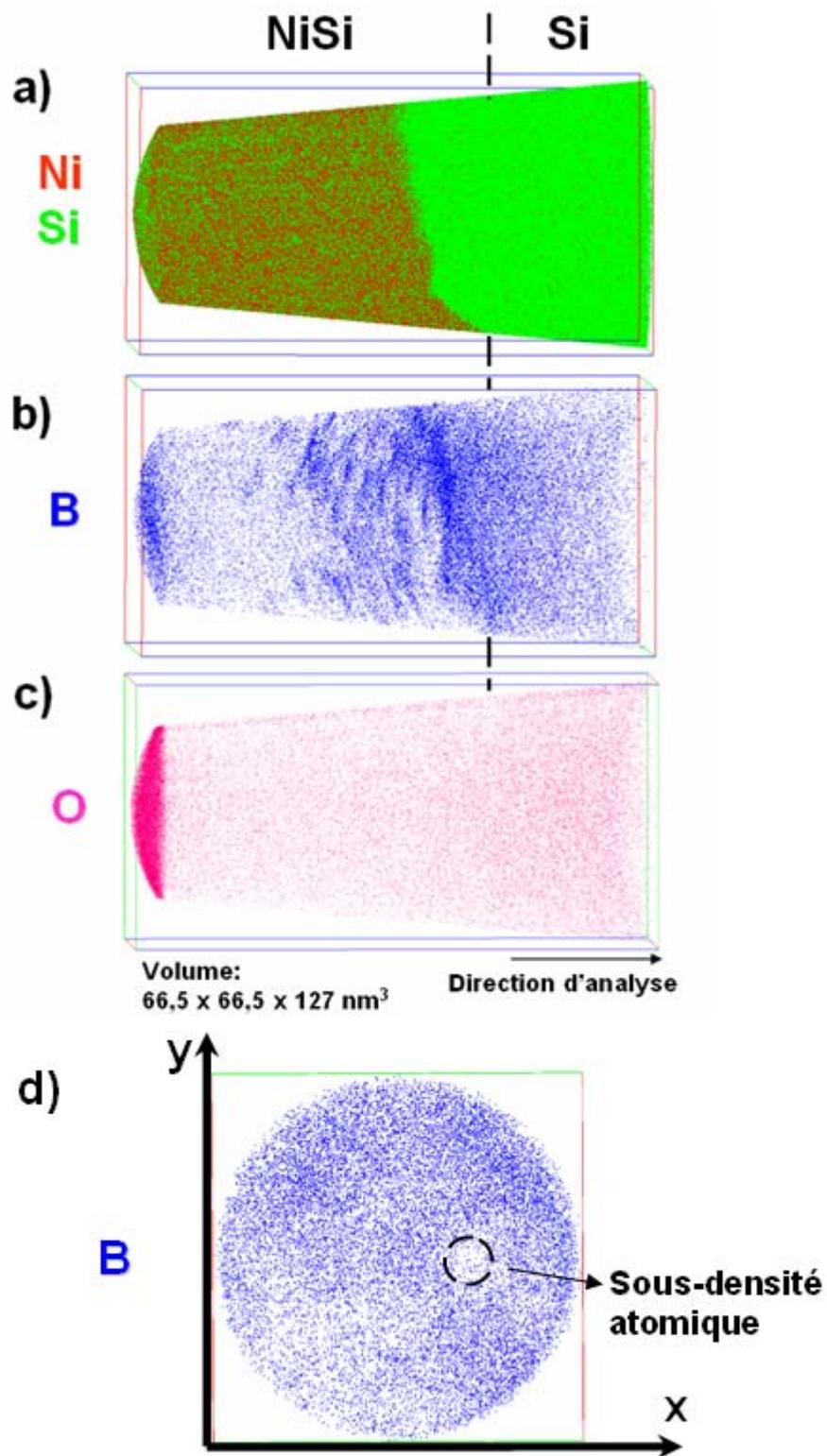


Figure 9 : Reconstruction 3D de l'échantillon Ni/Si(B)_{450°C}1min analysé en LAWATAP. On observe la présence des atomes de a) Ni (rouge), Si (vert), b) B (bleu) et c) O (rose) dans le volume analysé (66,5x66,5x127 nm³). L'énergie laser ($\lambda = 515$ nm) est de 30 nJ/pulse. d) Vue de haut (x,y) de la distribution du bore à l'interface NiSi/Si (3).

Un autre aspect important est la présence d'oxygène, sur 5 nm de profondeur, à partir de la surface de l'échantillon. La concentration de 30% (Figure 10) suggère la présence de SiO₂. Nous remarquons que la concentration du B est très élevée dans SiO₂ (2,5%) en comparaison avec celle dans NiSi (0,8 % maximum), ce qui signifie que le bore est plus soluble dans SiO₂ que dans NiSi. Après dépôt et recuit à 290°C/1h, nous avons vu qu'une couche de SiO₂ se trouvait systématiquement en dessous de la couche de nickel, malgré le nettoyage du substrat de silicium dopé bore avec un bain de HF dilué à 5%. Par contre, après un recuit à 450°C, comme le Ni est complètement consommé, l'oxyde SiO₂ se retrouve en surface sur 5 nm de profondeur (Figure 10).

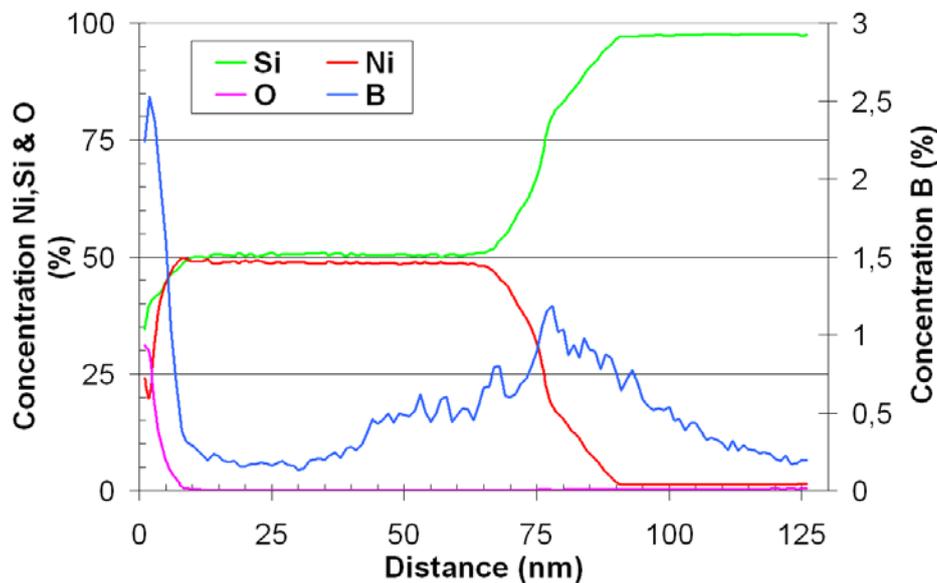


Figure 10 : Profil de concentration en nickel (rouge), en silicium (vert), en oxygène (rose) et en bore (bleu) construit à partir de l'image 3D (Figure 9). La boîte d'échantillonnage nécessaire pour réaliser ce profil de concentration est de $66,5 \times 66,5 \times 1 \text{ nm}^3$.

La Figure 11 montre quatre amas de bore dans NiSi, tous quasiment parallèles à la surface de l'échantillon. Le profil de concentration en bore construit à partir de l'image 3D montre que la concentration du bore dans ces amas varie entre 1,2% et 5%. La présence de ces amas semble indiquer que la concentration excède la solubilité du bore dans NiSi à 450°C. De plus, la concentration du bore en solution dans NiSi reste voisine de 0,3 % (Figure 11). Malheureusement, la limite de solubilité du B dans NiSi n'est pas connue dans la littérature.

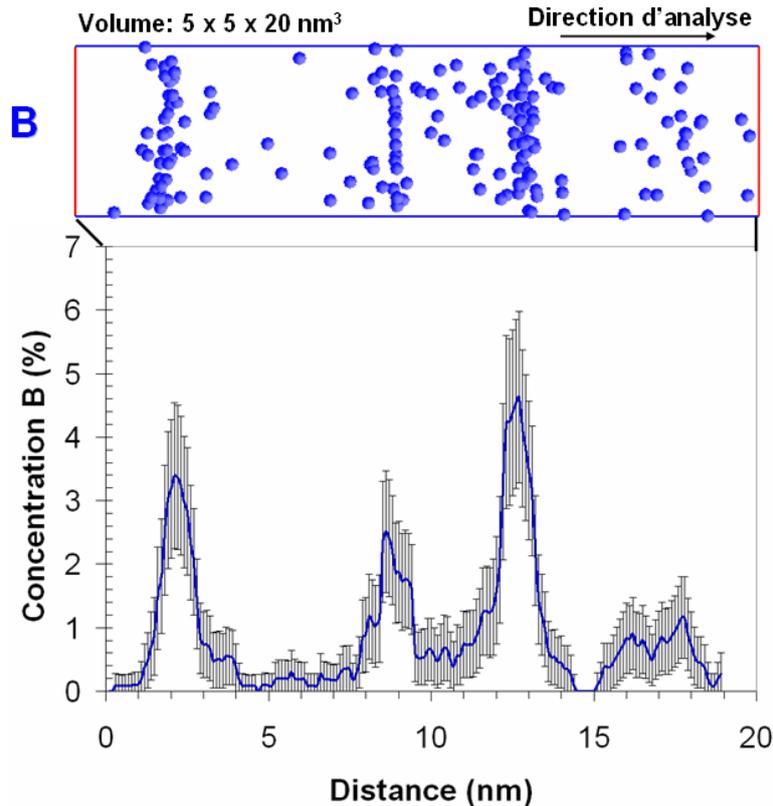


Figure 11 : L'image 3D d'une séquence de quatre amas riches en bore ($5 \times 5 \times 20 \text{ nm}^3$) et le profil de concentration en bore à travers ces amas. La boîte d'échantillonnage utilisée pour réaliser ce profil de concentration est de $5 \times 5 \times 1 \text{ nm}^3$.

Comme nous pouvons voir sur les Figure 12.a et b, ces amas sont en forme de plaquettes. La concentration en bore dans l'amas est d'environ 5 % (Figure 12.c) et l'épaisseur de l'amas est de 1,2 nm. Cependant, des effets de grandissement locaux peuvent contribuer à transformer les formes reconstruites. C'est-à-dire, une sphère peut se transformer en plaquette. Contrairement au cas du silicium implanté bore, dans le cas des siliciures de Ni nous avons observé des effets de grandissement locaux caractérisés par des variations de densité d'atomes juste avant et après le cœur de l'amas (Figure 12.d). Ce profil a été fait selon une direction perpendiculaire au plan de l'amas. Nous observons que dans la zone précédant le cœur de l'amas la densité d'atomes est faible, tandis qu'après l'amas celle-ci augmente légèrement. Ce même comportement a été observé par F. Vurpillot et al. (6) dans le cas de couches delta de bore intégrées dans une matrice de silicium ce qui présente un paradoxe avec nos résultats sur le silicium où nous n'observons pas des effets de grandissement locaux. Par contre, ces effets sont observés pour le NiSi et ils peuvent être expliqués comme ceci.

Le champ d'évaporation du bore est connu pour être supérieur à celui du silicium (F. Vurpillot et al. (6) ont estimé que le champ d'évaporation des couches de bore (2 %) est 50 %

plus élevé que celui du silicium). Quand un amas se trouve en surface de la pointe, il peut y avoir une évaporation préférentielle des atomes de la matrice par rapport à ceux de l'amas, seulement si le champ d'évaporation de l'amas est plus élevé que celui de la matrice (Si). Ce phénomène d'évaporation préférentielle explique la diminution de la densité atomique dans la Figure 12.d entre 1 nm et 2 nm, avant même que les atomes de B de l'amas soient évaporés. L'amas crée une protubérance à la surface de la pointe. Les atomes de l'amas sont émis dans un angle solide plus important, cette phase apparaît donc moins dense. Ceci explique pourquoi la densité atomique continue à descendre entre 2 nm et 3 nm sur la Figure 12.d. Au-delà de 3 nm, nous observons que la densité atomique augmente pour atteindre finalement la valeur de la matrice. Néanmoins, ceci pose un problème en ce qui concerne la reconstruction tridimensionnelle car celle-ci repose sur la conservation de la matière, de la manière suivante :

$$\delta z \frac{\pi \phi_a^2}{4} = \delta N \times Q \times \Omega \quad \text{V.1}$$

Où $\phi_a = \frac{D}{G}$; est le flux d'atomes donné par le rapport entre le diamètre de la pointe et le grandissement sachant que ce dernier se définit par le $G = \frac{d}{(m+1)R}$ où $R = \frac{V}{E\beta}$ (d est la distance pointe-écran, m est le paramètre de projection, R est le rayon de courbure de la pointe définie par le rapport entre le potentiel d'évaporation et le coefficient $E\beta$), δz est la profondeur, δN est le nombre d'atomes, Q est le rendement de détection et Ω est le volume atomique.

La question qui demeure est la suivante : Sachant que la reconstruction tridimensionnelle repose sur la conservation de la matière, où se trouve la matière qui est absente dans le creux entre 1 nm et 4 nm sur la Figure 12.d ? Lors de l'évaporation en SAT, le flux d'évaporation est imposé constant par une augmentation ou une diminution du potentiel d'évaporation. Donc, quand le flux d'évaporation diminue (ce qui explique la sous-densité observée dans la Figure 12.d) le potentiel augmente ce qui induit une augmentation du rayon de courbure également. Cet effet n'est pas propre à la pointe mais il est imposé par l'algorithme de reconstruction tridimensionnelle. Ainsi, la surface d'analyse est élargie et l'échelle en z aplatie. Dans notre reconstruction tridimensionnelle, nous n'avons pas observé une augmentation de la courbure de la pointe probablement parce que nos amas de bore sont très petits pour voir cet effet.

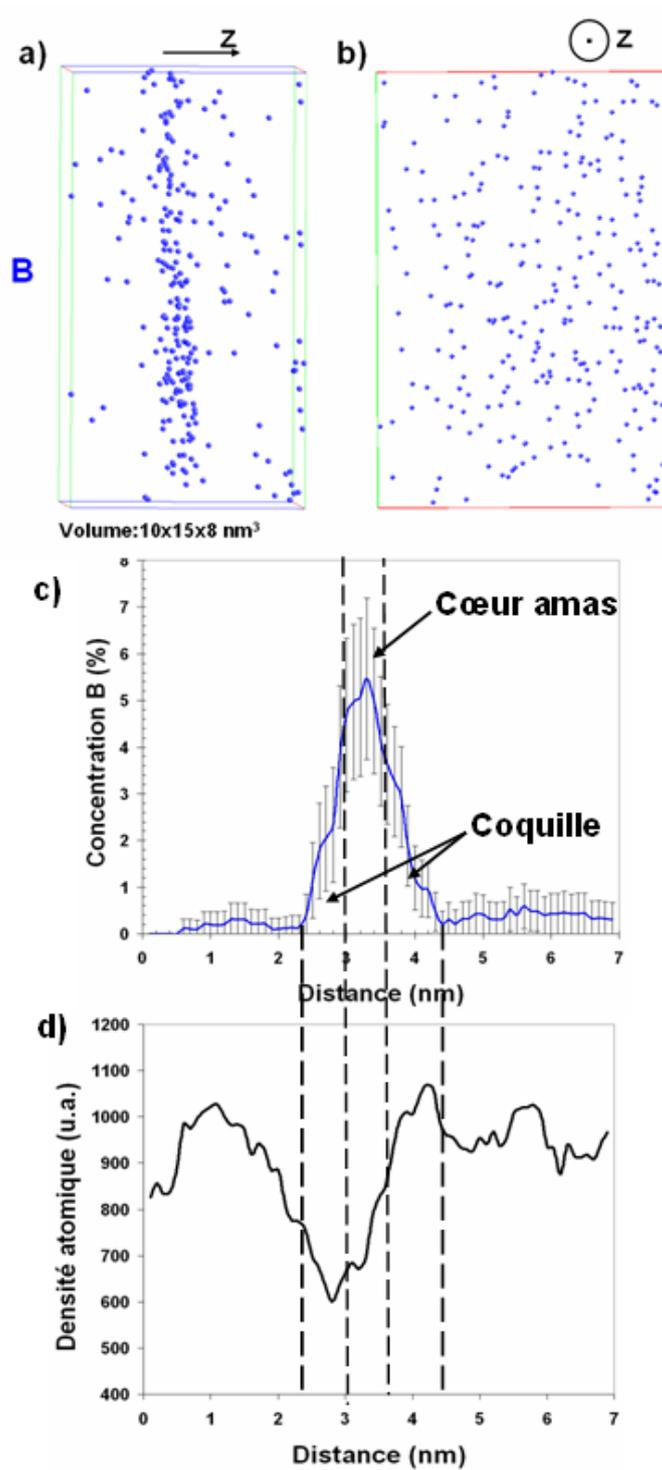


Figure 12 : Image d'un amas de bore extrait du volume analysé en a) vue de profil (selon z) et b) vue en (x,y) , sachant que z est perpendiculaire au plan de la feuille. c) Le profil de concentration en B à travers l'amas représenté en a) et b) montrant le cœur et la coquille de l'amas. La boîte d'échantillonnage utilisée est de $5 \times 5 \times 1 \text{ nm}^3$. d) Le profil de densité atomique à travers le même amas.

Dans la Figure 13, nous observons une vue de profil de l'interface NiSi/Si. Cette interface a été mise en évidence grâce au filtrage d'interface en imposant un seuil de concentration locale de Ni de 10 à 14%. La boîte d'échantillonnage utilisée est de $1 \times 1 \times 1 \text{ nm}^3$. L'image met en évidence la rugosité de l'interface NiSi/Si, ce qui confirme les observations faites en MET conventionnel (Figure 8.a).

Le profil de concentration à travers l'interface NiSi/Si (boîte d'échantillonnage de $5 \times 5 \times 1 \text{ nm}^3$, Figure 13) montre que le bore s'accumule à l'interface NiSi/Si avec une concentration de 5%. Cette accumulation est une illustration du « phénomène de chasse-neige » qui a pour origine la différence de limite de solubilité ou de diffusion du bore entre les deux phases, NiSi et Si. Ce phénomène sera détaillé ultérieurement, dans la partie discussion. A part cette accumulation, nous observons dans NiSi et Si la présence de plusieurs pics de bore de concentration maximale variant de 1,5 % à 3 %. Ces pics sont caractéristiques aux amas de bore présents dans les deux phases, comme a été montré précédemment dans la reconstruction tridimensionnelle (Figure 9).

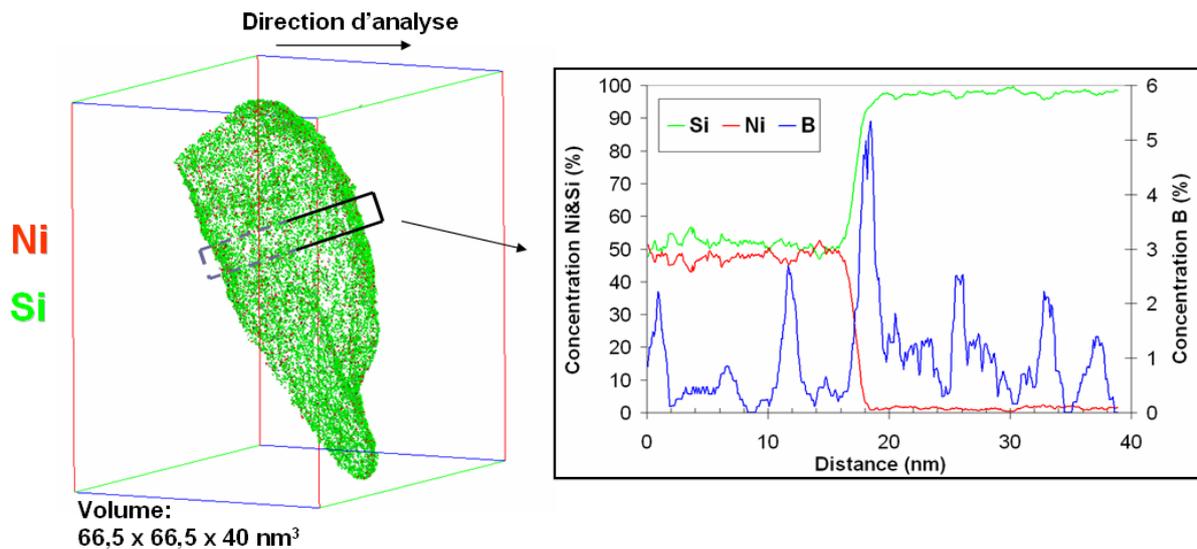


Figure 13 : Image filtrée de l'interface NiSi/Si en choisissant un intervalle de concentration locale de Ni de 10 à 14 %. Profils de concentration en Ni (rouge), Si (vert) et B (bleu) à travers l'interface NiSi/Si. La boîte d'échantillonnage est de $5 \times 5 \times 1 \text{ nm}^3$.

En résumé, après un recuit thermique rapide à 450°C pendant 1min, nous avons observé la formation de la phase NiSi. Le bore se situe près de la surface de NiSi et à l'interface NiSi/Si. A part cette accumulation, le bore précipite dans la phase NiSi formant

ainsi des petits amas de bore avec une forme de plaquettes qui peut être liée aux effets de grandissement locaux.

V.1.5 Discussion

Dans cette section, nous allons nous intéresser à l'influence du bore sur la formation des phases dans le système Ni/Si(B). Nous allons présenter notamment les mécanismes de redistribution du bore à travers ces phases. Un autre aspect intéressant que nous allons discuter est la germination du bore dans les siliciures de Ni.

V.1.5.1 Influence du bore et de l'oxygène sur la formation des phases

Lors des études réalisées en SAT, MET et DRX, nous avons observé, à température ambiante, la présence d'une couche amorphe de composition comprise entre Ni₂Si et NiSi. La formation de cette couche à l'ambiante peut être expliquée par :

- l'implantation du Ni dans le Si durant le dépôt ;
- l'inter-diffusion entre le film de Ni et le substrat de Si (sachant que pendant le dépôt de Ni, il y a une élévation de température d'environ 70°C à 100°C) ;
- une ségrégation dynamique, observée par Bigault et al. (4) dans le cas des films minces Au/Ni.

Les simulations SRIM ont montré que pour une énergie de 1 keV, le Ni s'implante dans le Si sur une profondeur de 5 nm, avec un pic d'implantation situé à 2,5 nm profondeur. De plus, nous avons généralement vu qu'indifférent de l'énergie utilisée, le profil du Ni dans le Si présente un pic d'implantation proche de la surface. Ceci n'est pas en accord avec les profils de sonde où nous n'observons pas un pic d'implantation, mais juste une zone d'inter-diffusion entre le Si et le Ni. Donc, les deux dernières hypothèses semblent être privilégiées.

Après un recuit à 290°C pendant 1h, nous avons détecté trois phases : Ni₂Si, NiSi et NiSi₂, sachant qu'à cette température le Ni n'est pas complètement consommé. La formation de la phase NiSi₂ à une si faible température est anormale. Nous avons expliqué précédemment la formation de cette phase hautement résistive par la présence d'oxygène à l'interface Ni/Ni₂Si qui agit comme une barrière de diffusion pour le Ni (5), favorisant ainsi la formation de NiSi₂. Dans ce cas, on s'approche un peu plus d'un couple de diffusion car nous observons plus de phases du diagramme de phase. Ceci signifie que toutes les phases ont des vitesses de croissance comparables et peut s'expliquer par le fait qu'en diminuant le flux de

Ni, la diffusion du Ni devient comparable à celle du Si favorisant ainsi la formation des phases plus riches en Si (comme NiSi_2). Nous supposons ainsi, que si l'oxygène n'était pas présent à cette interface, nous observerions à 290°C seulement une phase (Ni_2Si ou NiSi) ou éventuellement la présence simultanée des phases Ni_2Si ou NiSi . Par exemple, Yu-Long et al. (7) ont observé, pour le système Ni/Si(B), la formation simultanée de Ni_2Si et NiSi lors d'un recuit à 300°C.

Une autre remarque est que les phases Ni_2Si et NiSi croissent de façon simultanée. Ce comportement a été rarement observé dans la littérature, connaissant que dans le système Ni-Si les phases croissent plutôt de façon séquentielle.

Après un recuit thermique rapide à 450°C, nous avons observé la présence de la phase polycristalline NiSi sur le substrat de Si. A ce stade, la phase NiSi_2 n'est plus présente, car la diffusion réactive du nickel prime sur l'effet de barrière que produit l'oxygène à l'interface Ni/ Ni_2Si , comportement observé dans le cas des siliciures de Ti (8). De plus, après un recuit à 450°C l'oxygène se trouve à la surface de l'échantillon sur 5 nm de profondeur. Jiang Yu-Long et al. (7) ont aussi observé la formation de la phase unique NiSi sur le substrat de Si dopé B après un recuit à 450°C.

Dans le système Ni/Si(B), nous n'observons pas la présence des phases transitoires (Ni_3Si_2 , $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$), comme dans le cas de Ni-Si. De plus, nous ne remarquons pas la présence des composés stœchiométriques Ni_aB_b ou Si_aB_b ou $\text{B}_a\text{Ni}_b\text{Si}_c$ prévus par les diagrammes de phases correspondantes. En revanche, nous observons des amas riches en bore contenant à la fois du nickel et du silicium qui pourraient évoluer, pour de recuits thermiques plus longs ou à plus hautes températures, soit en en phases binaires comme : SiB_3 (9) (déjà observé dans le cas du silicium implanté bore), Ni_3B , Ni_2B , Ni_4B_3 , NiB (9) soit en phase ternaires comme : BNi_4Si_2 , BNi_6Si_2 , $\text{B}_2\text{Ni}_9\text{Si}_4$ et probablement $\text{B}_4\text{Ni}_{11}\text{Si}_5$ (10).

Kudo et al. (11) ont étudié aussi le système Ni/Si(B) à plus hautes températures (~ 600°C, durant l'agglomération de NiSi) et ont observé la présence des amas très riches en bore (70 %) contenant beaucoup plus de silicium (22 %) que de nickel (8%). Leurs études ont été notamment réalisées en SAT. Du fait que ces précipités ne sont pas de même taille et de même composition, nous supposons qu'à cette température les amas de bore n'ont pas atteint l'équilibre thermodynamique. La faible concentration en Ni n'est pas caractéristique ni des phases binaires de type Ni_aB_b car tous les phases possèdent une forte concentration en nickel (au-delà de 50 %), ni des phases ternaires de type $\text{B}_a\text{Ni}_b\text{Si}_c$ (concentration en nickel au-delà de 55 %). L'une des hypothèses probables, en accord avec le diagramme de phase ternaire Ni-Si-

B (voir la Figure 14), est que ces amas de bore évoluent vers la phase binaire SiB_3 ou SiB_4 , comme dans le cas du silicium fortement dopé B.

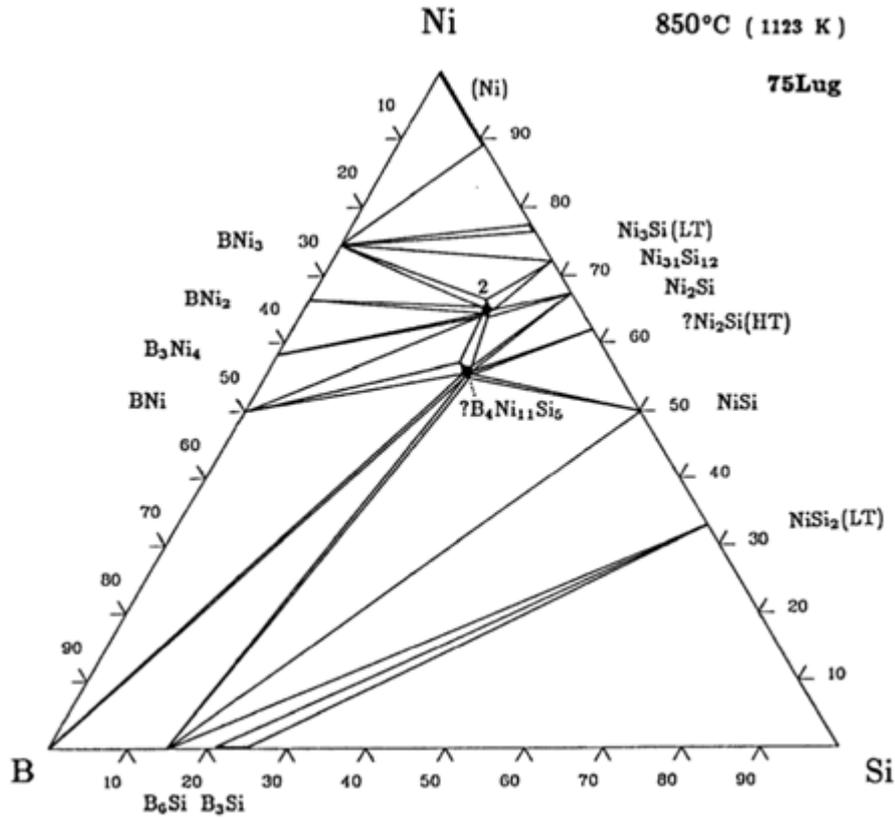


Figure 14 : Le diagramme ternaire Ni-Si-B à 850°C (10).

V.1.5.2 Solubilité du bore dans les siliciures de Ni

La limite de solubilité du bore dans les siliciures de nickel est très peu connue dans la littérature. Dans le Tableau 4 nous exposons les valeurs trouvées dans la littérature de la limite de solubilité du bore dans le nickel, le silicium et la phase Ni_3Si .

Phase	Solubilité du B (%)	T (°C)	Ref.
Ni	0,3	1052-1121	Arafin et al. (12)
Ni_3Si ($\text{Ni}_{77}\text{Si}_{23}$)	0,1÷0,2	1035	Taub et al. (13)
Si	0,2	1052	Pichler et al. (14)
Si	3×10^{-6}	290	-
Si	10^{-4}	450	-

Tableau 4: Données de la littérature sur la limite de solubilité du bore dans les phases : Ni, Ni_3Si et Si.

D'après ce tableau, nous constatons que le bore est un peu plus soluble dans Ni (0,3%) que dans le silicium (0,2%) pour une même température, proche de 1000°C. Taub et al. (13) indique que la limite de solubilité dépend de la concentration en Ni dans le composé. Plus la concentration en nickel dans le composé est élevée, plus la limite de solubilité du B est grande pour le composé Ni₃Si. Les auteurs ont déterminé une solubilité limite au point de fusion (1035°C) du B dans Ni₇₇Si₂₃ de 0,1÷0,2 % (voir Tableau 4), tandis qu'elle est inférieure à 0,1 % dans Ni₇₆Si₂₄. Bien évidemment, les valeurs trouvées par Taub et al. (13) sont différentes de celle trouvée par Arafin et al. (12), car les deux auteurs n'ont pas étudié la solubilité du B dans la même gamme de température.

A plus basses températures (290°C et 450°C), la solubilité du bore dans le Ni est certainement inférieure à 0,3 % (solubilité du bore à 1000°C, voir le Tableau 4).

Toutes les valeurs données dans le Tableau 4 sont pour le cas de matériaux massifs. Dans le cas de films minces, nous observons dans les analyses réalisées en SAT pour l'échantillon recuit à 290°C que la concentration en B dans Ni₂Si ne dépasse pas 0,5 %, tandis que dans NiSi et NiSi₂ la concentration en bore est d'environ 1%. Néanmoins, dans NiSi et NiSi₂ nous avons observé des agglomérats riches en bore, ce qui signifie que la concentration en bore excède sans doute la limite de solubilité du B dans ces phases. En revanche, ces agglomérats n'ont pas été observés dans Ni₂Si.

A 450°C, pour la phase NiSi, nous observons deux zones. Dans la première zone (située entre 10 nm et 40 nm), la concentration en bore est très faible, d'environ 0,14 %. Par contre, dans la deuxième zone (entre 40 nm et 80 nm) la concentration en B est de 0,7 % en moyenne et on observe que le bore s'agglomère formant des petits amas. De ce fait, on peut dire que la concentration en B dans la deuxième zone est bien au-dessus de la limite de solubilité, tandis que dans la première zone elle s'approche de la limite de solubilité du B dans NiSi. Ainsi, dans NiSi la limite de solubilité du B à 450°C n'est pas très loin de 0,1 %.

V.1.5.3 Etude de la précipitation du bore dans les siliciures de nickel

Dans ce paragraphe, nous allons discuter sur la précipitation du B dans les siliciures de Ni, phénomène observé grâce aux études en SAT. Comme dans le cas de la précipitation du bore dans le silicium monocristallin, nous allons appliquer la méthode INN (15), détaillée dans l'ANNEXE 1, pour déterminer la concentration en bore dans les amas (X_β) ainsi que celle dans la matrice de silicium (X_α). Pour cela, nous avons divisé les volumes de sonde

atomique en tranches de 10 nm d'épaisseur et nous avons calculé le X_α et le X_β caractéristique pour chaque tranche.

Après dépôt (à température ambiante-TA), le bore se distribue dans le silicium monocristallin de façon identique que dans l'échantillon m-Si(B)_TA (décrit dans le chapitre III.1). Même si nous n'observons pas concrètement des amas dans le silicium, il existe fort probablement un ordre à courte distance entre les atomes de bore, comme nous l'avons démontré dans le chapitre III.6.1. Dans la couche de Ni (30 nm), le bore est inexistant tandis que dans la zone de mélange (Ni_xSi_y) il se trouve en très faible quantité (environ de 0,2 %). Dans la Figure 15.a, nous avons représenté la distribution du bore observée dans la zone de mélange Ni_xSi_y lors des études SAT. En comparant avec la distribution théorique pour une phase ainsi qu'avec celle pour deux phases, nous observons que le meilleur fit est obtenu pour le modèle à deux « phases ». Donc, nous pouvons conclure qu'à l'ambiante le bore ne se distribue pas de façon homogène dans Ni_xSi_y , mais une tendance faible à l'amas existe.

Après un recuit à 290°C/1h, nous observons en SAT des petits amas diffus de bore en forme de plaquettes dans les phases NiSi, NiSi₂ et Si (Figure 7). Les amas présents dans NiSi et NiSi₂ contiennent une concentration en bore d'environ 3%, tandis que ceux présents dans le Si contiennent une concentration en bore décroissante avec la profondeur (Figure 15.b). Dans les premières dizaines de nanomètres, la concentration en bore dans les amas est de 4,8 % et cette concentration décroît très rapidement à 1,5 % à 20 nm de l'interface NiSi₂/Si. Dans Ni₂Si, la concentration en B est très faible (en moyenne $X_0 = 0,2$ %) et nous n'observons pas la présence d'amas de bore. Néanmoins, la méthode 1NN montre l'existence d'une phase β très peu enrichi en bore ($X_\beta = 0,5$ % dans Figure 15.b). Ainsi, la concentration moyenne $X_0 = 0,2\%$ dépasse la solubilité limite du B dans Ni₂Si à 290°C.

Après un recuit à 450°C, les amas sont plus gros et plus riches en bore que ceux observés à 290°C (Figure 11). La densité d'amas dans NiSi, calculée à l'aide de l'algorithme d'identification d'amas (voir Annexe 2) (16)(17), est d'environ $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. La Figure 15.c montre la distribution de la concentration en bore dans les amas en fonction de la profondeur d'analyse. Dans la Figure 15.c, le X_β suit le profil de concentration en bore (X_0). En effet, le X_β le plus élevé (6 %) a été obtenu à la surface de NiSi et à l'interface NiSi/Si (Figure 15.c).

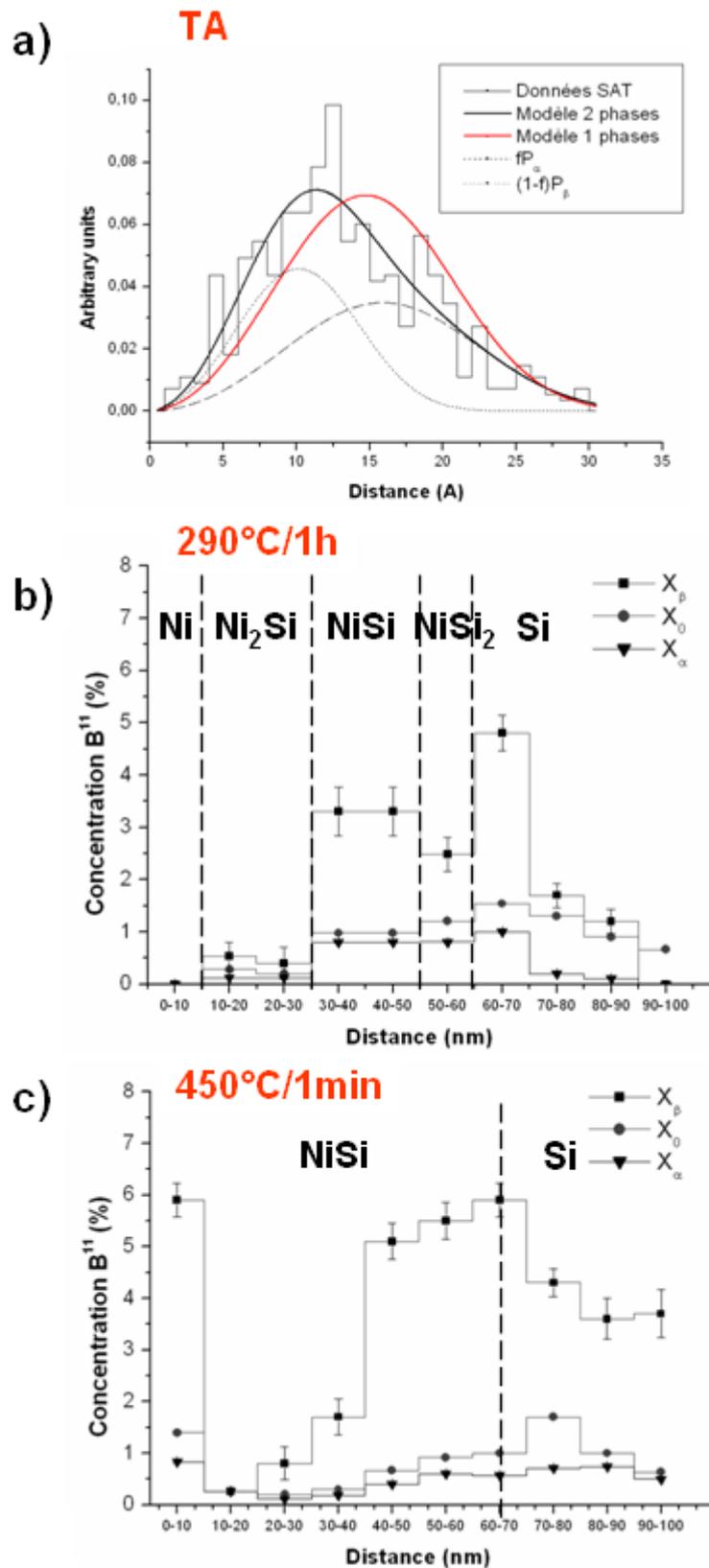


Figure 15 : a) La distribution de distances entre les plus proches voisins (ligne noire) observée dans la zone Ni_xSi_y pour l'échantillon Ni/Si(B)_TA lors des données de SAT. Comparaison avec la distribution théorique pour 2 phases (ligne noire, en gras) et pour une phase (ligne

rouge, en gras). Nous avons aussi représenté la distribution caractéristique aux phases α (en ligne pointillée, pic situé à droite) et β (en ligne pointillée, pic situé à gauche). En b) et c) nous avons représenté la variation de la concentration en bore dans les amas (X_β) et dans la matrice (X_α) en fonction de la distance pour les échantillons Ni/Si(B)_290°C/1h et Ni/Si(B)_450°C/1min. A part le X_α et le X_β , nous avons aussi représenté pour chaque échantillon la composition moyenne du bore (X_0), calculée à partir des données de sonde atomique.

Dans la deuxième moitié de la phase NiSi, la concentration en bore dans les amas est d'environ 5%, valeur très proche de celle donnée par le profil de concentration à travers une séquence de quatre amas (Figure 11). Par contre, dans la première moitié de la phase NiSi, la concentration en bore dans la phase β est quasiment nulle pour la tranche de 10-20 nm, ce qui confirme l'absence d'amas dans cette zone. Nous approchons donc de la limite de solubilité du B dans NiSi à 450°C, qui vrai semblablement est de l'ordre de 0,15 %.

V.1.5.4 La redistribution du bore dans les siliciures de Ni

A température ambiante (Figure 16.a), le bore est majoritairement distribué dans le substrat de silicium. Cette distribution du B est identique à celle observée pour l'échantillon m-Si(B)_TA. Une très faible quantité de B est retrouvée dans la zone de mélange (Ni_xSi_y). A ce stade, nous n'observons pas une redistribution préférentielle du B aux interfaces.

Après un recuit à 290°C/1h, nous observons une accumulation de bore à l'interface Ni/Ni₂Si (Figure 16.b). Cette accumulation à l'interface Ni/Ni₂Si a été aussi observée par C. Zaring et al. (18) pour un recuit à 300°C/10min. Evidemment, la première question qui nous viens à l'esprit est la suivante : Sachant que le bore se trouvait majoritairement dans le Si à température ambiante, comment il ait pu s'accumuler à l'interface Ni/Ni₂Si après un recuit à 290°C/1h ? A par une simple ségrégation (probablement une ségrégation de non-équilibre) du bore à l'interface Ni/Ni₂Si, cette accumulation peut être aussi expliquée soit par un effet de chasse-neige soit par un effet Kirkendall, proposé par Y.-L. Jiang et al. (7) dans le système Ni/Si(B). L'effet de chasse-neige s'explique ainsi : le B est rejeté par l'interface Ni/Ni₂Si, lors de la croissance de la phase Ni₂Si, ce rejet étant justifié par la faible solubilité du B dans le Ni₂Si. De plus, le B reste à cette interface (ne diffuse pas dans le Ni) car la solubilité du B

dans le Ni doit être faible à 290°C (voir Tableau 4). L'effet Kirkendall est décrit de la manière suivante. C'est bien connu, que le Ni est l'espèce majoritaire qui diffuse dans le système Ni-Si. En conséquence, un flux lacunaire qui va du Si vers le Ni ou les siliciures de Ni s'installe (les défauts migrent vers les puits des défauts : surfaces et interfaces). Jiang et al. (7) affirment que les lacunes s'accroissent pour former des cavités. Ces dernières piègent le bore et le ramènent ainsi vers l'interface Ni/Ni₂Si. Une autre explication que nous pouvons avancer est que le B est piégé par ces lacunes en créant des complexes bore-lacunes (19). De cette manière, comme ces complexes bore-lacunes s'annihilent à la surface de Ni₂Si ou à l'interface Ni/Ni₂Si, le bore autrefois piégé reste attaché à cette surface, c'est-à-dire il ségrège à l'interface Ni/Ni₂Si. Dans ce cas, on parle de l'effet Kirkendall inverse.

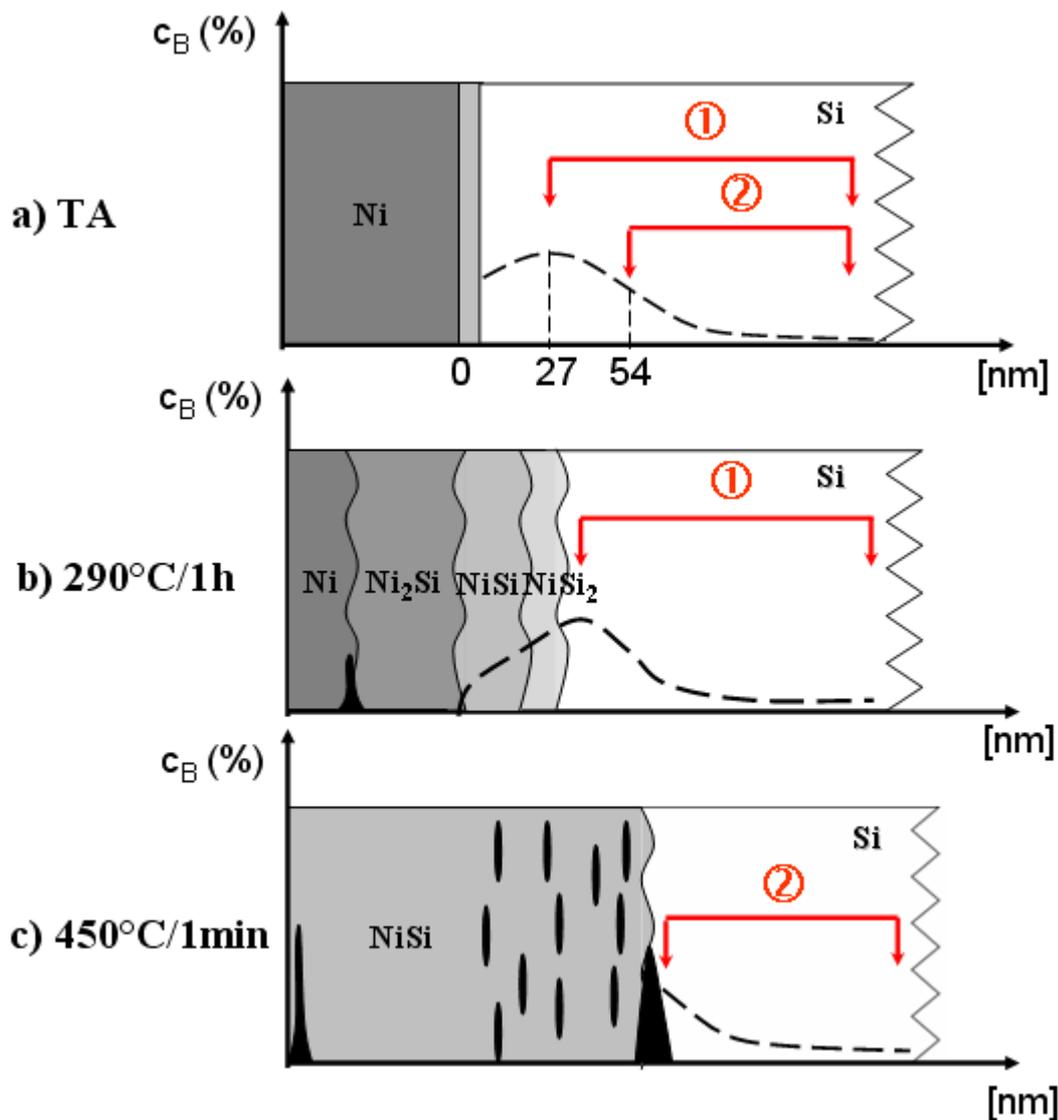


Figure 16 : Schématisation de la distribution du bore dans les échantillons : a) Ni/Si(B)_TA, b) Ni/Si(B)_290°C/1h et c) Ni/Si(B)_450°C/1min.

Maintenant, nous nous intéressons à la redistribution du B dans le Si. Pour expliquer le profil de concentration en B à 290°C/1h et 450°C/1min, nous avons choisi l'origine à la surface du substrat de silicium avant dépôt dans la Figure 16.a. En comparant le profil de concentration en B dans le Si pour l'échantillon Ni/Si(B)_290°C/1h (Figure 16.b) avec celui dans le Si monocristallin pour l'échantillon Ni/Si(B)_TA (Figure 16.a), nous observons que les deux distributions sont identiques au-delà de 27 nm (zone ① dans la Figure 16.a et la Figure 16.b), valeur mesurée par rapport à la surface de Si pour Ni/Si(B)_TA. Evidemment, cette position correspond à la position du pic d'implantation. Cela signifie que pour former les siliciures de Ni à 290°C/1h, nous avons consommé les premiers 27 nm de Si.

Vérifions maintenant cette valeur en réalisant le calcul suivant. Connaissant l'épaisseur de chaque phase formée après un recuit à 290°C pendant 1h, nous pouvons calculer la quantité de Si consommé grâce aux équations bilan (en volume atomique) suivantes :



Ces équations ont été obtenues grâce à la règle de trois effectuée sur les équations de formation de Ni₂Si, NiSi et NiSi₂, connaissant les volumes atomiques du Ni ($\Omega_{\text{Ni}} = 11 \text{ \AA}^3$), du Si ($\Omega_{\text{Si}} = 20,02 \text{ \AA}^3$), de Ni₂Si ($\Omega_{\text{Ni}_2\text{Si}} = 33 \text{ \AA}^3$), de NiSi ($\Omega_{\text{NiSi}} = 24 \text{ \AA}^3$) et de NiSi₂ ($\Omega_{\text{NiSi}_2} = 39 \text{ \AA}^3$) et considérant qu'au départ l'épaisseur de Ni est de 1 nm.

D'après les mesures des épaisseurs de Ni₂Si, NiSi et NiSi₂, à partir de la Figure 5 (respectivement 19, 12, et 6 nm), on trouve une consommation de Si de 12, 10 et 6 nm, soit un total de 28 nm. Cette valeur est très proche de celle identifiée auparavant (27nm).

Après un recuit à 450°C/1min le bore se redistribue à la surface de la phase unique NiSi et à l'interface NiSi/Si (Figure 16.c). Une redistribution semblable a été observée par Jiang et al. (7), après un recuit à une température identique que celle utilisée dans notre étude. La présence du pic de bore en surface s'explique de la manière suivante : après un recuit à 450°C, la couche de Ni est complètement consommée et le pic de bore situé auparavant à l'interface Ni/Ni₂Si (à 290°C) se trouve rejeté à la surface de NiSi après disparition de Ni₂Si.

Le deuxième pic localisé à l'interface NiSi/Si peut être associé à plusieurs phénomènes : a) la ségrégation à l'interface, b) la précipitation d'un composé riche en bore et

c) le phénomène de chasse-neige (en anglais « snowplow effect »). Lors des analyses en SAT, nous avons observé que l'accumulation du B à l'interface NiSi/Si est large et donc elle ne peut pas être expliquée par une ségrégation d'équilibre. De plus, la concentration en bore à cette interface est assez faible (5%) et homogène, ce qui supprime l'hypothèse de la précipitation d'un composé riche en bore.

Il ne reste ainsi que l'hypothèse du phénomène de chasse-neige qui s'explique par un rejet du bore lors de la croissance de NiSi, rejet qui est lié soit à la différence de solubilité, soit à la différence de coefficients de diffusion du B dans NiSi et Si. Nous pensons que l'effet de chasse-neige produit par la différence de mobilité du bore dans NiSi et Si est privilégié. Le coefficient de diffusion du B dans le NiSi n'est pas connu, mais dans une première approximation, prenons celui dans CoSi_2 déterminé par Zaring et al. (20). Ce dernier est d'environ $2,36 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ (à $T = 450^\circ\text{C}$), tandis que dans le silicium la valeur à 450°C est bien plus faible ($3,2 \times 10^{-25} \text{ cm}^2/\text{s}$). Il y a là clairement une grande différence de diffusion entre le B dans CoSi_2 (ou NiSi) et le B dans Si (21). Comme la diffusion du B dans le Si est très faible, le B amené par l'interface NiSi/Si reste accumulé du côté droit de cette interface (voir la Figure 13). Cependant le bore doit avoir une solubilité plus faible dans NiSi que dans le Si, pour qu'il y ait partition.

En ce qui concerne la redistribution du B dans le substrat de Si, si on la compare avec celle pour l'échantillon Ni/Si(B)_TA on observe une bonne concordance entre les deux au-delà de 54 nm (zone ② dans la Figure 16.a et la Figure 16.c). Cela veut dire que pour former du NiSi le système a dû consommer 54 nm de Si ou 27 nm entre le recuit à 270°C et celui à 450°C . Cette dernière valeur est très proche de celle obtenue par les calculs (30 nm).

V.1.6 Conclusion sur Ni/Si(B)

L'originalité de ce travail est liée à l'observation pour la première fois des précipités riches en B dans le NiSi formé par diffusion réactive à l'état solide entre le Ni pur et le substrat de Si fortement dopé B. Sans doute, ce comportement a lieu car la concentration du B dans NiSi est bien au-delà de la limite de solubilité du B dans le NiSi, valeur estimée à 0,1% (450°C) dans ce travail. Nous avons observé qu'au fur et à mesure du recuit thermique ces germes croissent et s'enrichissent en bore. Ces observations ont été faites à basses températures (maximum 450°C). Donc les questions qui nous interpellent sont les suivantes : Comment est-ce que le bore se comporte à haute températures ? Quelle phase se forme à l'équilibre thermodynamique dans le système Ni/Si(B) ?

Par ailleurs, la différence de coefficient de diffusion du B dans le NiSi et dans le Si engendre un effet de chasse-neige du bore qui se traduit par une accumulation à l'interface NiSi/Si.

V.2 Ni(Pt)/Si

L'addition d'éléments d'alliage peut influencer la formation et la nucléation des siliciures. Par exemple, l'addition de Mo, Nb ou Ta encourage la formation de la phase C_{54} aux joints de grains de $TiSi_2$. L'utilisation d'une couche de Ti peut favoriser l'épitaxie de $CoSi_2$. L'addition de 5% de Pt dans un film de Ni augmente de $150^\circ C$ la stabilité thermique de la phase NiSi. En présence de Pt, la phase $NiSi_2$, caractérisée par une résistivité supérieure à celle de la phase NiSi, ne se forme qu'à partir de températures excédant $900^\circ C$ (22). Durant ces dernières années, plusieurs études ont montré l'influence d'éléments d'alliages sur la formation et la stabilité des siliciures de Ni (2). Mais, la redistribution de ces éléments et leur rôle pendant la formation des siliciures ne sont pas bien compris.

L'une des difficultés majeures est la localisation de ces éléments à une échelle nanométrique. Plusieurs techniques, comme la technique RBS (« Rutherford backscattering »), ont été utilisées, mais leur résolution en profondeur n'est pas suffisante pour imager précisément la distribution des éléments d'alliage dans les siliciures. La Sonde Atomique Tomographique (SAT) va se relever un outil de choix.

Dans ce travail, nous présentons les résultats concernant la redistribution de Pt lors de la formation des siliciures de Ni par la réaction d'un film de Ni contenant 5% de Pt avec un substrat de silicium monocristallin, à différentes températures. Nous avons utilisé : la « diffraction de rayons X » (DRX), la « microscopie électronique en transmission » (MET) et la dernière génération d'instrument « laser-assisted wide-angle tomographic atom probe » (LaWaTAP).

Pour réaliser ce travail, les échantillons ont été préparés de la manière suivante. Un film mince de Ni polycristallin, d'épaisseur 80 ou 50 nm, contenant 5% de platine, a été déposé à partir de deux cibles de Ni pur et de Pt pur (co-déposition) pour le dépôt de 80 nm d'épaisseur ou à partir d'une seule cible $Ni_{0,95}Pt_{0,05}$ pour le dépôt de 50 nm d'épaisseur, sur un substrat de Si monocristallin dopé bore (résistivité $0,01 \Omega.cm$). Le dépôt de $Ni_{0,95}Pt_{0,05}$ a été fait simultanément sur *i*) un wafer de silicium et *ii*) des plots cylindriques de silicium (100 microns de haut, 5 microns de diamètre). Ensuite, nous avons réalisé plusieurs traitements

thermiques sous vide (10^{-5} Pa) : 290°C pendant 1 h, 350°C pendant 48 minutes et 350°C pendant 3h30 minutes. Le premier recuit a été réalisé dans un four sous vide ($\sim 10^{-6}$ Pa) et les deux derniers recuits ont été réalisés dans la chambre du diffractomètre *in situ* ($\sim 10^{-5}$ Pa). Trois types d'échantillons seront présentés : NiPt/Si_290°C1h, NiPt/Si_350°C48min et NiPt/Si_350°C3h30min. Nous avons utilisé un dépôt de Ni 95% et Pt 5% de 80 nm épaisseur pour le premier échantillon (NiPt/Si_290°C1h), tandis que pour les deux derniers échantillons, (NiPt/Si_350°C48min et NiPt/Si_350°C3h30min), le dépôt est seulement de 50 nm d'épaisseur.

Une couche de protection de Cr (300 nm) a été déposée pour protéger la région d'intérêt contre les dégâts provoqués par le faisceau de Ga (implantation, dégâts d'irradiation) lors de la préparation par FIB. Pour préparer un échantillon, un plot est micromanipulé et fixé sur une pointe d'inox avec de la laque d'argent. L'extrémité du plot est usinée sous forme d'une pointe avec un faisceau de Ga^+ de 30keV d'énergie.

V.2.1 Traitement à 290°C pendant 1h

L'objectif de ce sous-chapitre est de caractériser la formation des phases à l'échelle nanométrique, après recuit thermique à 290°C pendant 1h, sachant que la caractérisation après dépôt du Ni(5%Pt) sur le substrat de silicium a été déjà faite par Hoummada et al.(23).

L'échantillon NiPt/Si_290°C1h a été caractérisé par DRX en utilisant la géométrie Bragg-Brentano et une source de Cu K_α (Figure 17). La gamme angulaire choisie est comprise entre 42° et 58° en 2θ (°). A part les pics caractéristiques pour chaque phase, nous avons observé des nombreux pics parasites provenant du porte échantillon.

Lorsque l'échantillon est soumis à un recuit à basse température (290°C), nous observons plusieurs pics DRX caractérisant les deux phases Ni_2Si et NiSi. La formation de ces deux phases se fait en présence de la phase mère Ni (5%Pt).

Ces résultats confirment que la diffusion réactive du Ni(5%Pt) dans le substrat de Si conduit à la croissance simultanée de Ni_2Si et NiSi en présence du film de Ni (5% Pt). L'observation de cette croissance simultanée en présence d'une faible quantité de platine a été très rarement reportée dans la littérature (24). Nous avons confirmé ces résultats en répétant plusieurs expériences de DRX.

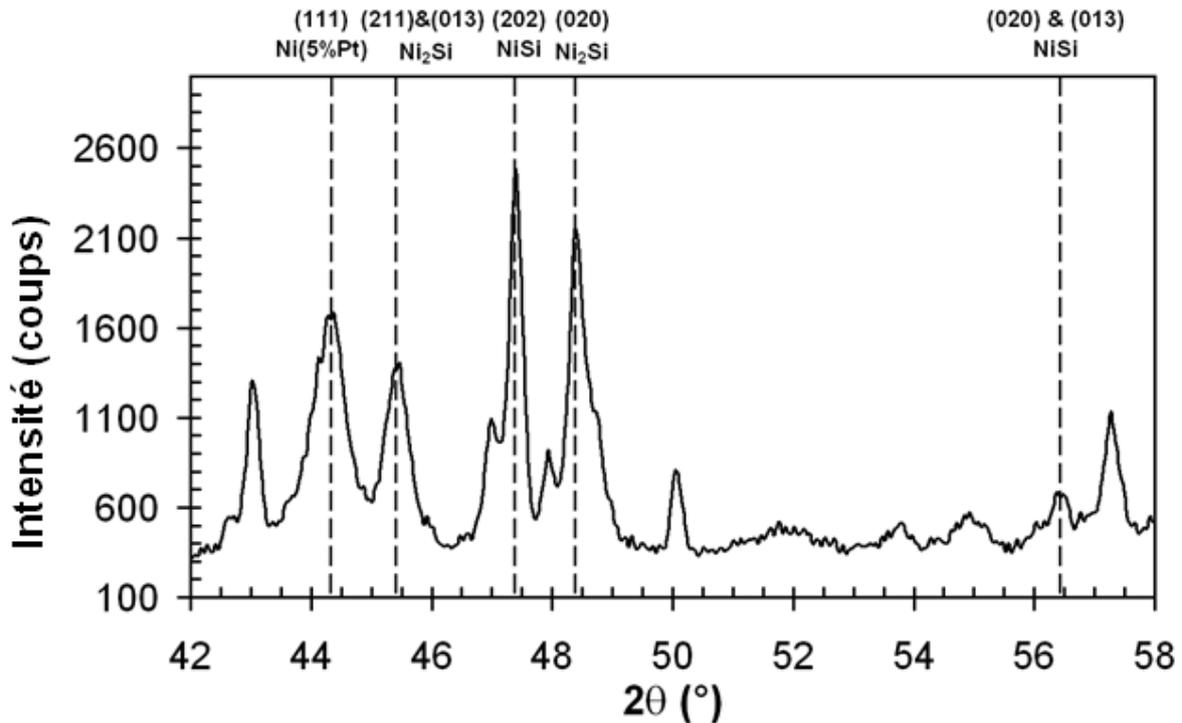


Figure 17 : Diagramme DRX ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) de l'échantillon NiPt/Si_290°C1h pour 2θ compris entre 42° et 58° .

L'image MET, représentée dans la Figure 18, confirme les résultats obtenus en DRX. Elle montre la présence de la phase mère Ni(5%Pt), ainsi que la phase Ni₂Si. Entre Ni₂Si et le substrat de Si on observe une couche fine de NiSi.

On observe que l'interface Ni₂Si/NiSi est beaucoup plus rugueuse que l'interface Ni(5%Pt)/Ni₂Si (Figure 18). Par exemple, pour la phase Ni₂Si l'épaisseur varie entre 18 et 32 nm tandis qu'elle varie entre 2 et 15 nm pour la phase NiSi sur l'image MET (Figure 18). Ainsi, la rugosité à l'interface Ni₂Si/NiSi est de 7 nm et celle à l'interface NiSi/Si est de 6 nm.

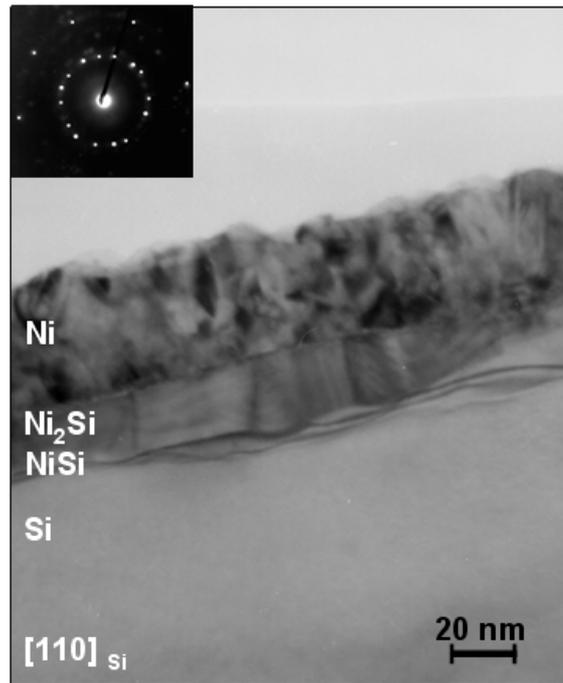


Figure 18 : Image MET en champ clair de l'échantillon NiPt/Si_290°C1h. Cette image a été prise en axe de zone $[110]_{Si}$ ⁴.

Les analyses de sonde montrent aussi la présence de quatre phases : Ni, Ni₂Si, NiSi et le substrat de Si (Figure 19). Ainsi, lors du recuit à 290°C le Ni réagit avec le Si ce qui conduit à la présence simultanée des phases Ni₂Si et NiSi avec le film de Ni(5%Pt) restant.

L'interface Ni/Ni₂Si est quasiment plane tandis que l'interface NiSi/Si est très rugueuse. L'épaisseur de la phase Ni₂Si varie entre 18,5 nm et 26 nm et celle de NiSi varie entre 2nm et 14 nm. Cela confirme les observations MET sur la rugosité aux interfaces Ni₂Si/NiSi et NiSi/Si. De plus, on observe que le platine ne se distribue pas de façon aléatoire mais il ségrège préférentiellement à l'interface Ni/Ni₂Si et NiSi/Si.

⁴ Analyse réalisée dans le laboratoire GPM-Université de Rouen avec le JEOL 2000 FX.

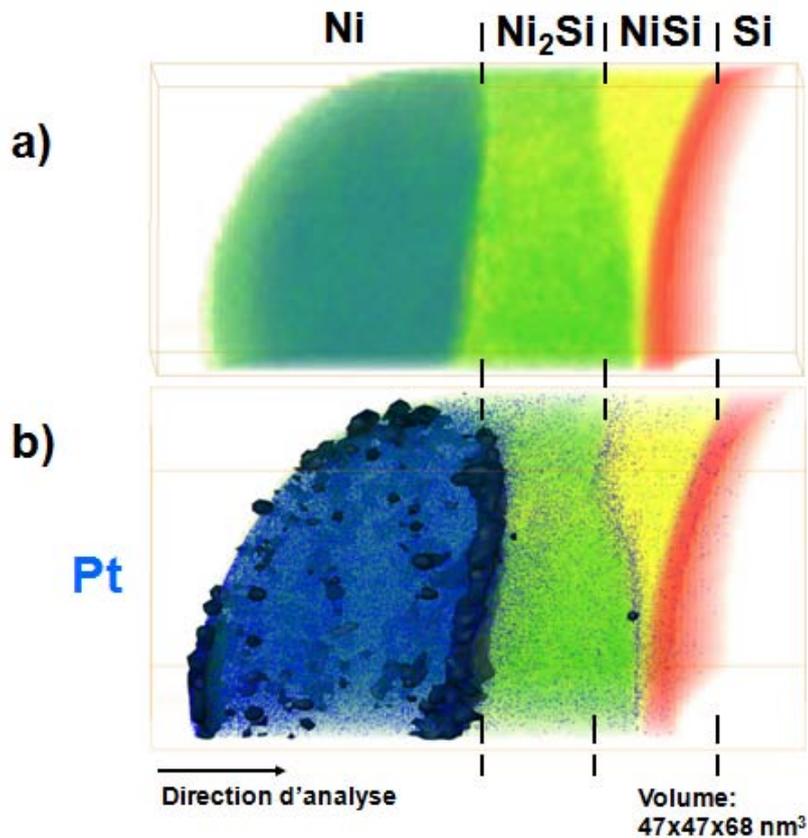


Figure 19 : Reconstruction 3D de l'échantillon analysé par LAWATAP ($47 \times 47 \times 68 \text{ nm}^3$). On observe la présence des phases : Ni (vert foncé), Ni_2Si (vert clair), NiSi (jaune) et Si (rouge). Les atomes de Pt sont représentés par des points bleus⁵.

Afin de mieux visualiser la distribution du platine, nous avons sélectionné une petite boîte où les interfaces Ni/ Ni_2Si , $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{NiSi}$ et NiSi/Si sont perpendiculaires à la direction d'analyse (Figure 20.a).

La distribution des atomes de Ni et de Si montre la présence de quatre régions : la première région (①) contient du nickel avec une faible quantité de Pt ($2,9 \text{ at.}\% \pm 0,2$) et peu de silicium (Tableau 5) ; les régions ② et ③ contiennent du nickel et du silicium ; la dernière région (④) correspond au substrat de silicium (100).

⁵ Cette image a été réalisée par F. Vurpillot (GPM-Université de Rouen) à l'aide du logiciel AVIZO.

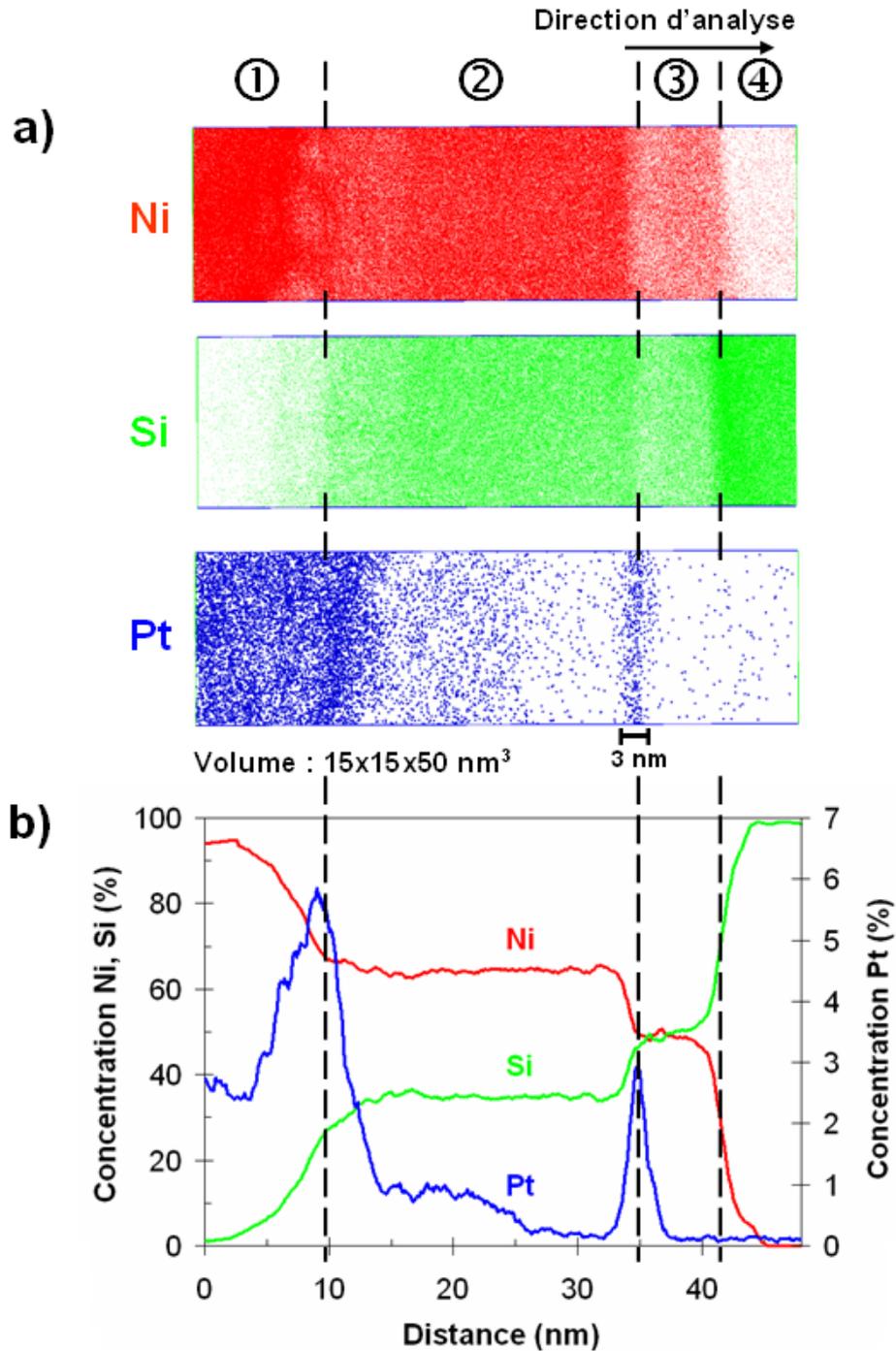


Figure 20 : a) Reconstruction 3D d'un petit volume ($15 \times 15 \times 50 \text{ nm}^3$) sélectionné du grand volume analysé par LAWATAP ($47 \times 47 \times 68 \text{ nm}^3$). Dans ce volume, on observe la distribution d'atomes de Ni (rouge), Si (vert) et Pt (bleu). La direction d'analyse est perpendiculaire aux interfaces. L'énergie laser ($\lambda = 1030 \text{ nm}$) est de $0.3 \mu\text{J/pulse}$. b) Profils de concentration en Ni (rouge), Si (vert) et Pt (bleu) à travers les différentes phases présentes dans le volume de reconstruction (Figure 20.a). La boîte d'échantillonnage est de $15 \times 15 \times 1 \text{ nm}^3$ (25).

$C_X(\%)$	①	②	③	④
C_{Ni}	94,0±0,4	64,2±0,9	49,1±1,3	0,1±0,1
C_{Si}	1,2±0,2	35,0±0,9	49,4±1,3	99±0,5
C_{Pt}	2,9±0,2	0,6±0,1	0,1±0,1	0,1±0,1

Tableau 5 : Les concentrations de Ni, Si et Pt dans les quatre régions (25).

Le profil de concentration (Figure 20.b) tracé dans une direction perpendiculaire aux interfaces révèle la formation des deux phases Ni_2Si et $NiSi$, en dehors de la phase mère $Ni(5\%Pt)$, observation en accord avec le spectre DRX (Figure 17) et l'image MET (Figure 18).

Les volumes de reconstruction et le profil de concentration montrent que le platine ségrège aux interfaces $Ni(Pt)/Ni_2Si$ et $Ni_2Si/NiSi$. Deux pics de concentration sont observés, le premier s'étale sur une large zone (environ 5 nm entre les régions ① et ②) et le deuxième pic sur une zone plus étroite (environ 1,3 nm entre les régions ② et ③). La concentration en Pt dans la première région est autour de 3% et celle dans la deuxième région est de maximum 1%. En première interprétation, nous considérons que la redistribution du platine à l'interface Ni/Ni_2Si semble être une illustration du phénomène de chasse-neige (en anglais « snowplow effect ») et celle à l'interface $NiSi/Si$ est une ségrégation interfaciale. Cette interprétation sera détaillée dans la partie discussion de ce chapitre.

D'autre part, nous avons observé la présence d'une petite modulation de la concentration en Pt dans le film de Ni allié après co-dépôt. Ceci est lié à la rotation du porte-échantillon lors de la co-déposition. La concentration en Pt et de Ni mesurée dans le Si, de l'ordre de 0,1% atomique (Tableau 5), correspond à la limite de détection du LAWATAP pour cette analyse, suggérant que ces éléments n'ont pas diffusé dans le silicium. Ceci est en accord avec les faibles solubilités du Pt (26) et du Ni (27) dans le silicium, à haute températures (700-1200 °C). De plus, la concentration en Pt dans $NiSi$ est aussi de 0,1%, ce qui correspond à la concentration en bruit de fond. Donc à 290°C, le Pt n'a pas diffusé dans $NiSi$ ce qui s'explique soit par le piégeage du Pt par l'interface $Ni_2Si/NiSi$ soit par la faible diffusion du Pt dans $NiSi$ à cette température.

V.2.2 Traitement à 350°C après 48 min

Dans ce sous-chapitre, nous allons nous intéresser à la redistribution du platine quand la phase NiSi est majoritaire. Pour cela, nous avons réalisé un recuit *in situ* dans la chambre du diffractomètre, à une température de 350°C pendant 48 minutes.

La Figure 21 présente plusieurs diagrammes DRX (en échelle logarithmique) pour l'échantillon Ni(Pt)/Si, à température ambiante et après recuit à 350°C pour différents temps de recuit. Le temps de comptage pour chaque diagramme de diffraction est de 10 minutes nous permettant ainsi de suivre l'évolution des phases soit lors de leur formation, soit lors de leur consommation. La gamme angulaire choisie est comprise entre 40° et 50° (en 2 θ).

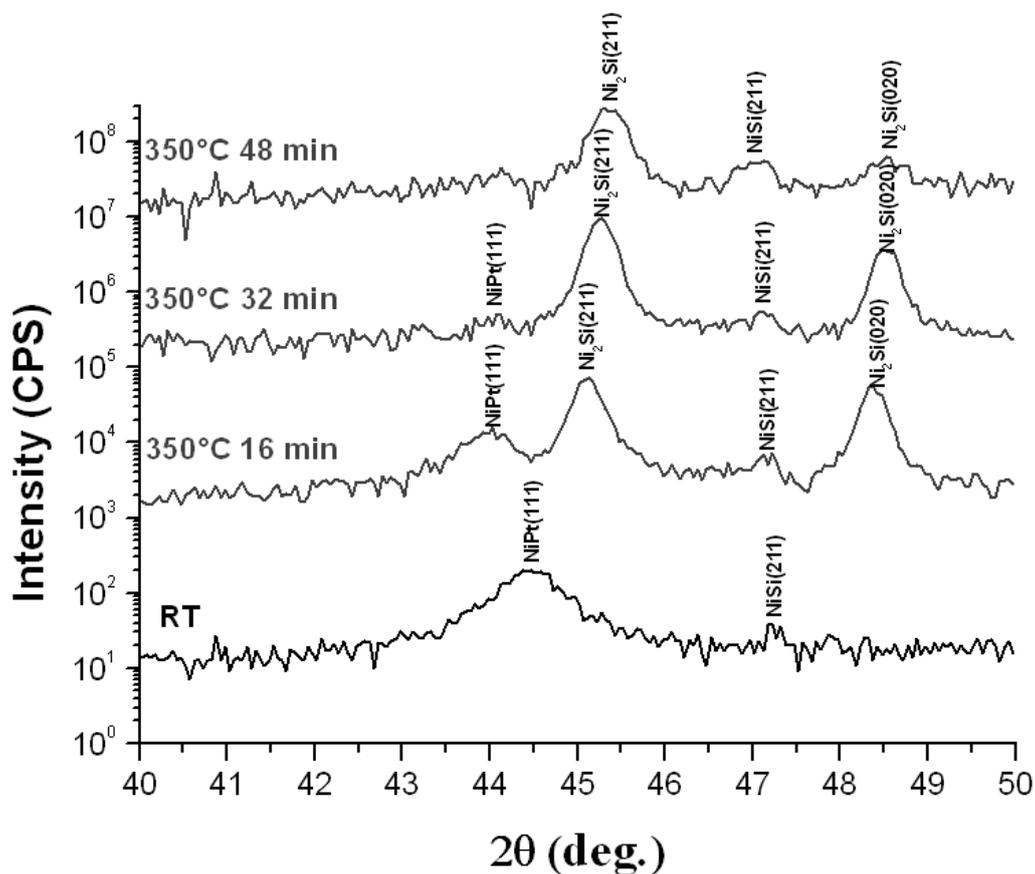


Figure 21 : Diagramme DRX⁶ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) de l'échantillon NiPt/Si_350°C48min pour 2θ compris entre 40° et 50° (28).

Le diagramme DRX obtenu pour l'échantillon Ni(Pt)/Si_TA montre un pic situé à 44,5° qui correspond au film de Ni(5%Pt) et une petite bosse située à 47,3° qui peut

⁶ Analyse réalisée dans l'institut IM2NP-Marseille.

correspondre à la réflexion (211) de la phase NiSi. Cela signifie que la phase NiSi se forme dès le dépôt par pulvérisation cathodique du Ni(5%Pt) sur le substrat de silicium. Clevenger et al. (29) et Göesele et al. (30) indiquent que les phases formées lors du dépôt à température ambiante sont amorphes. La faible intensité du pic situé à $47,3^\circ$ peut être expliquée par l'état amorphe de la phase NiSi à température ambiante mais également par une couche de très faible épaisseur.

La formation de la phase NiSi après dépôt sans recuit est assez surprenante. Toutefois, elle peut s'expliquer par la grande force motrice de germination et la dissipation de la chaleur de condensation du Ni sur le substrat de Si (approximativement 420 kJ/mol (31)).

Après un recuit à 350°C pendant 16 et 32 minutes, les spectres DRX montrent la formation des phases Ni_2Si et NiSi. La formation de ces deux phases en présence de la phase mère Ni(5%Pt) implique une formation simultanée de Ni_2Si et NiSi. Ce résultat confirme le résultat obtenu pour l'échantillon NiPt/Si_290°C1h (25).

Finalement, après un recuit à 350°C pendant 48 minutes, les intensités des pics correspondant à la phase Ni_2Si diminuent. Ce comportement se traduit par la consommation de la phase Ni_2Si pour former la phase NiSi. De plus, après 48 minutes de recuit, la phase mère Ni(5%Pt) est complètement consommée. Nous avons arrêté le recuit après 48 minutes dans le but d'étudier la redistribution du platine quand le film de Ni(5%Pt) est entièrement consommée.

Ainsi, cette expérience met en évidence la croissance simultanée de Ni_2Si et NiSi et l'absence des phases transitoires (Ni_3Si_2 ou $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$) observées par Hoummada et al. (24) dans le cas du Ni pur.

L'image MET de l'échantillon NiPt/Si_350°C48min (Figure 22) montre que les interfaces $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{NiSi}$ et NiSi/Si sont une fois de plus rugueuses (14,2 nm pour l'interface $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{NiSi}$ et de 6,2 nm pour l'interface NiSi/Si). L'épaisseur de la couche Ni_2Si varie en conséquence entre quelques dizaines de nanomètres et quelques nanomètres et celle de la phase NiSi varie entre 70nm et 120nm.

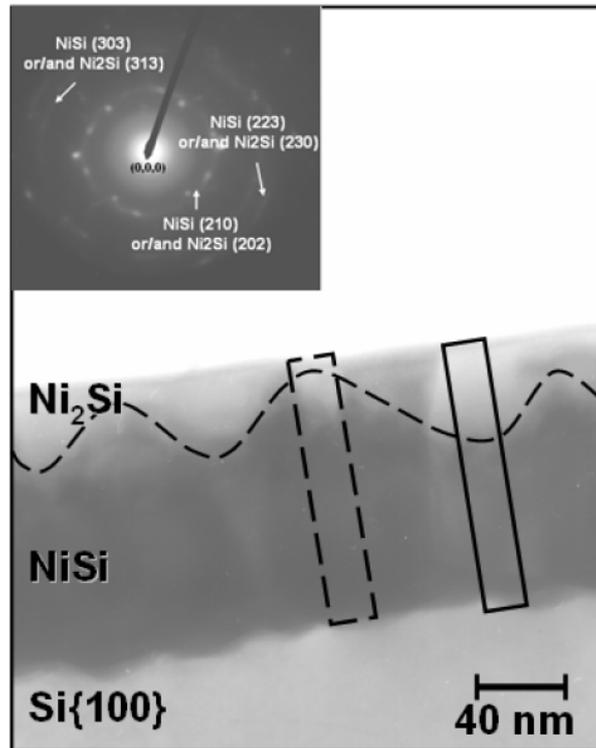


Figure 22 : Image MET⁷ en champ clair de l'échantillon NiPt/Si_{350°C48min} (28). Cette image a été prise en axe de zone $[110]_{Si}$.

Le cliché de diffraction (voir la Figure 22) obtenu pour le film de siliciures de Ni est caractéristique d'une couche polycristalline. Après un recuit à 350°C, la phase NiSi n'est plus amorphe, mais polycristalline.

Des études MET en champ sombre de la couche de NiSi mettent en évidence la présence des grains de forme colonnaire et de taille d'environ 50 à 60 nm de largeur et 50 à 120 nm de hauteur.

La Figure 23 et la Figure 24 montrent les reconstructions typiques de SAT obtenues.

⁷ Analyse réalisée dans le laboratoire GPM-Université de Rouen avec le JEOL 2000 FX.

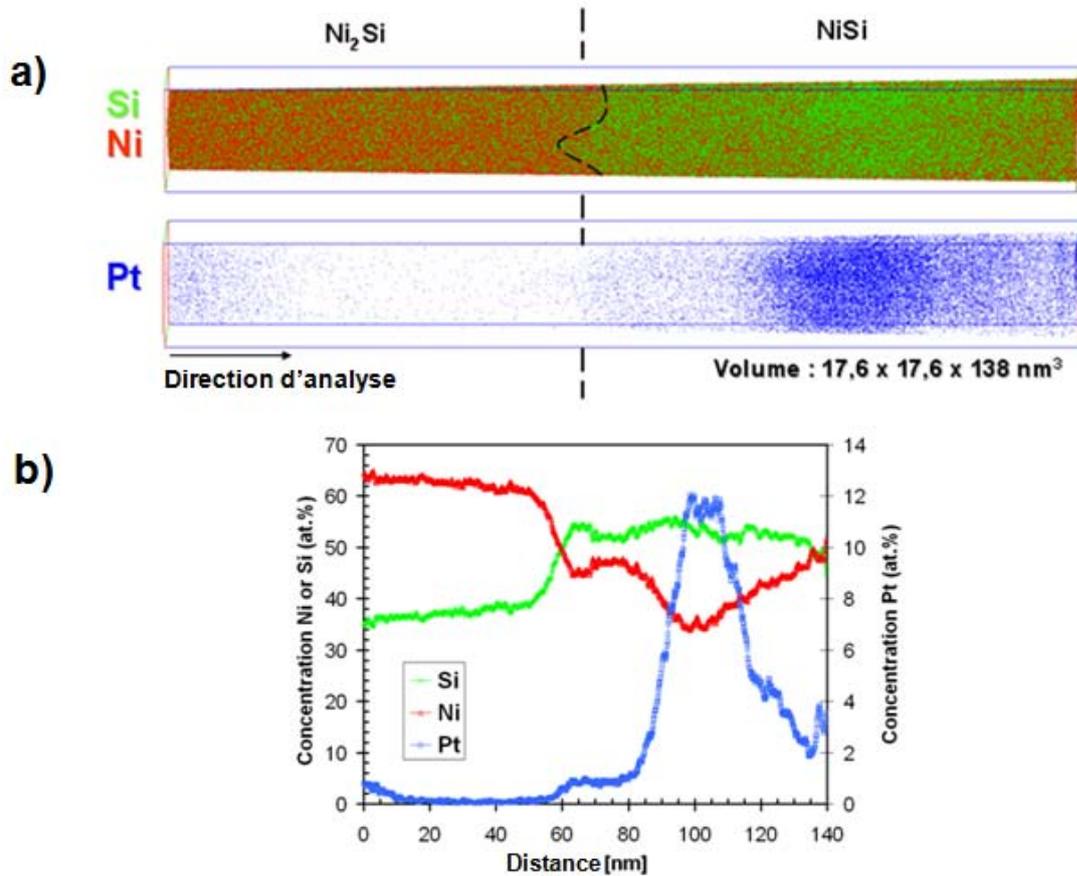


Figure 23 : a) Reconstruction 3D du volume ($17,6 \times 17,6 \times 138 \text{ nm}^3$) analysé à l'aide de LATAP, pour l'échantillon NiPt/Si_{350°C48min}. Dans ce volume, on observe la distribution d'atomes de Ni (rouge), Si (vert) et Pt (bleu). La direction d'analyse est perpendiculaire aux interfaces. L'énergie laser ($\lambda = 1030 \text{ nm}$) est de $0,3 \mu\text{J/pulse}$. En b) nous montrons les profils de concentration (boîte d'échantillonnage $17,6 \times 17,6 \times 1 \text{ nm}^3$) du Ni (rouge), Si (vert) et Pt (bleu) à travers les différentes phases présentes dans le volume de reconstruction (Figure 23.a) (28).

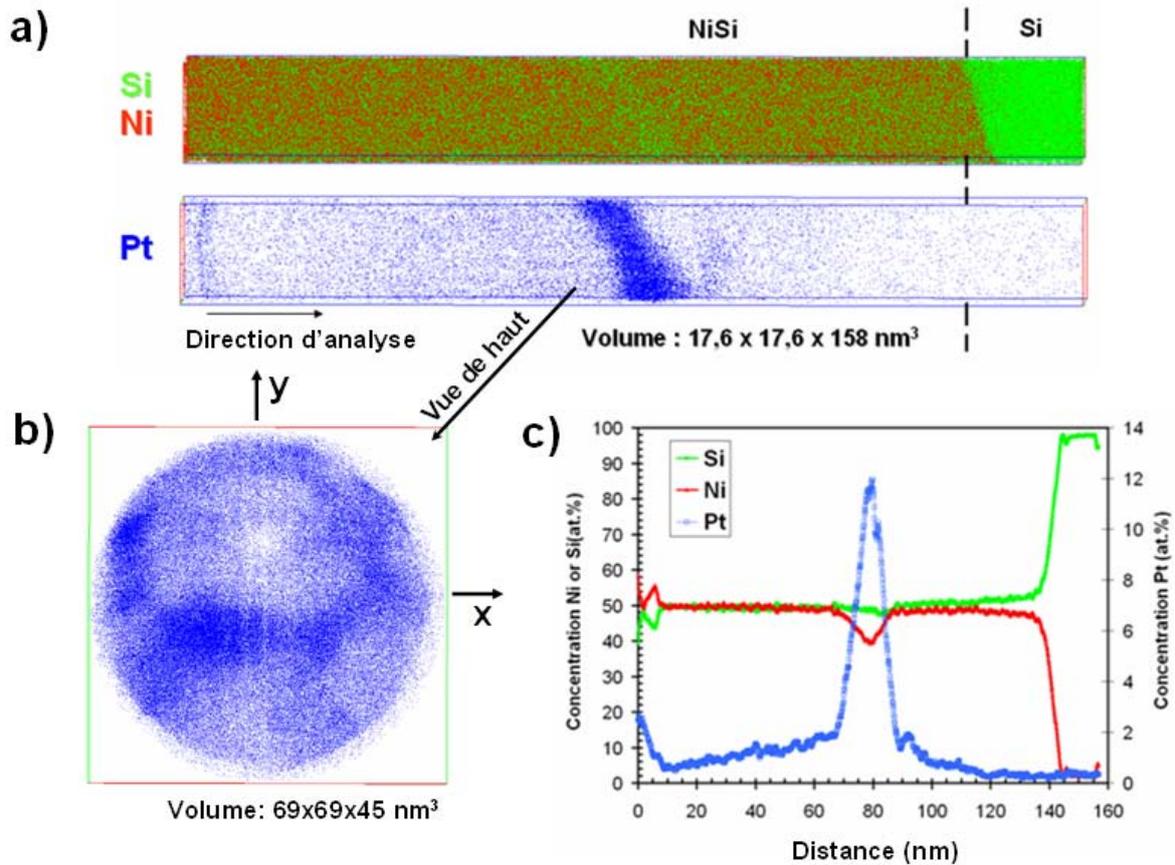


Figure 24 : a) Reconstruction 3D d'une partie de volume ($17,6 \times 17,6 \times 158 \text{ nm}^3$) analysé à l'aide de la LaWaTAP, pour l'échantillon NiPt/Si_{350°C48min}. Dans ce volume, on observe la distribution d'atomes de Ni (rouge), Si (vert) et Pt (bleu). La direction d'analyse est quasiment perpendiculaire aux interfaces. L'énergie laser ($\lambda = 515 \text{ nm}$) est de 52 nJ/pulse. b) Vue de haut de la redistribution du platine dans le volume entier de la LaWaTAP ($69 \times 69 \times 45 \text{ nm}^3$), dans la zone du pic de concentration en Pt. c) Profils de concentration (boîte d'échantillonnage de $15 \times 15 \times 1 \text{ nm}^3$) du Ni (rouge), Si (vert) et Pt (bleu) dans une direction perpendiculaire à l'interface NiSi/Si (28).

Dans la Figure 23.a la répartition du Ni et du Si met en évidence la présence des phases Ni₂Si et NiSi. Les profils de concentration dérivés de la Figure 23.a confirme cela. La concentration moyenne du Ni, Si et Pt dans les phases Ni₂Si et NiSi est donnée dans le Tableau 6.

Phase	C _{Ni} (%)	C _{Si} (%)	C _{Pt} (%)
Ni ₂ Si	63,0 ± 0,08	36,9 ± 0,08	0,11 ± 0,006
NiSi	43,0 ± 0,09	52,95 ± 0,09	4,05 ± 0,03

Tableau 6: Les concentrations de Ni, Si et Pt dans les phases Ni₂Si et NiSi (28).

Les interfaces Ni₂Si/NiSi et NiSi/Si (cette interface n'est pas montrée dans la Figure 23.a) apparaissent rugueuses, en accord avec l'image MET de la Figure 22.

À part la présence de ces deux phases, la Figure 23.a montre que le Pt s'accumule près de la surface de la phase Ni₂Si et dans la phase NiSi. La concentration en Pt est d'environ 1% près de la surface et diminue jusqu'à 0,1% dans Ni₂Si. Cette dernière valeur correspond au bruit de fond ce qui conduit à une concentration en Pt en fait inférieure à 0,1%. En revanche, presque tout le Pt s'accumule dans la phase NiSi. Cette distribution n'est pas homogène mais elle est concentrée au milieu de la couche NiSi. La concentration maximale du Pt dans la phase NiSi est d'environ 12%. Une petite quantité du Pt a été trouvée à l'interface NiSi/Si (cette interface n'est pas montrée dans la Figure 23.a). De même, la concentration en Pt dans le Si est très faible et elle est proche de 0,1%, qui représente la concentration en bruit de fond.

La concentration en Ni dans NiSi diminue quand celle du Pt augmente, tandis que la concentration en Si est quasiment constante. Cela suggère que le Ni est substitué par le Pt dans la phase NiSi. Notons que les phases NiSi et PtSi ont la même structure ordonnée et donc la substitution du Ni par du Pt est plausible.

La reconstruction de la Figure 23 montre une zone où la phase Ni₂Si est encore présente. Par contre, des analyses faites sur une autre zone ont montré que la phase Ni₂Si est quasiment consommée. Un exemple typique où la phase Ni₂Si est complètement consommée est donné dans la Figure 24.a. Ces remarques sont en accord avec l'image MET (Figure 22) où l'épaisseur de la phase Ni₂Si varie. En effet, les reconstructions de SAT présentées dans la Figure 23 et dans la Figure 24, peuvent correspondre aux volumes représentés dans la Figure 22 par une ligne continue et respectivement par une ligne pointillée.

La redistribution du Pt dans la Figure 23 et dans la Figure 24 est similaire. Le Pt s'accumule majoritairement au milieu de la phase NiSi avec une concentration maximale de 12%. Dans la Figure 24.b nous avons présenté une vue de haut la redistribution du platine au milieu de la phase NiSi. Nous observons sur toute la surface analysée en LaWaTAP (69x69

nm²) que la distribution du Pt n'est pas homogène et que sa concentration varie entre 10 et 35%. C'est là un apport majeur de la microscopie 3D. Une telle information est inaccessible en projection. Ces valeurs de concentration ont été calculées à l'aide de la cartographie 3D en concentration en Pt, donnée par le logiciel « 3D Data »⁸.

Ainsi, dans ce cas, nous ne pouvons pas parler de la germination d'une nouvelle phase car la concentration en platine varie beaucoup. Pour les deux analyses, les profils de concentrations mettent en évidence la substitution du Ni par le Pt dans la phase NiSi.

V.2.3 Traitement à 350°C après 3h30 min

Dans ce sous-chapitre nous allons nous intéresser à la formation des phases et la redistribution du platine quand la phase Ni₂Si est complètement consommée. Pour cela nous avons réalisé un recuit *in situ*, dans la chambre du diffractomètre, à une température de 350°C pendant 3h et 30minutes (Figure 25).

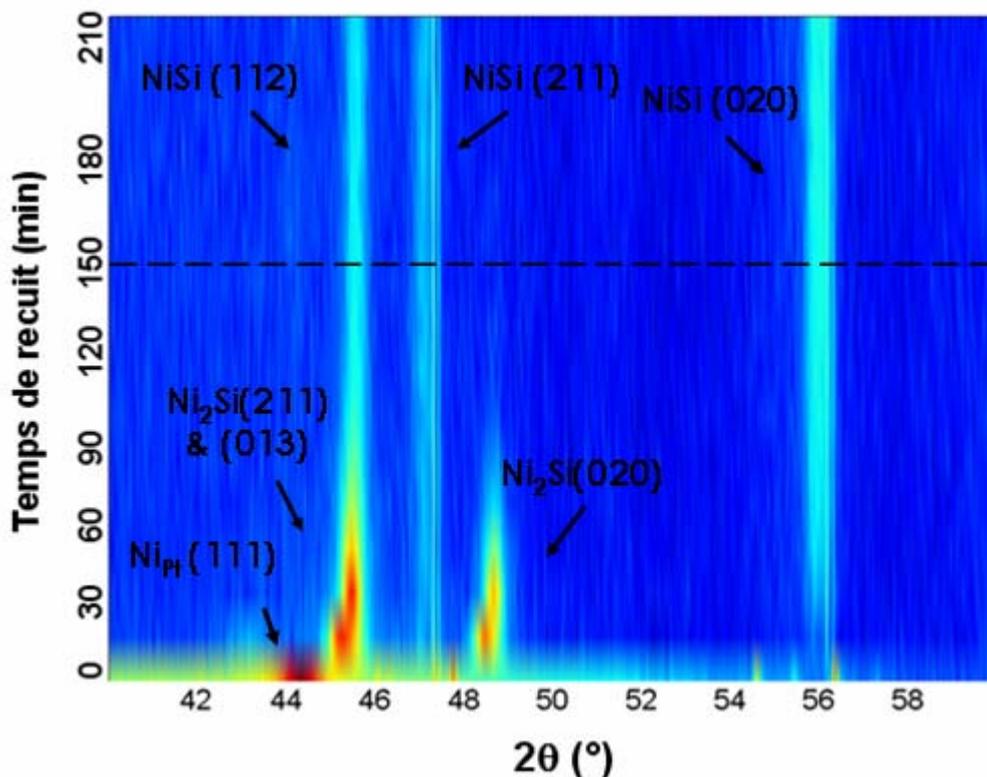


Figure 25 : Spectres DRX (Cu K α ; géométrie: Bragg-Brentano) du Ni(5%Pt)/Si à l'état déposé et recuit à 350°C pendant 210 minutes⁹.

⁸ Logiciel réalisé par G. Da Costa et A. Bostel, GPM UMR 6634 CNRS à l'Université de Rouen.

⁹ Analyse réalisée dans le laboratoire IM2NP-Marseille.

La Figure 25 présente l'ensemble des spectres DRX en échelle linéaire, obtenues en géométrie Bragg-Brentano. Le temps de comptage pour chaque diagramme de diffraction est de 8 minutes, nous permettant ainsi de suivre l'évolution des phases soit lors de leur formation, soit lors de leur consommation. La gamme angulaire choisie est comprise entre 40° et 60° (en 2θ).

Dans la Figure 25, nous observons que la croissance de la phase Ni_2Si se poursuit jusqu'à la consommation complète du nickel. Ensuite la phase NiSi commence à croître par la transformation de Ni_2Si , après 60 minutes de recuit. Au-delà de 150 minutes de recuit (voir la ligne pointillée sur la Figure 25) nous observons la présence d'une seule phase, NiSi , la phase Ni_2Si étant entièrement consommée. Cette phase NiSi est caractérisée par trois pics de réflexions (112), (211) et (020).

Nous avons caractérisé par METHR l'échantillon $\text{NiPt/Si}_{350^\circ\text{C}3\text{h}30\text{min}}$ (voir Figure 26). L'image en champ clair confirme la présence d'une seule phase, NiSi , après un recuit à 350°C pendant 3h et 30 minutes. Nous observons une rugosité importante de l'interface NiSi/Si . L'épaisseur de NiSi varie entre 115 et 140 nm.

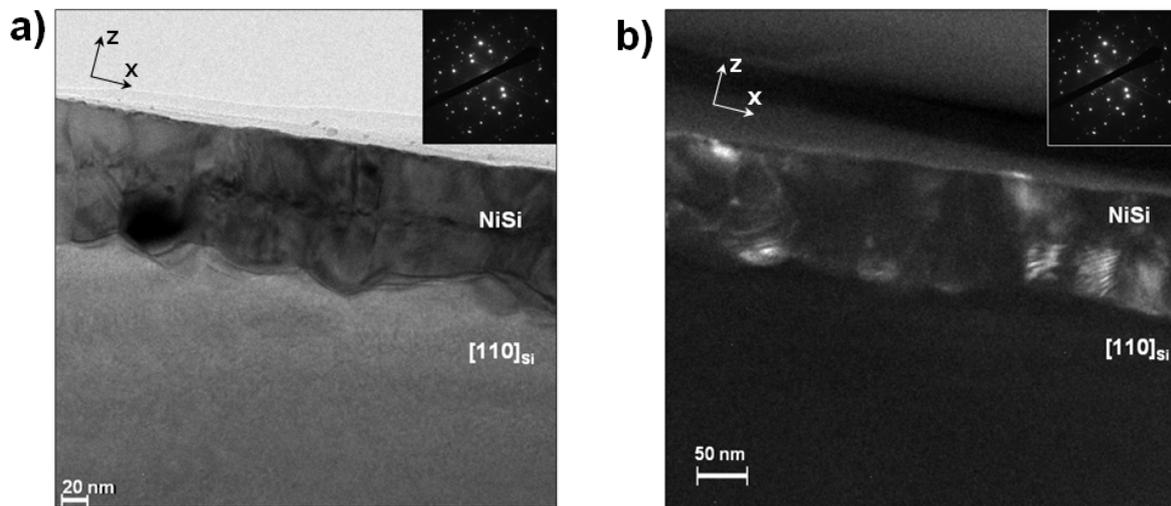


Figure 26: Image METHR a) en champ clair et b) en champ sombre de l'échantillon $\text{NiPt/Si}_{350^\circ\text{C}3\text{h}30\text{min}}$. Cette étude a été faite en axe de zone $[110]_{\text{Si}}$ ¹⁰. Nous avons aussi représenté les axes x , y et z correspondantes.

L'image en champ sombre met en évidence la présence de grains colonnaires dans la phase NiSi qui ont une largeur d'environ 50 nm. Sur l'image en champ clair (Figure 26.a), au

¹⁰ Analyse réalisée à l'institut IM2NP-Marseille.

milieu de la couche NiSi, nous observons une différence de contraste dans les grains. Cette différence de contraste peut être due à l'accumulation du platine au milieu de la couche NiSi. Cette hypothèse sera acceptée ou rejetée en comparant les études METHR avec celles de LaWaTAP. Un autre aspect important est que les grains mis en évidence sur l'image en champ sombre (Figure 26.b) n'occupent que la moitié de la couche de NiSi. Alors, la question que nous nous posons est la suivante : Est-ce qu'il y a réellement un JG au milieu de la couche NiSi, c'est-à-dire dans le plan (x,y) ? Nous pensons que les études de sonde nous apporteront plus des précisions dans ce sens.

La Figure 27 montre un volume analysé en LaWaTAP ($92 \times 92 \times 151 \text{ nm}^3$). La distribution des atomes de Ni et de Si met en évidence la présence de deux phases : le monosiliciure de nickel (NiSi) et le substrat de Si monocristallin. Cette observation est en accord avec les résultats de DRX et de METHR présentés antérieurement.

La distribution du Pt (Figure 27.b) à travers ces deux phases (NiSi et Si) n'est pas homogène. Nous observons qu'une très grande quantité de Pt s'accumule dans une zone sensiblement au centre du film NiSi. De plus, la Figure 27.b montre la ségrégation du Pt à l'interface NiSi/Si ainsi que l'accumulation du Pt aux joints des grains (JG) présents dans la phase polycristalline NiSi. Le JG de la Figure 27.b semble être un JG colonnaire, c'est-à-dire un joint entre deux grains colonnaires.

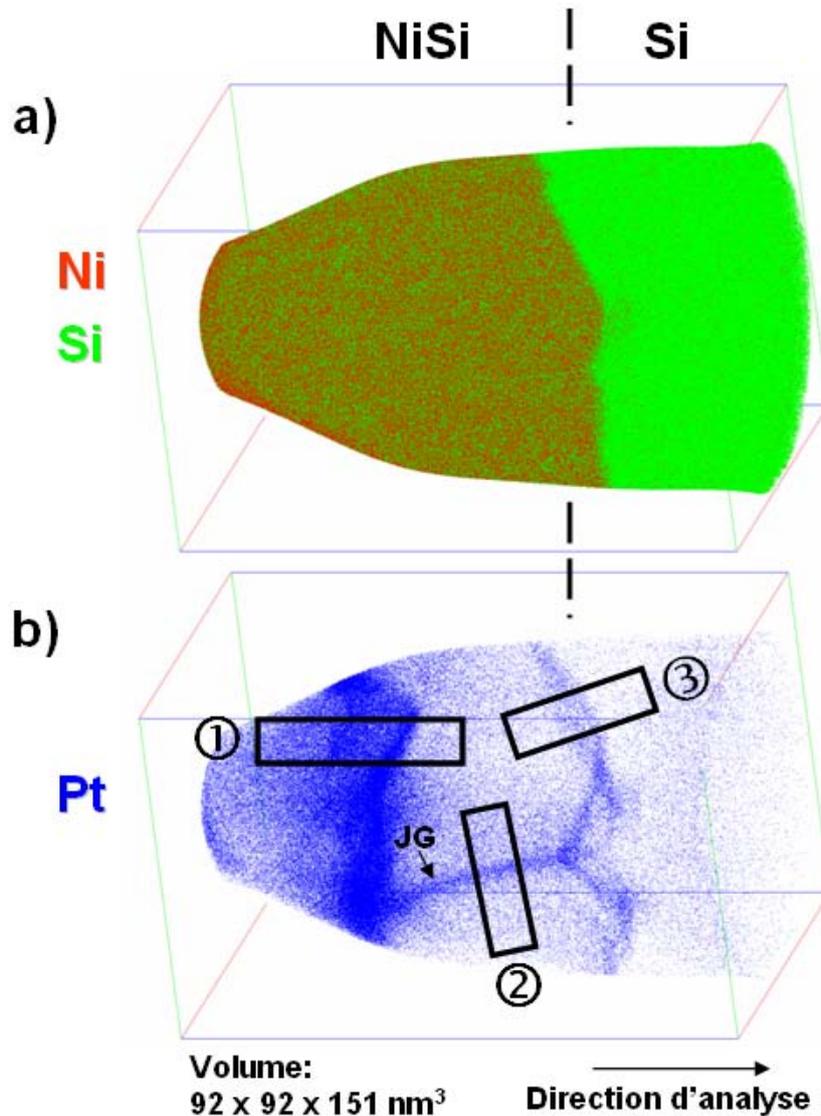


Figure 27 : La reconstruction 3D du volume total analysé ($92 \times 92 \times 151 \text{ nm}^3$) à l'aide de la LaWaTAP de l'échantillon NiPt/Si_350°C3h30min. Dans ce volume on observe la redistribution du : a) Si (vert), Ni (rouge) et b) Pt (bleu). L'énergie laser ($\lambda = 515 \text{ nm}$) est de 50 nJ/pulse .

Pour mieux visualiser la variation de la concentration en Pt dans NiSi et à l'interface NiSi/Si, nous avons réalisé la cartographie 3D à l'aide du logiciel AVIZO (Figure 28). A part la redistribution du Pt, La Figure 28.a met en évidence la rugosité de l'interface NiSi/Si en montrant seulement la matrice de silicium (en rouge). De cette manière, nous observons clairement que le Pt s'accumule et suit vraiment l'interface NiSi/Si. De plus, nous observons que la zone riche en Pt n'est pas homogène, mais la concentration en Pt varie entre 0 % et 6 %.

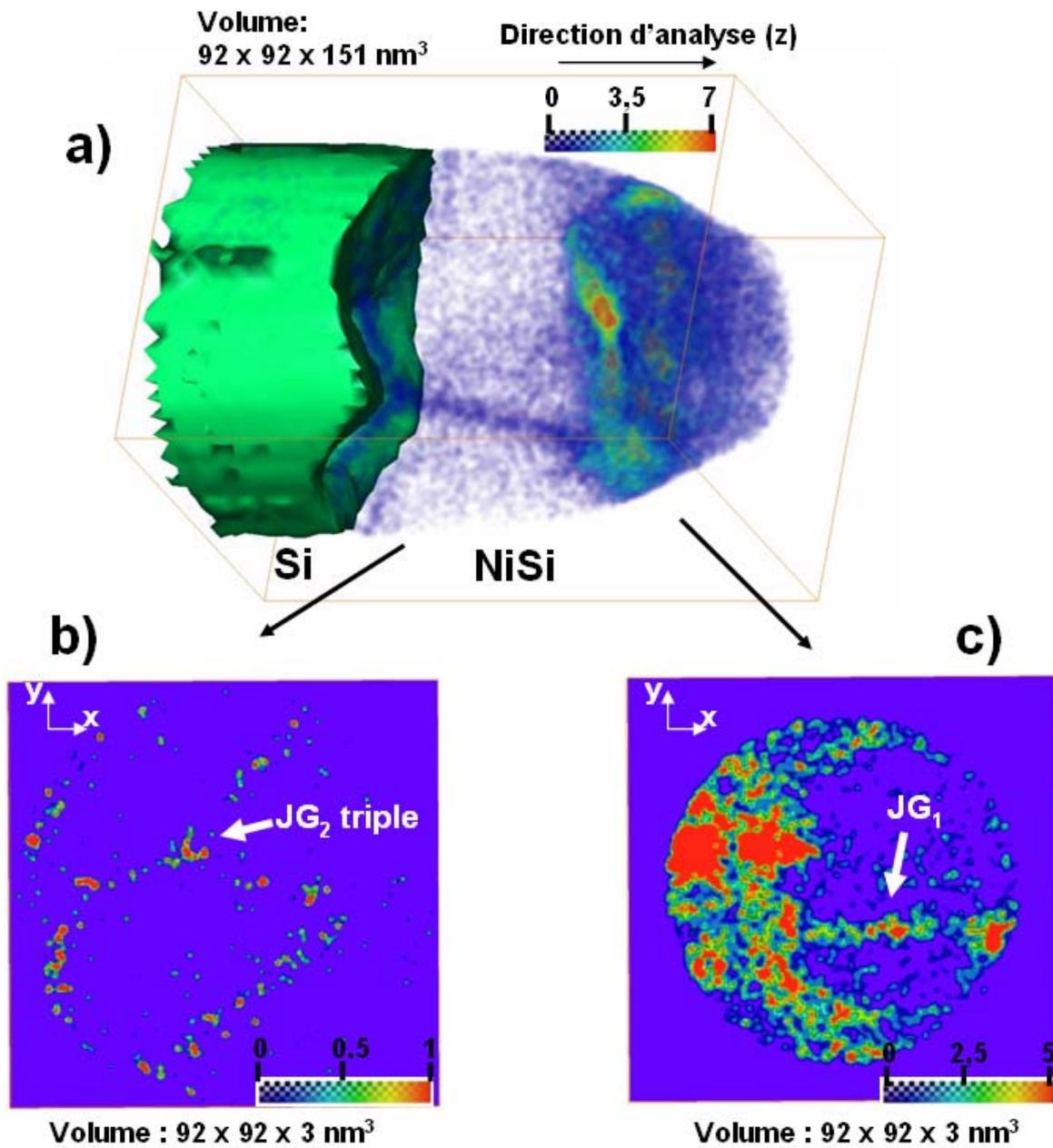


Figure 28 : a) La cartographie en concentration en Pt dans un intervalle compris entre 0% et 7 % de l'échantillon NiPt/Si_350°C3h30min. Le substrat de silicium est représenté en vert. b) Vue de haut (x,y) de la zone où on observe l'accumulation du Pt (entre 0 et 1 %) aux joints des grains dans la phase NiSi et c) Vue de haut (x,y) de la ségrégation du Pt (entre 0 et 5 %) dans un joint de grains situé dans la zone d'accumulation du Pt dans la phase NiSi¹¹.

¹¹ Cette image a été réalisée par F. Vurpillot (GPM-Université de Rouen) à l'aide du logiciel AVIZO.

Dans la Figure 28, nous avons aussi représenté une tranche (vue en (x,y)) d'épaisseur très faible (0,3 nm) de la distribution du Pt aux joints des grains situés dans la zone riche en Pt (Figure 28.c) et dans NiSi, après cette zone (Figure 28.b). La concentration en Pt au joint de grains de la Figure 28.c (noté JG₁) varie entre 3 % et 5 %, tandis que celle aux joints des grains de la Figure 28.b (noté JG₂) est seulement d'environ 0,5-1 %. Néanmoins, la concentration maximale du Pt au JG₁ est d'environ 7% et celle dans le JG₂ est de 2%.

Maintenant, essayons de répondre à la question que nous avons posé précédemment : Est-ce qu'il y a réellement un JG au milieu de la couche NiSi, c'est-à-dire dans le plan (x,y) ? Le JG₁, observé au milieu de la couche NiSi et représenté dans la Figure 28.c, est situé dans le plan (x,z) et non pas dans le plan (x,y). Donc, lors des études de SAT nous n'avons pas observé la présence de JG dans le plan (x,y) ce qui signifie que l'accumulation du Pt au milieu de la couche NiSi n'est pas due à la présence de JG dans cette zone, dans le plan (x,y).

Pour observer la distribution du Pt au JG₁ observé dans la zone riche en Pt (Figure 28.c), aux autres JG présents dans NiSi (Figure 28.b) et à l'interface NiSi/Si (Figure 28.a), nous avons sélectionnée plusieurs volumes perpendiculaires aux interfaces et notés par ①, ② et ③ dans la Figure 27.

Le profil de concentration en Pt dans chaque volume ①, ② et ③ est donné dans la Figure 29. La Figure 29.a montre la redistribution du Pt dans le JG observé dans la zone enrichie en Pt située à 50 nm de la surface de l'échantillon. Selon le profil de concentration en Pt, ce JG contient maximum 7% de Pt et l'épaisseur de celui-ci est d'environ 1,4 nm. En plus, la concentration en Ni au niveau du pic de Pt diminue, tandis que celle du Si reste constante. Cela signifie que le Ni est substitué par le Pt dans la phase NiSi. Ce comportement a été déjà observé pour l'échantillon précédent (NiPt/Si_350°C48min). La concentration moyenne du Ni et du Si dans la phase NiSi sont de $49,08 \pm 0,015\%$ et respectivement de $49,38 \pm 0,015\%$ (Tableau 7).

La Figure 29.b montre l'accumulation du Pt dans l'un des JG observés dans NiSi. La concentration en Pt au JG a un maximum de 2% tandis que dans les grains (d'un côté et de l'autre du JG) elle est seulement de 0,5%. Selon le profil de concentration en Pt, l'épaisseur de JG est d'environ 4 nm.

A l'interface NiSi/Si, le Pt ségrége avec une concentration maximale de 2% (Figure 29.c). L'épaisseur de l'interface NiSi/Si ainsi que la quantité du Pt sont quasiment identiques à ceux observés pour le JG de la Figure 29.b. De plus, les profils de concentration en Ni et du Si mettent en évidence le caractère diffus de l'interface NiSi/Si. Dans le silicium la

concentration en Pt est très faible, $0,19 \pm 0,001\%$ (Tableau 7) et cette concentration correspond au bruit de fond. Ainsi, la solubilité du Pt dans le Si doit être très faible, comme l'affirment Zimmermann et al. (27) (la solubilité du Pt dans le Si est de $1,1 \times 10^{14}$ at/cm³ à 770°C).

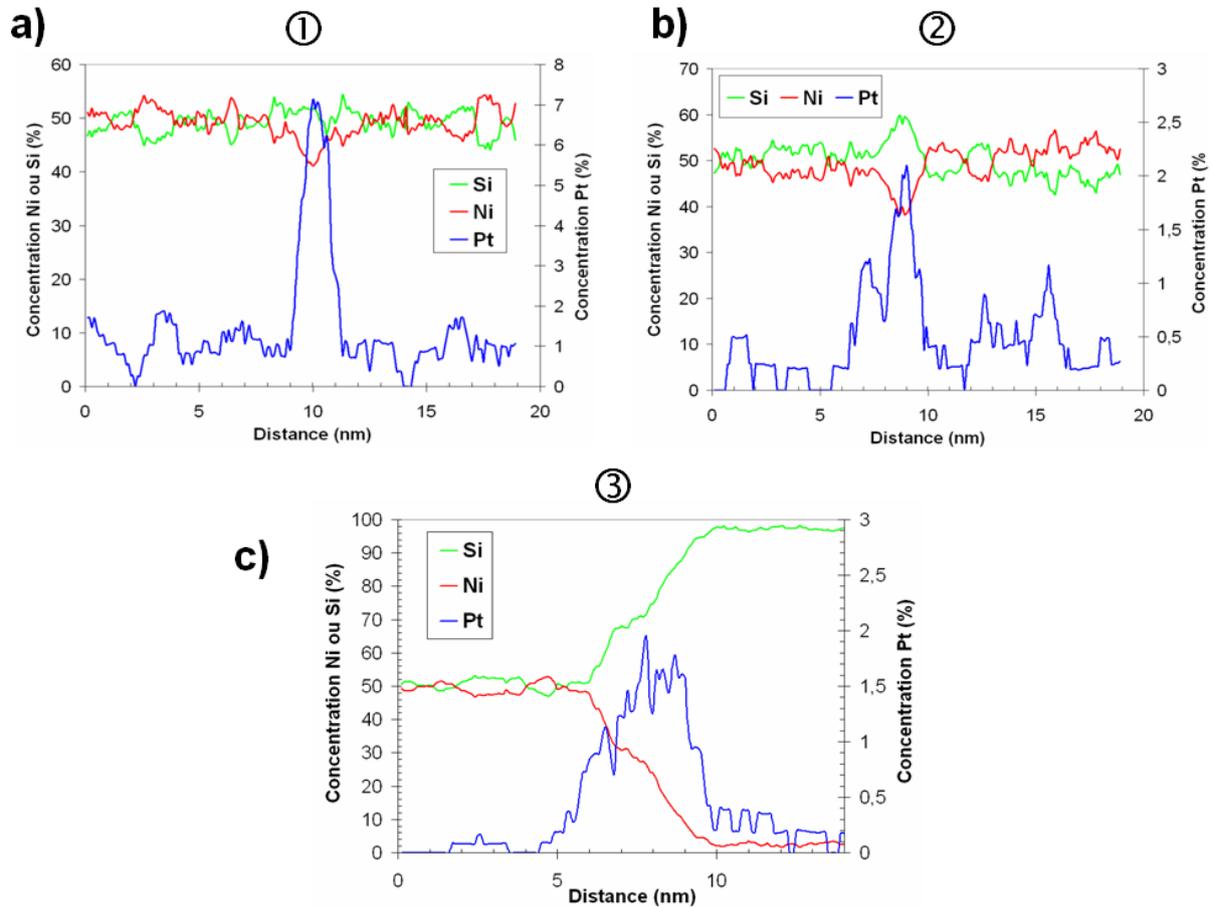


Figure 29 : Profils de concentration en platine a) à travers le JG situé dans la zone riche en Pt, b) à travers un JG dans la phase NiSi, après la zone riche en Pt et c) à l'interface NiSi/Si. Pour tous les profils de concentration la boîte d'échantillonnage est de $3 \times 3 \times 1 \text{ nm}^3$.

Phase	C_{Ni} (%)	C_{Si} (%)	C_{Pt} (%)
NiSi	$49,08 \pm 0,015$	$49,38 \pm 0,015$	$1,53 \pm 0,003$
Si	$2,3 \pm 0,005$	$97,4 \pm 0,02$	$0,19 \pm 0,001$

Tableau 7: Les concentrations moyennes de Ni, Si et Pt dans les phases NiSi et Si.

Grâce à la LaWaTAP, nous avons pu visualiser un JG qui fait un angle de 82° avec la direction d'analyse (Figure 29.a) et un autre qui fait un angle de 25° avec la direction

d'analyse (Figure 29.b). Ces angles ont été mesurés directement sur l'image 3D et l'erreur est au maximum de 2° ou 3° . Nous signalons que les deux JG choisis ne sont pas forcément des joints équivalents.

A partir des profils de concentration en Pt, dans une direction perpendiculaire aux joints de grains, on a déterminé pour chaque joint une épaisseur de 1,4 nm et respectivement 4 nm. Ainsi, nous pensons que l'épaisseur du joint de grain varie en fonction de l'angle d'inclinaison du joint (θ) par rapport à la direction d'analyse. Ce comportement a été déjà observé auparavant par Letellier-Bazile et al. (32) dans le cas des superalliages à base de nickel.

Ces auteurs ont réalisé une courbe expérimentale (dessinée en noir dans la Figure 30) montrant la variation de l'épaisseur en fonction de l'angle θ . Sur la Figure 30 nous avons mis nos points expérimentaux (en rouge) et nous avons tracé la courbe (dessinée en ligne pointillée rouge) qui passe à travers ces points. Nous observons qu'à très grands angle (au delà de 80°) les deux courbes se superposent mais qu'à des angles plus faibles nous avons un grand écart.

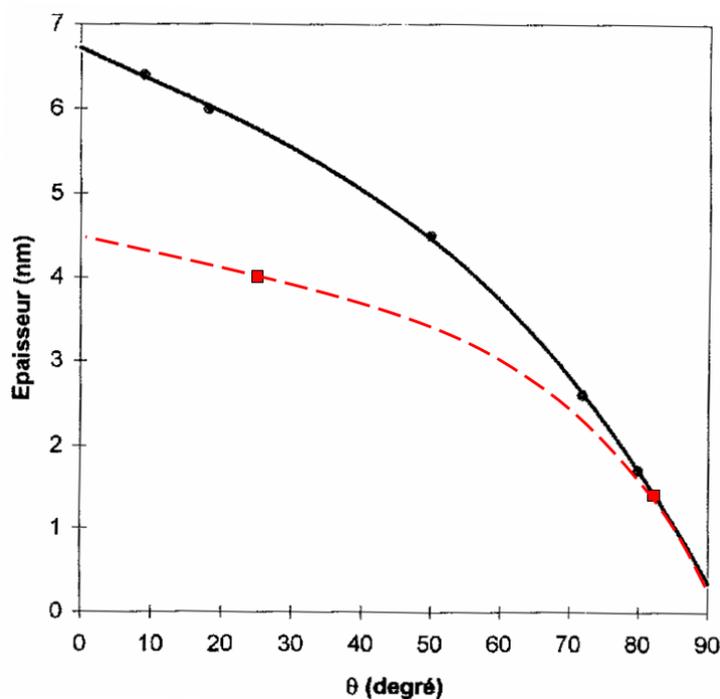


Figure 30 : Variation de l'épaisseur d'un joint de grain en fonction de l'angle d'inclinaison du joint (θ). En noir sont représentés les résultats de Letellier-Bazile et al. (32) et en rouge sont représentés nos résultats.

Cette étude met en évidence clairement l'effet de grandissement local qui dépend de l'orientation du joint de grain par rapport à la direction d'analyse. Pour un θ de 90° (joint perpendiculaire à l'axe d'analyse (z)) la largeur du grain est de 0,5 nm, lorsque l'effet de grandissement local est minimal. Pour un θ plus petit, nous observons que l'effet de grandissement local devient de plus en plus important. Ce dernier se traduit par une variation de densité dans le joint de grain. La Figure 31 montre les variations de densité d'atomes le long du joint de grain faisant 25° avec la direction d'analyse et le long d'une direction perpendiculaire au plan du joint de grain montré dans la Figure 28.c. La densité d'atomes dans la direction d'analyse est à peu près constante. Par contre, dans la direction perpendiculaire au plan de joint la densité d'atomes est plus élevée dans le joint de grain que dans les grains. Ce comportement a été observé pour tous les joints des grains détectés en SAT.

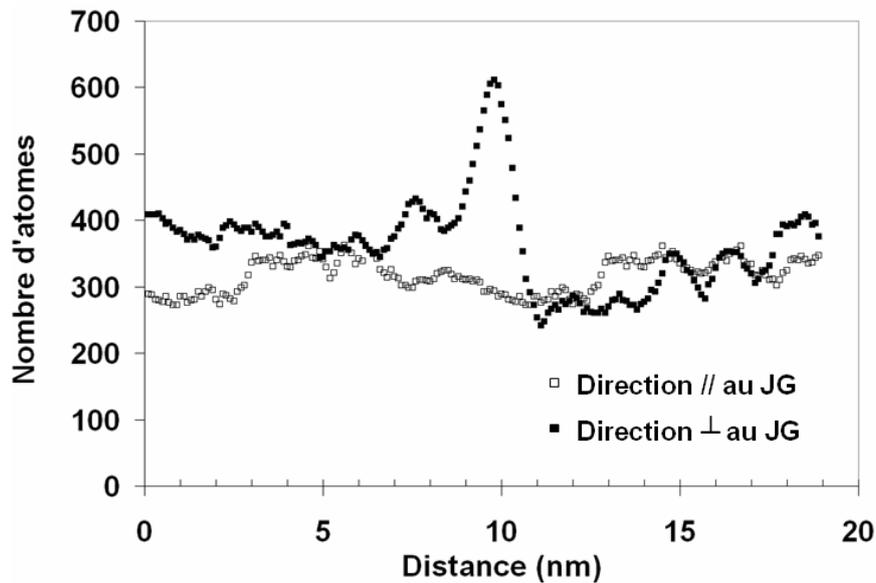


Figure 31 : Effet de grandissement local : densité volumique d'atomes mesurée le long d'une direction perpendiculaire au joint et le long d'une direction parallèle au joint (ou parallèle à la direction d'analyse).

Cette surdensité d'atomes dans le joint traduit le fait que le champ d'évaporation dans les joints est inférieur à celui dans les grains, ce qui semble assez anormal. Comme le champ d'évaporation du Pt ($25 \text{ V/\text{Å}}$ est le champ d'évaporation à la surface de l'échantillon, voir les courbes de Kingham (33)) est plus élevé que ceux du Ni ($20 \text{ V/\text{Å}}$) et du Si ($18 \text{ V/\text{Å}}$), la présence de Pt dans les JG devrait augmenter le champ d'évaporation dans le joint par rapport

à celui dans le grain. D'autre part, la concentration en Pt aux joints est très faible et cela induit probablement une augmentation insignifiante du champ d'évaporation.

En ce qui concerne la ségrégation intergranulaire du Pt, on doit se demander quels sont les états de ségrégation du Pt : Est-ce une ségrégation de type équilibre ou hors équilibre ?

La ségrégation d'équilibre est caractérisée par des variations de composition très localisées au voisinage des joints de grains. Cette ségrégation se produit lorsque les atomes de soluté peuvent se trouver dans l'interface un ensemble de sites de plus basse énergie potentielle que ceux qu'ils occupaient dans la solution solide de la matrice. En revanche, la ségrégation hors équilibre se produit lorsque la matrice n'est pas en équilibre thermodynamique et la ségrégation au joint de grains est une conséquence du fait que la matrice cherche à rejoindre son état d'équilibre.

Nous avons vu précédemment que pour un JG où les effets de grandissement locaux sont très faibles, voir nulles, la ségrégation de Pt est confinée dans 0,5 Å (2 ou 3 distances interatomiques). Nous considérons ainsi que la ségrégation est de type équilibre et elle est caractérisée par le coefficient de partage joint-cristal défini par Letellier-Bazile et al. (32) de la manière suivante :

$$S = \frac{X_{Pt}^{JG}}{X_{Pt}^G} = \frac{1}{X_{Pt}^G + \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right)} \quad \text{V.1}$$

Où X_{Pt}^{JG} est la fraction du Pt au JG et X_{Pt}^G est la fraction du Pt dans le grain. Cette formule montre que pour $\Delta E < 0$, on a $X_{Pt}^{JG} > X_{Pt}^G$. Il se crée donc une ségrégation des atomes B sur le joint. Nous trouvons ainsi un gain d'énergie (ΔE) de -0,07 eV (-6,7 kJ/mol) pour le JG₂ et de -0,1 eV (-9,7 kJ/mol) pour le JG₁.

V.2.4 Discussion sur la redistribution du platine dans Ni(Pt)/Si

Nous allons discuter maintenant sur les résultats présentés précédemment concernant la redistribution du platine dans le système Ni(Pt)/Si. Avant de présenter les mécanismes de redistribution du Pt dans les siliciures de Ni, nous présentons l'influence du platine sur la formation de ces siliciures de Ni et ensuite la solubilité du Pt dans ces phases.

V.2.4.1 Influence du platine sur la formation des phases

Si on compare nos résultats avec celles obtenus pour le système Ni-Si (24), (34) et (35), nous pouvons dire que l'ajout de 5% de platine dans la couche de nickel a les conséquences suivantes sur la formation des phases :

- La présence simultanée des phases Ni₂Si et NiSi, tandis que dans le système Ni-Si les siliciures croissent plutôt séquentiellement. Cette présence simultanée a été rarement observée pour les films minces même dans le cas d'un film de nickel allié en 5% de Pt (35) sans doute en raison de la faible épaisseur de NiSi. D'après Hoummada et al. (24), cette croissance simultanée de Ni₂Si et NiSi peut être expliquée soit par le ralentissement de la diffusion du nickel dans Ni₂Si à cause de la présence du Pt aux interfaces et aux joints des grains soit par l'augmentation du taux de réaction de NiSi à l'interface Ni₂Si/Si. En pratique, il semble difficile de privilégier l'un de ces deux effets car nous pensons que le platine affecte à la fois les propriétés d'interface (taux de réaction) et de volume (coefficients de diffusion).

Cet effet (présence simultanée de Ni₂Si et NiSi) a été déjà observé dans nos travaux dans le cas du système Ni/Si(B) et peut être relié de manière générale à la présence d'impuretés. Dans la littérature, Ma et al. (36) ont observé le même effet lors d'un dépôt de Ni sur un substrat de Si contaminé avec du C. De même, l'Au peut induire une croissance simultanée des phases Ni₂Si et NiSi (37). Une concentration élevée d'oxygène dans un film métallique peut également induire des effets identiques comme cela a été montré pour d'autres siliciures (Mn (38), Mo (39), Pt (40), Co (41)).

- L'absence des phases transitoires comme Ni₃Si₂, Ni₃₁Si₁₂. Certainement la présence de platine aux interfaces limite la formation de ces phases transitoire.
- L'absence des siliciures de platine bien que le platine réagit avec le silicium pour former Pt₂Si vers 200-250°C et PtSi vers 300°C. De plus aucun auteur n'a indiqué la formation de siliciures de Pt dans le cas du système Ni(Pt)/Si faiblement concentré en platine.

V.2.4.2 Solubilité du Pt dans les siliciures de Ni

Lors de la réaction, à environ 300°C, entre le film de nickel contenant 5% de Pt et le substrat de silicium, nous avons observé une accumulation du Pt aux interfaces Ni/Ni₂Si et

$\text{Ni}_2\text{Si}/\text{NiSi}$ (voir la Figure 20 du chapitre V). Ces accumulations peuvent être expliquées en partie par une différence de solubilité du platine dans les différentes phases. Il est donc important de déterminer ou estimer la solubilité du platine dans le nickel et dans les siliciures de Ni (Ni_2Si et NiSi).

D'après le diagramme de phase Ni-Pt (Figure 32), à 500°C , le système Ni-Pt forme à l'équilibre une solution solide comprenant deux mises en ordre, Ni_3Pt et NiPt (42).

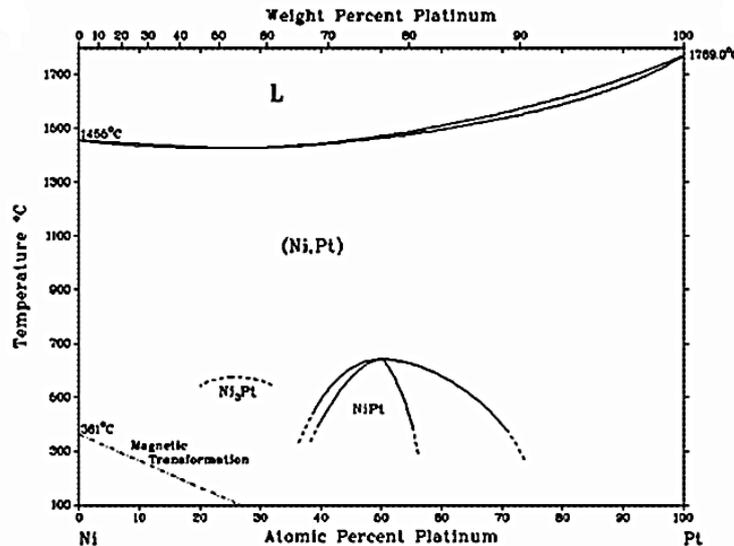


Figure 32 : Diagramme de phase du système Ni-Pt (42).

Nous déduisons que, dans notre cas, sachant que le Ni contient seulement 5% de Pt alors le platine doit être en solution dans le film de nickel à 300°C . De même, les phases NiSi et PtSi peuvent former une solution solide de type $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x)\text{Si}$ en toutes proportions car elles ont la même structure orthorhombique (Pnma) et des paramètres de maille proches. Par contre, cela n'est plus valable pour les phases Ni_2Si et Pt_2Si car elles ont des structures cristallographiques différentes (Ni_2Si a une structure orthorhombique tandis que Pt_2Si a une structure rhomboédrique).

Lors des études de SAT nous avons observé qu'à 300°C la concentration maximale du Pt dans la phase Ni_2Si est d'environ 1%. Ainsi, nous pouvons conclure que la solubilité limite du Pt dans Ni_2Si à 300°C est de 1%. Ceci est en accord avec la solubilité limite obtenue par Hoummada et al. (24) grâce aux mesures de DRX.

V.2.4.3 Diffusion du Pt dans les siliciures de Ni

La redistribution du platine à travers les phases formées, lors de la réaction entre le Ni et le Si, dépend à la fois des limites de solubilités mais aussi des coefficients de diffusion. Ainsi, l'accumulation du Pt aux interfaces Ni/Ni₂Si et Ni₂Si/NiSi (voir la Figure 20) peut être aussi expliquée par une différence de coefficient de diffusion du platine dans les trois phases.

Le coefficient de diffusion du Pt dans le volume de Ni estimé par Million et al. (43) ($D_0 = 2,5 \text{ cm}^2/\text{s}$ et $Q = 2,88 \text{ eV}$ pour $T = 1081\text{-}1208 \text{ }^\circ\text{C}$) est de même ordre de grandeur que celui de l'autodiffusion du Ni estimé par Hoffmann et al. (44) ($D_0 = 2,2 \text{ cm}^2/\text{s}$ et $Q = 2,95 \text{ eV}$ pour $T = 900\text{-}1200 \text{ }^\circ\text{C}$).

Le coefficient de diffusion du platine dans Ni₂Si a été estimé par K. Houmada (24) à $1,4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 300°C . L'auteur pense que ce coefficient est très faible par rapport à la diffusion du Ni dans la phase Ni₂Si ($8 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 300°C) (45). La mesure ayant été réalisée sur des échantillons massifs, il suppose que ce coefficient correspond à la diffusion dans les grains de Ni₂Si.

A partir des états schématisés dans la Figure 33 : Ni(Pt)Si_290°C1h et Ni(Pt)Si_350°C3h30min, nous pouvons calculer le coefficient de diffusion du Pt dans Ni₂Si et NiSi. Pour cela nous avons utilisé le modèle de Hwang-Balluffi (46) (voir chapitre I.2.3.1) qui s'applique dans un régime où la diffusion du Pt dans Ni₂Si ou NiSi s'effectue majoritairement aux joints de grains. En effet, la source fournit des atomes de Pt qui vont diffuser à travers les joints des grains et vont s'accumuler à la surface d'accumulation. Dans le cas de la Figure 33.a la source est représentée par l'accumulation du Pt à l'interface Ni(5%Pt)/Ni₂Si et la surface d'accumulation est représentée par l'interface Ni₂Si/NiSi. En revanche, dans le cas de la Figure 33.b, la source est représentée par l'accumulation du Pt au milieu de la couche NiSi et la surface d'accumulation est représentée par l'interface NiSi/Si.

Ce modèle se base sur plusieurs approximations parmi lesquelles certaines ne sont pas respectées dans notre cas :

- Le régime doit être stationnaire, ce qui n'est pas valable dans notre cas ;
- La source doit être constante, ce qui n'est pas respectée dans notre cas car la source (accumulation du Pt à l'interface Ni₂Si/NiSi ou au milieu de la couche NiSi) diminue en concentration au fur et à mesure que le temps de recuit est long.

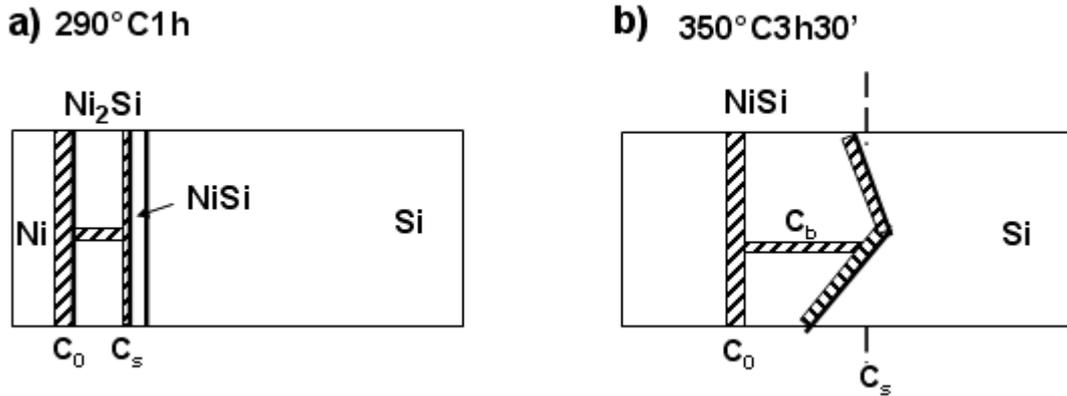


Figure 33 : Schématisation de la redistribution du Pt (zones hachurés) : a) après recuit thermique à 290°C 1h avec C_0 la concentration en Pt accumulé à l'interface Ni(5%Pt)/Ni₂Si et C_s la concentration en Pt à l'interface Ni₂Si/NiSi ; et b) après recuit à 350°C après 3h30 minutes de recuit. C_0 est la concentration en Pt accumulé au milieu de la couche NiSi, C_b est la concentration en bore au JG et C_s est la concentration en bore à l'interface NiSi/Si.

En considérant qu'il n'y a pas de ségrégation du Pt aux interfaces : surface d'accumulation/joint de grains et respectivement joint de grain/source, l'équation de Hwang-Balluffi (46) s'écrit de la manière suivante:

$$\frac{C_s}{C_0} = 1 - \exp(-\omega t') \text{ et } \omega = \frac{\delta D_j \lambda}{\delta_s h} \quad \text{V.3}$$

Où la densité de joints de grains ($\lambda=2/d$) est de $0,12 \text{ nm}^{-1}$ à 290°C et respectivement de $0,035 \text{ nm}^{-1}$ à 350°C ; l'épaisseur du film (h) est de 27 nm à 290°C et respectivement 125 nm à 350°C ; t' est de 1h à 290°C et de 2h48' (3h30'-48') à 350°C. δ est l'épaisseur du joint de grains estimé à 0,5 nm et δ_s est l'épaisseur de l'accumulation du Pt aux interfaces Ni₂Si/NiSi (290°C) et NiSi/Si (350°C) estimée à 1,3 nm et respectivement 2 nm. Les concentrations C_s et C_0 ont été déterminées à partir des données de SAT et elles ont une valeur de 3% et 6% à 290°C et respectivement 2% et 6% à 350°C.

Ainsi, à 290°C nous obtenons un coefficient de diffusion du Pt aux joints de grains de Ni₂Si de $1,1 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$. En comparant avec le résultat de Hoummda et al.(24), nous pouvons conclure que le coefficient de diffusion du Pt dans les joints de grains de Ni₂Si est 10 fois plus élevé que celui dans les grains de Ni₂Si. Le rapport de 10 entre les deux coefficients de diffusion est assez faible. Nous espérons que ce rapport soit bien plus élevée (1000 ou 10000). Soit la méthode de Hwang-Balluffi (46), utilisée dans ce cas pour déterminer le coefficient de diffusion dans les JG, n'est pas celle qui est la plus adaptée, soit le coefficient

de diffusion dans les grains déterminé par Hoummada et al.(24) tient compte aussi de la diffusion aux JG. En ce qui concerne la phase NiSi, à cette température, la diffusion du Pt dans NiSi est quasiment nulle, le Pt restant accumulé à l'interface Ni₂Si/NiSi.

A 350°C, nous obtenons un coefficient de diffusion du Pt aux joints de grains de NiSi de 6×10^{-15} cm²/s. Récemment, Adusumilli et al. (47) ont calculé le coefficient de diffusion du Pt aux joints de grains de NiSi et ils ont obtenu une valeur de $1,5 \times 10^{-12}$ cm²/s à T = 420°C. Ce coefficient est bien plus important que celui que nous avons calculé et cette différence peut être expliquée par le fait que les auteurs Adusumilli et al. (47) ont utilisé le modèle de Whipple-Suzuoka (48) applicable pour un modèle semi-infini et non pas pour un film mince.

Néanmoins, connaissant les coefficients de diffusion du Pt à 350°C et à 420°C nous pouvons calculer une énergie d'activation (E_a). Ainsi, nous trouvons une valeur de 3,89 eV, valeur peu réaliste si on la compare avec l'énergie d'activation du Ni dans NiSi (1,87 eV) (49).

V.2.4.4 La redistribution du platine dans les siliciures de Ni

D'après les résultats obtenus lors de la réaction du Ni (5%Pt) avec le substrat de silicium, nous avons pu établir les principales étapes de la redistribution du Pt. Ces étapes sont schématisées dans la Figure 34. Dans cette figure nous observons que le Pt a un comportement complètement différent quand la température de recuit croît de la température ambiante (TA) jusqu'à 350°C. Nous considérons que l'augmentation en température est équivalente avec l'augmentation du temps de recuit ; c'est ce qu'on appelle l'équivalence temps-température. En d'autres termes, nous supposons que la force motrice pour la transformation ne change pas mais seulement la mobilité.

A température ambiante (Figure 34.a), Hoummada et al. (23) ont observé la présence de deux régions de composition différente entre le film de Ni(5%Pt) et le substrat de silicium. Ces deux régions correspondent à une particule Ni₂Si et à un film NiSi d'épaisseur constante. Une très faible accumulation du Pt est observée à l'interface Ni/Ni₂Si, tandis que dans le Ni, Ni₂Si et NiSi le Pt se distribue de façon homogène.

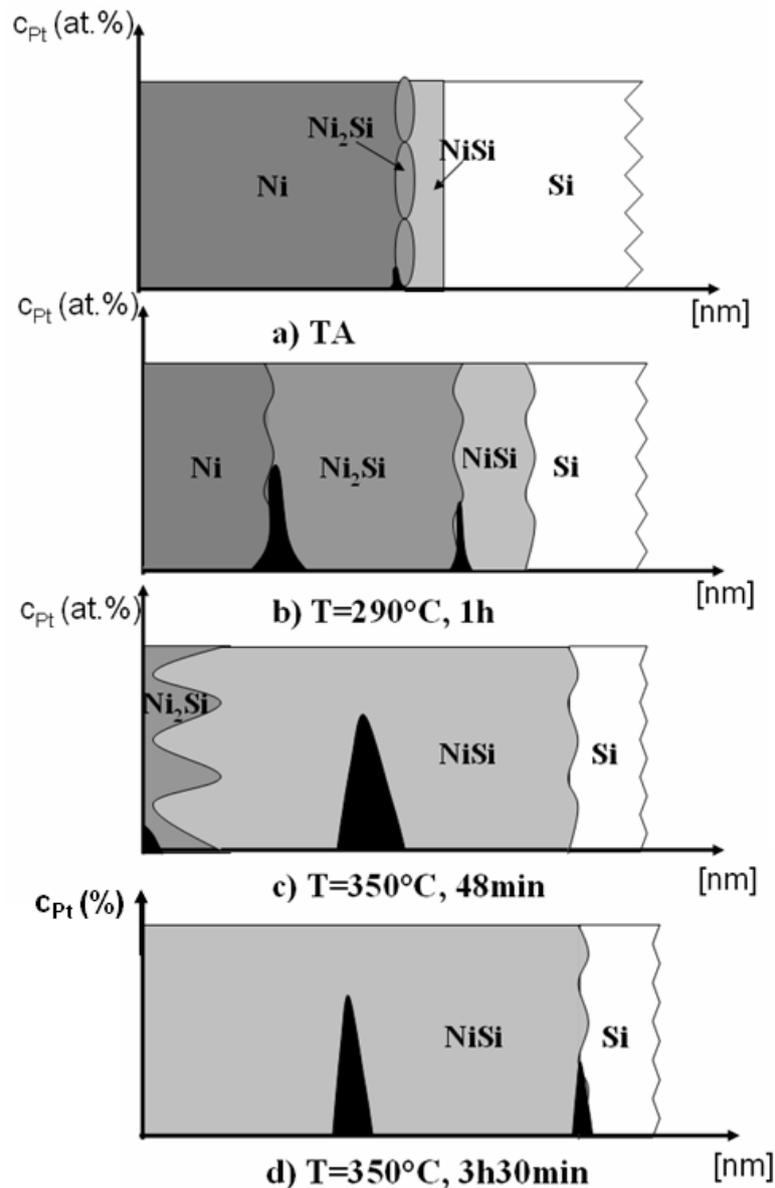


Figure 34 : Schématisation de la distribution du platine à travers les phases Ni_2Si et $NiSi$ à a) TA, b) 290°C/1h c) 350°C/48min et d) 350°C/3h30min.

A 290°C (Figure 34.b), nous avons observé une croissance simultanée du Ni_2Si et $NiSi$. De plus, le Pt s'accumule aux interfaces Ni(5%Pt)/ Ni_2Si et $NiSi/Ni_2Si$.

i. Accumulation du Pt à l'interface Ni(5%Pt)/ Ni_2Si .

On suppose qu'au fur et à mesure de la croissance simultanée de Ni_2Si et $NiSi$, le Pt s'accumule dans le dépôt et s'incorpore peu dans la phase Ni_2Si . La redistribution observée du platine à cette interface est une illustration du phénomène de « chasse-neige » (en anglais « snowplow effect »). Ce phénomène se définit par un rejet de l'impureté (ici le platine) dans la phase mère (la phase qui se consomme) lorsque l'interface se déplace au cours de la

croissance d'une nouvelle phase. Plus la nouvelle phase croît plus l'impureté s'accumule dans la phase mère.

Le profil de concentration (voir la Figure 20) nous montre que le platine s'accumule à l'interface Ni(5%Pt)/Ni₂Si, du côté de la phase mère, Ni(5%Pt). Cette accumulation de Pt est asymétrique. D'un côté, la concentration en Pt dans Ni₂Si est plutôt abrupte et elle diminue jusqu'à une concentration inférieure de 1% et de l'autre côté, la concentration décroît plutôt de façon progressive.

Cet effet « chasse-neige » a déjà été observé par XRD lors du dépôt de Ni allié en Pt sur un substrat de Si (50), (51), (52). Le rejet du Pt dans la phase Ni(5%Pt) va dépendre à la fois de la quantité d'impuretés qui peut être incorporée dans les deux phases (fixé par la thermodynamique), ainsi que de la vitesse à laquelle cette quantité peut être incorporée dans les phases, vitesse qui dépend de la diffusion de l'impureté dans les deux phases. Nous avons montré précédemment que la solubilité du Pt dans la phase Ni₂Si est faible par rapport à celle dans le Ni. De plus, les mesures du coefficient de diffusion effectuées par Houmada et al.(24) semblent indiquer que la diffusion du Pt dans Ni₂Si est faible, contribuant aussi à accentuer l'effet de « chasse-neige ». Néanmoins, nos mesures de SAT montrent que le Pt diffuse partiellement dans Ni₂Si. En effet, le rejet de Pt n'est pas total, c'est-à-dire la phase Ni₂Si n'est pas une barrière totale pour le transport du platine mais elle laisse diffuser une petite quantité (<1%) de Pt. Cette diffusion a certainement lieu dans les joints de grains de Ni₂Si. En effet, Finstad et al. (49) ont observé que le Pt diffuse majoritairement dans les joints de grains de Ni₂Si.

ii. *Accumulation du Pt à l'interface Ni₂Si/NiSi.*

Lors de la croissance simultanée de Ni₂Si et NiSi, le platine diffuse à travers Ni₂Si et il s'accumule à l'interface Ni₂Si/NiSi, sans être incorporé dans la phase NiSi. Cette accumulation est relativement étrange car le Pt est très soluble dans NiSi. L'accumulation du platine à l'interface Ni₂Si/NiSi peut être due : à la formation d'un siliciure de Pt, à une ségrégation interfaciale ou à un effet de chasse-neige.

Lors des études de SAT, nous n'avons pas observé la présence de siliciure de Pt (PtSi ou Pt₂Si), sachant que la concentration en Pt à cette interface reste faible (seulement 3%). La Figure 14.a indique que la zone enrichie en platine a une épaisseur de 1,3 nm. A cause de la convolution spatiale entre la boîte d'échantillonnage et l'interface, cette épaisseur est surestimée sur le profil de concentration (Figure 14.b). C'est la faible largeur de l'enrichissement (3 nm), qui peut suggérer que l'accumulation du Pt à l'interface Ni₂Si/NiSi

est une ségrégation interfaciale. L'origine de cette ségrégation, peut être cinétique (le Pt est capturé par le mouvement de l'interface Ni₂Si/NiSi ou par un effet Kirkendall inverse) ou d'équilibre (l'enrichissement du Pt diminue l'énergie d'interface).

L'effet de chasse-neige pourrait être une autre explication de cette accumulation. Il semble que le Pt diffuse en même temps que le Ni à travers la couche de Ni₂Si, puis les atomes de Pt sont stoppés à l'interface Ni₂Si/NiSi, la diffusion dans la phase NiSi étant très faible à 290°C. Malheureusement, les éléments que nous possédons ne nous permettent pas de privilégier l'une de ces hypothèses envisagées.

A 350°C après 48 min de recuit (la Figure 34.c), le Ni(5%Pt) est complètement consommé et le NiSi croît au dépend de Ni₂Si. La majorité du Pt se distribue au milieu de la couche NiSi, mais nous observons notamment une faible quantité de Pt à la surface de l'échantillon.

iii. Accumulation du Pt à la surface

L'explication la plus plausible pour l'accumulation du Pt à la surface est la suivante. Lors d'un recuit à une température comprise entre 290°C et 350°C, le Pt qui se trouvait à l'interface Ni(5%Pt)/Ni₂Si à 290°C diffuse dans les grains et joints de grains de Ni₂Si et s'accumule à l'interface Ni₂Si/NiSi. Ce processus apparaît certainement pendant la croissance simultanée du Ni₂Si et NiSi au détriment de Ni(5%Pt). Quand les derniers couches de Ni(5%Pt) se consomment, une partie du Pt qui se trouvait dans ces couches de Ni(5%Pt) reste à la surface et l'autre partie accède à l'interface Ni₂Si/NiSi. D'autres auteurs, comme D. Mangelinck et al. (53), ont observé un tel comportement du Pt.

iv. Accumulation du Pt dans NiSi

L'accumulation du Pt au milieu de la phase NiSi sous la forme d'un pic est étrange. Cette accumulation peut être due soit à la présence d'un JG au milieu de la couche NiSi soit au faible coefficient de diffusion du Pt dans NiSi. Les études effectuées en SAT nous permettent de privilégier la deuxième hypothèse. Nous avons vu précédemment que le Pt est très soluble dans le monosiliciure de nickel. Afin de comprendre pourquoi le Pt se trouve au milieu de la couche NiSi, revenons au processus de croissance des couches Ni₂Si et NiSi. Sachant que le Ni est l'espèce la plus mobile dans NiSi (49), la croissance de NiSi se fait suivant deux processus élémentaires : 1) la consommation de Ni₂Si : $Ni_2Si \rightarrow NiSi + Ni$ (réaction 1) à l'interface Ni₂Si/NiSi et 2) la formation de NiSi : $Ni + Si \rightarrow NiSi$ (réaction 2) à l'interface NiSi/Si. En d'autres termes, la phase Ni₂Si est décomposée en NiSi et Ni (réaction

1), le nickel libéré diffuse dans la phase NiSi et réagit avec le silicium pour former NiSi à l'autre interface. Le platine qui se trouvait initialement à l'interface Ni₂Si/NiSi avant le début de la transformation de la phase Ni₂Si, reste probablement à sa position initiale au cours de la croissance de NiSi. Les calculs basés sur les équations de consommation et de dissolution ont montré que en effet le Pt c'est déplacé très peu (5 nm) avec l'interface Ni₂Si/NiSi lors de la dissolution du Ni₂Si. Donc, la vitesse de déplacement de l'interface Ni₂Si/NiSi est beaucoup plus élevée que le coefficient de diffusion du Pt dans NiSi, ce qui est en accord avec le faible coefficient de diffusion du Pt dans NiSi calculé antérieurement. Ainsi le Pt reste accumulé au milieu de la couche NiSi.

A 350°C après 3h30 min (la Figure 34.d), le platine s'accumule au milieu du film de NiSi et à l'interface NiSi/Si. A ce stade, la phase Ni₂Si est complètement consommée. L'accumulation du Pt au milieu de la phase NiSi à la même origine que celle décrite pour 350°C/48 minutes. Contrairement au cas de la Figure 34.c, ici le Pt s'accumule à l'interface NiSi/Si. Cette accumulation est l'évidence du phénomène de diffusion du Pt dans NiSi à partir de l'enrichissement situé au milieu de la couche NiSi et jusqu'à l'interface NiSi/Si. Comme la solubilité du Pt dans le Si (25) est faible, l'interface NiSi/Si agit comme une barrière pour le Pt. Ainsi, ce dernier s'accumule à cette interface.

V.2.5 Conclusions sur Ni(Pt)/Si

Grâce aux DRX, MET et SAT nous avons étudié la formation des phases entre un film de Ni contenant 5% de Pt et le substrat de Si ainsi que la redistribution du Pt à travers les phases formées durant le recuit thermique. Ainsi nous avons observé après recuit thermique à 290°C une formation simultanée de Ni₂Si et NiSi. A plus haute température (350°C), la phase NiSi se forme jusqu'à la consommation complète de Ni₂Si.

En ce qui concerne la redistribution du Pt, nous avons observé une accumulation du Pt aux interfaces Ni(5%Pt)/Ni₂Si et Ni₂Si/NiSi à 290°C de même qu'une accumulation dans NiSi et à l'interface NiSi/Si à 350°C. La ségrégation interfaciale, les limites de solubilité et la diffusion sont les principaux facteurs qui déterminent la redistribution du Pt au cours de la formation de Ni₂Si et NiSi. Nous avons estimé la limite de solubilité du Pt dans Ni₂Si qui est de l'ordre de 1% à 290°C, ce qui engendre un effet de chasse-neige du Pt dans le nickel non-consommé. Un faible coefficient de diffusion du Pt dans NiSi semble être le facteur responsable de l'accumulation du Pt à l'interface Ni₂Si/NiSi à 290°C. De la même manière, le

faible coefficient de diffusion du Pt dans Si est le facteur responsable de l'accumulation du Pt à l'interface NiSi/Si à 350°C.

De plus, nous avons estimé le coefficient de diffusion du Pt aux joints de grains de Ni₂Si de $1,1 \times 10^{-15}$ cm²/s à 290°C et le coefficient de diffusion du Pt aux joints de grains de NiSi de 6×10^{-15} cm²/s à 350°C.

Références

- 1 F.M. d'Heurle, P.Gas. (1986). *J. Mater. Res.* 1, 205–221.
- 2 F.M. d'Heurle (1988). *J. Mater. Res.* 3, 167.
- 3 O. Cojocaru-Mirédin, C. Perrin-Pellegrino, D. Mangelinck et D. Blavette, (2009). *Microelectronic Engineering* In Press, Accepted Manuscript.
- 4 T. Bigault, F. Bocquet, S. Labat, O. Thomas et H. Renevier (2001). *Phys Rev B* 64, 125414.
- 5 P. J. Grunthaner, F.J. Grunthaner, D. M. Scott, M-A Nicolet et J.W. Mayer (1981). *J. Vac. Sci. Technol.* 19 (3), 641.
- 6 F. Vurpillot, M. Gruber, S. Duguay, E. Cadel et B. Deconihout (2009). *AIP Conf. Proc.* 1173, 175-180.
- 7 Y. Jiang, A. Agarwal, G. Ru, G. Cai et B. Li (2005). *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 237, 160-166.
- 8 M. Heintze, A. Catana, P.E. Schmid, F. Levy, P. Stadelmann et P. Weiss, (1990). *Journal of Physics D: Applied Physics* 23, 1076-1081.
- 9 T. B. Massalski (1996). *Binary alloy phase diagrams* , 2nd edition.
- 10 ASM International (1995). *"Handbook of ternary alloy phase diagrams"*.
- 11 S. Kudo, Y. Hirose, T. Futase, Y. Ogawa, T. Yamaguchi, K. Kihara, K. Kashihara, N. Murata, T. Katayama, K. Asayama et E. Murakami (2005). *IEEE-47th Annual International Reliability Physics Symposium* , 311-316, Montreal.
- 12 M. A. Arafin, M. Medraj, D.P. Turner et P. Bocher (2007). *Advanced Materials Research* 15-17, 882-887.
- 13 A. I. Taub et C. L. Briant (1989). *Metallurgical and Materials Transactions A* 20 (10), 2025-2032.
- 14 P. Pichler (2002). *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 717, 103.
- 15 T. Philippe, O. Cojocaru-Mirédin, S. Duguay et D. Blavette (2009). *"Cluster identification in 3D atomic-map: An extension of the INN method"* , accepted in *Journal of Microscopy*.
- 16 D. Vaumousse, A. Cerezo et P. Warren (2003). *Ultramicroscopy* 95, 215.
- 17 A. Heinrich, T. Al Kassab et R. Kirchheim (2003). *Mater. Sci. Eng* A353, 92.
- 18 C. Zaring, H. Jiang, B.G. Svensson et M. Ostling (1991). *Applied Surface Science* 53, 147-152.

- 19 J. Adey (2005). *Phys Rev B* 71, 165211.
- 20 C. Zaring, P. Gas, B. Svensson, M. Östling et H. Whitlow (1990). *Thin Solid Films* 193-194, 244-247.
- 21 D.L. Beke (1988). "*Diffusion in semiconductors and non-metallic solids, A: Diffusion in semiconductors*" III-33 , ed. Springer, Berlin.
- 22 D. Mangelinck, J.Y. Dai, J. Pan et S.K. Lahiri (1999). *Appl. Phys.Lett.* 75, 1736.
- 23 K. Hoummada, D. Mangelinck, E. Cadel, C. Perrin-Pellegrino, D. Blavette et B. Deconihout (2007). *Microelectronic Engineering* 84, 2517-2522.
- 24 K. Houmada (2007). *Thèse de doctorat "Etude de la redistribution des dopants et des éléments d'alliages lors de la formation des siliciures"* , Université Paul Cezanne, Marseille.
- 25 O. Cojocaru-Mirédin, D. Mangelinck, K. Hoummada, E. Cadel, D. Blavette, B. Deconihout. et C. Perrin-Pellegrino (2007). *Scripta Materialia* 57, 373-376.
- 26 H. Zimmermann et H. Ryssel (1992). *Appl. Phys. A* 55, 121.
- 27 A.A. Istratov, P. Zhang, R.J. McDonald, A.R. Smith, M. Seacrist, J. Moreland, J. Shen, R. Wahlich et E.R. Weber (2005). *J. Appl. Phys.* 97, 023505.
- 28 O. Cojocaru-Mirédin, E. Cadel, D. Blavette, D. Mangelinck, K. Hoummada, C. Genevois et B. Deconihout (2009). *Ultramicroscopy* 109, 797-801.
- 29 L.A. Clevenger et C. V. Thompson (1990). *J. Appl. Phys.* 67, 1325.
- 30 U. Gösele et K. N. Tu (1989). *J. Appl. Phys.* 66, 2621.
- 31 R. Stull et G. C. Sinke (1956). *Thermodynamic Properties of the Elements* , American Chemical Society, Washington.
- 32 L. Letellier, M. Guttmann et D. Blavette, (1994). *Philosophical Magazine Letters* 70(4), 189-194.
- 33 D.R. Kingham (1982). *Surface Science* 116, 273-301.
- 34 F. Nemouchi (2005). *Thèse de doctorat "Réactivité de films nanométriques de nickel sur substrats silicium-germanium"* , Université des sciences d'Aix-Marseille III.
- 35 Cédrik Coia (2008). "*Metastable compound formation during thin-film solidstate*", Université de Montréal.
- 36 E. Ma, W.J. Meng, W.L. Johnson, M. Nicolet et M. Nathan, (1988). *Appl Phys Lett* 53, 2033-2035.
- 37 D. Mangelinck, P. Gas, A. Grob, B. Pichaud et O. Thomas (1996). *J Appl Phys* 79, 4078-4086.
- 38 L. Zhang et D.G. Iyey. (1991). *J. Mater. Res.* 6, 1518.

- 39 F. Nava, S. Valeri, G. Majni, A. Cembali, G. Pignatell et G. Queirolo (1981). *J. of Appl Phys* 52, 6641-6646.
- 40 G. Ottaviani et J.W. Mayer, in: *M.J. Howes, D.V. Morgan (Eds.), Reliability and Degradation Semiconductor Devices and Circuit.*
- 41 C.D. Lien et M.-A. Nicolet (1984). *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 25, p. 131.
- 42 P. Nash et M.F. Singleton (1989). *Alloy Phase Diagrams* 10 (3).
- 43 Million Borivoj et Kucera Jaroslav (1973). *Kovove Materialy* 11 (4), pp. 300-306.
- 44 R. E. Hoffman, F. W. Pikus et R. A. Ward (1956). *Trans. Met. Soc. AIME* 206, 483.
- 45 P. Gas (1989). *Applied Surface Science* 38, 178-184.
- 46 J.C.M. Hwang et R.W. Balluffi (1979). *J Appl Phys* 50, 1339-1348.
- 47 P. Adusumilli, L.J. Lauhon, D.N. Seidman, C.E. Murray, O. Avayu et Y. Rosenwaks, (2009). *Appl Phys Lett* 94, 113103-113103.
- 48 R. T. Whipple (1954). *Philos. Mag.* 45, 1225.
- 49 T. G. Finstad (1981). *Physica Status Solidi (a)* 63, 223-228.
- 50 M. Wittmer, C. Ting, I. Ohdomari et K.N. Tu (1982). *J Appl Phys* 53, 6781-6787.
- 51 F. Corni, B. Grignaffini Gregorio, G. Ottaviani, G. Queirolo et J. Follegot (1993). *Applied Surface Science* 73, 197-202.
- 52 P.S. Lee, K.L. Pey, D. Mangelinck, J. Ding et L. Chan, (2003). *Solid State Communications* 128, 325-328.
- 53 D. Mangelinck, J.Y. Dai, S.K. Lahiri, C.S. Ho et T. Osipowicz (1999). *Mater. Res. Soc.* 564, pp. 163.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette thèse a contribué à une meilleure compréhension, d'une part des problématiques associées à la réalisation des jonctions ultraminces : la précipitation du bore implanté à forte dose et d'autre part à celle des contacts des transistors : la redistribution des éléments d'alliages (ici le platine) et des dopants (ici le bore) dans les siliciures de Ni.

Des études précédentes menées par F. Cristiano (LAAS, Toulouse) ont montré qu'après implantation thermique et recuit, des défauts enrichis en bore se formaient dans le silicium dopé, mais on ne savait pas en quelle quantité. Ainsi, des études plus complètes déterminant la composition, la taille, la densité étaient nécessaires. A part ces défauts, du fait que le silicium est fortement sursaturé, un phénomène de précipitation du bore était attendu. C'est dans ce contexte que s'inscrit notre étude. Seule la SAT paraissait capable d'identifier les germes et précipités (germes qui ont grossi) riches en bore dans la matrice de silicium.

Après un long recuit (5h) à haute température (900°C), nous avons observé que les amas de bore identifiés en SAT évoluent vers la phase d'équilibre SiB_3 . Avec le METHR, nous avons mis en évidence la présence des défauts {113} et de boucles de dislocation, créées par implantation thermique et recuit thermique. Nous pensons que les BIC's sont aussi présents, mais ils sont probablement trop petits pour être identifiés en MET. Bien évidemment, une distinction rigoureuse entre les BIC's et les germes est quasiment impossible à faire. Néanmoins, nous considérons dans ce travail, que la taille est le seul critère de distinction entre les BIC's et les germes : les BIC's contiennent seulement quelques atomes et les germes contiennent une centaine d'atomes. La SAT donne la concentration en bore dans les précipités observés, toutefois nous n'avons pas l'information sur la nature du site (substitutionnel ou interstitiel) de chaque atome (bore ou silicium). En conséquence, il est impossible de faire la correspondance entre les amas/précipités vus en sonde et les défauts, {113} ou les boucles de dislocation, vus en MET.

Nous avons observé que la concentration en bore dans ces amas/précipités n'est pas constante, mais elle augmente avec la température de recuit. Un tel comportement est inattendu. Il est contraire à ce que la théorie classique de la germination prévoit (les germes possèdent, dès le départ, la concentration d'équilibre en soluté de la phase prévue par le diagramme de phase). Ce phénomène peut être attribué à l'existence de zones de pré-précipitation, comme dans le cas du système Al-Cu, car il est probablement difficile de former dès le départ des germes SiB_3 , sachant que la structure de cette phase est complexe (rhomboédrique contenant plusieurs icosaèdres) et très différente de celle du silicium.

Nous avons observé que la densité d'amas diminue quand la température de recuit augmente et que son évolution en profondeur (z) suit généralement la tendance générale de la courbe d'implantation $C(z)$ caractéristique pour chaque recuit thermique. Nous avons montré que ceci est en accord avec la théorie de la germination bien que nous ayons négligé les effets élastiques. La tendance générale de la densité d'amas peut être considérée comme un résultat de l'évolution de la sursaturation (qui représente la force motrice pour la germination) en fonction de z .

Dans le silicium polycristallin, des amas comparables à ceux détectés dans le silicium monocristallin ont été observés.

Nous avons ensuite étudié la réaction à l'état solide entre un film de nickel et le substrat de silicium monocristallin orienté (001). Le premier système étudié est constitué d'une couche fine de Ni (30 nm) sur un substrat de silicium fortement dopé B (Ni/Si(B)). Tout d'abord, nous avons déterminé l'état initial de nos échantillons après dépôt. Les résultats montrent qu'une couche homogène constituée d'un mélange de Ni et Si, de composition comprise entre les compositions des phases attendues Ni_2Si et NiSi , est formée à l'interface Ni/Si(B). Cette couche semble amorphe selon les études METHR. Dans cette couche, la concentration en Ni et Si n'est pas constante, mais des gradients de concentration en Ni et Si ont été observés. Ce gradient de concentration peut être l'évidence du phénomène d'inter-diffusion en cours de dépôt ou d'un phénomène de ségrégation dynamique du silicium en surface. Si la première hypothèse est privilégiée, comment est-ce possible qu'après dépôt, sans revenu, il puisse y avoir une inter-diffusion ? Il est difficile à imaginer qu'à température ambiante une inter-diffusion puisse avoir lieu, sauf si un mélange balistique causé par le dépôt énergétique de Ni entraîne un flux des défauts (lacunes et interstitiels). La présence de ce flux

de défauts permettra ainsi une inter-diffusion de Ni et Si, même à température ambiante. Un autre effet possible, qui entraîne notamment l'interdiffusion entre le film de Ni et le substrat de Si, est l'élévation de la température durant dépôt (entre 70°C et 100°C).

Après un recuit à 290°C, la SAT montre la présence des phases Ni₂Si, NiSi et NiSi₂. La présence de la phase NiSi₂ à une aussi basse température est certainement due à l'oxyde de silicium (SiO₂) situé à l'interface Ni/Ni₂Si. Cet oxyde peut agir comme une barrière de diffusion pour le Ni, diminuant ainsi la vitesse de diffusion du Ni. De cette manière, le coefficient de diffusion du Ni peut alors devenir proche de celui du Si, ce qui entraînera des vitesses de croissance comparables pour toutes les phases.

Le bore se redistribue à l'interface Ni/Ni₂Si et dans les phases NiSi, NiSi₂ et Si. Dans la phase Ni₂Si, il est faiblement présent. Sachant que le bore se trouvait majoritairement dans le Si à température ambiante, comment il eût pu ségréger à l'interface Ni/Ni₂Si après recuit thermique ? Une première explication sera que le bore a diffusé à travers les JG de Ni₂Si, sachant que cette phase est polycristalline. D'autres solutions possibles peuvent être envisagées, comme par exemple l'effet Kirkendall. Cet effet a été expliqué dans la littérature de la manière suivante. Sachant que le Ni est l'espèce majoritaire qui diffuse dans le système Ni-Si, un flux lacunaire qui va du Si vers le Ni ou les siliciures de Ni s'installe. Ces lacunes peuvent s'accumuler pour former des cavités. Ces dernières piègent le bore et le ramènent ainsi vers l'interface Ni/Ni₂Si.

Un autre aspect intéressant et très original est qu'à cette température le bore commence à précipiter dans les phases NiSi et NiSi₂.

Un recuit à plus haute température (450°C) conduit à la formation de la phase unique NiSi. Cela signifie qu'à cette température les autres phases (Ni₂Si et NiSi₂) se dissolvent pour former le NiSi. En effet, la phase NiSi₂ n'est plus présente car la diffusion réactive du nickel prime sur l'effet de barrière que produit l'oxyde à l'interface Ni/Ni₂Si. Ce résultat confirme que la phase NiSi₂ a du mal à germer à basse température. Nous avons étudié notamment la redistribution du bore après le recuit thermique rapide (RTP) à 450°C. La SAT montre que le bore s'accumule majoritairement à l'interface NiSi/Si, mais aussi dans NiSi près de la surface de l'échantillon en plus faible quantité. L'accumulation du B à l'interface NiSi/Si est probablement due à un effet de chasse-neige. Cet effet a été expliqué par un rejet du bore lors de la croissance de NiSi, rejet qui est lié soit à la différence de solubilité soit à la différence de coefficients de diffusion de B dans NiSi et Si. Nous privilégions la deuxième hypothèse, c'est-à-dire l'effet de chasse-neige est produit par la différence de mobilité du bore dans NiSi et Si.

A cette température, nous avons observé également la précipitation d'amas de bore dans le monosiliciure de nickel. Sans doute, cela s'explique par une concentration élevée du bore dans NiSi, au-delà de sa solubilité limite. Plusieurs questions demeurent : Vers quelle phase évoluent ces germes à l'équilibre ? Vers une phase ternaire ou binaire ?

Le deuxième système étudié (Ni(Pt)/Si) est constitué d'une couche de Ni contenant 5% de Pt déposé sur un substrat de silicium orienté (001). Il a été analysé grâce aux DRX, MET et SAT. Ainsi nous avons observé, après recuit thermique à 290°C, une formation simultanée de Ni₂Si et NiSi. Ceci est certainement dû au ralentissement de la cinétique de formation de Ni₂Si par l'accumulation du Pt à l'interface Ni(5%Pt)/Ni₂Si. A plus haute température (350°C), la phase NiSi se forme jusqu'à la consommation complète de Ni₂Si.

En ce qui concerne la redistribution du Pt, nous avons observé une accumulation du Pt aux interfaces Ni(5%Pt)/Ni₂Si et Ni₂Si/NiSi à 290°C de même qu'une accumulation dans NiSi et à l'interface NiSi/Si à 350°C. L'accumulation du Pt à l'interface Ni(5%Pt)/Ni₂Si est principalement expliquée par un effet de chasse-neige. C'est-à-dire, à cause de la faible solubilité du Pt dans Ni₂Si, le Pt est rejeté dans la phase mère durant la croissance de Ni₂Si. La ségrégation interfaciale, les limites de solubilité et la diffusion sont les principaux facteurs qui déterminent la redistribution du Pt au cours de la formation de Ni₂Si et NiSi. Nous avons estimé la limite de solubilité du Pt dans Ni₂Si qui est de l'ordre de 1% à 290°C, ce qui engendre un effet de chasse-neige du Pt dans le nickel non-consommé. Un faible coefficient de diffusion du Pt dans NiSi semble être le facteur responsable de l'accumulation du Pt à l'interface Ni₂Si/NiSi à 290°C. De la même manière, le faible coefficient de diffusion du Pt dans Si est le facteur responsable de l'accumulation du Pt à l'interface NiSi/Si à 350°C.

Un autre aspect intéressant que nous avons abordé dans le cadre de cette thèse est : Par quel mécanisme le platine diffuse dans les siliciures de Ni ? Diffuse-t-il majoritairement dans les grains et/ou dans les JG ? Pour un recuit à 350°C, nous avons constaté, à l'aide de la SAT, une accumulation du Pt dans les JG de la phase NiSi. Les études MET ont confirmé la structure polycristalline de la phase NiSi, avec des grains de forme plutôt colonnaires. Nous avons observé de plus que la concentration en Pt dans les JG est bien supérieure à celle dans les grains, ce qui nous a permis de conclure que la diffusion du Pt se fait principalement dans les JG du NiSi. Le même scénario peut être envisagé pour la phase Ni₂Si.

Contrairement au cas du bore, le platine ne précipite pas pour former des amas dans NiSi. Ceci peut s'expliquer par une forte solubilité du Pt dans NiSi à des températures voisines de 350°C.

Ce travail ouvre de nombreuses perspectives et questions. Une première question non étudiée complètement concerne la concentration en bore dans les amas qui varie au cours du recuit thermique. Est-ce que nous pouvons parler réellement des phases métastables, comme dans le cas du système Al-Cu ? Ensuite, nous avons observé un phénomène relativement étrange. Pour 1h de recuit à 900°C, les amas de bore se trouvent à 30 nm de la surface (pic d'implantation) tandis que pour 5h de recuit, le précipité SiB_3 détecté en SAT se situe en surface. Pourquoi la phase SiB_3 se forme en surface et non pas au niveau du pic d'implantation, là où la densité d'amas était maximale auparavant ?

Une autre perspective est de comprendre l'évolution des amas de bore à plus hautes températures, dans les siliciures de Ni. Vers quelle phase évoluent ces amas ? Est-ce que nous observerions les mêmes phénomènes (précipitation, distribution) pour d'autres dopants, comme par exemple l'As, P, etc... ?

ANNEXE 1: Modèle « First Nearest Neighbour » (1NN)

Le modèle 1NN (acronyme de First Nearest Neighbour) a été développé par Philippe et al.¹. Ce modèle peut être appliqué au système biphasé (amas riches en bore (phase β) dans la matrice de silicium (phase α)). Les auteurs ont expliqué cette méthode de la manière suivante. Considérons deux phases α et β . Les compositions du bore dans les deux phases sont X_α et X_β , sachant que X_0 est la composition moyenne du bore déterminée à partir des données de sonde atomique. Ainsi, la densité de probabilité $P(r)$ de trouver une paire B-B distant de r peut s'écrire comme une somme de deux contributions intrinsèques aux phases α et β :

$$P(r) = (1 - f)P_\alpha(r) + fP_\beta(r) \quad \text{A1.1}$$

Où f est la fraction de paires B-B dans les amas et $P_\alpha(r)$ et $P_\beta(r)$ sont les contributions intrinsèques aux phases α et β qui s'écrivent de la manière suivante :

$$P_i(r) = 4\pi r^2 QX_i \exp\left(-\frac{4}{3}\pi Q C_i r^3\right) \quad i = \alpha, \beta \quad \text{A1.2}$$

Où $Q=54\%$ est le rendement de détection, c'est-à-dire seulement 54% des atomes présents dans le volume analysé en sonde atomique sont détectés. L'expression A1.2 traduit le fait que la distribution des distances est très proche d'une distribution Poisson.

La distribution $P(r)$ a un maximum qui peut facilement être déterminé à partir de la dérivé $dP/dr=0$. Ainsi, la distance la plus probable (r_i) pour chaque phase est donnée par la formule suivante :

$$r_i = \sqrt[3]{\frac{1}{2\pi QX_i}} \quad i = \alpha, \beta \quad \text{A1.4}$$

La fraction des paires B-B est définie à l'aide de la fraction molaire de la phase β (f_m), donnée par la règle du levier :

¹Philippe, T., De Geuser, F., Duguay, S., Lefebvre, W., Cojocar-Mirédin, O., Da Costa, G. & Blavette, D. (2009). *Ultramicroscopy* **109**, 1304-1309.

$$f = \frac{X_\beta}{X_0} f_m \text{ et } f_m = \frac{X_0 - X_\alpha}{X_\beta - X_\alpha} \quad \text{A1.3}$$

Où $X_\alpha \ll X_0 \ll X_\beta$ et f tend vers 1.

Récemment, ce modèle a été amélioré en tenant compte cette fois-ci de la contribution de l'interface amas/matrice. Philippe et al.² ont modélisé l'interface cœur des amas/matrice par une phase de concentration moyenne $X_I = (X_\alpha + X_\beta)/2$. Ainsi, la densité de probabilité $P(r)$ peut s'écrire comme une somme de trois contributions intrinsèques aux phases α , β et interface amas/matrice (I):

$$P(r) = (1-f)P_\alpha(r) + f(kP_I(r) + (1-k)P_\beta(r)) \quad \text{A1.5}$$

Où k est le ratio des paires B-B appartenant à l'interface sur le nombre total de paires B-B dans les amas (cœur et interface) : $k = N_{B-B}^I / (N_{B-B}^I + N_{B-B}^\beta)$. $P_\alpha(r)$, $P_\beta(r)$, f_m et f restent les mêmes.

Ce modèle a été appliqué dans le cadre de cette thèse aux analyses de sonde atomique réalisées pour le système Si(B) recuit à 600°C, 800°C et 900°C ainsi que pour le système Ni-Si(B) recuit à 290°C et 450°C. Par exemple, dans la Figure 1 nous avons représenté l'échantillon m-Si(B)_600°C1h analysé à l'aide de la LaWaTAP. Dans la tranche de 10 nm épaisseur sélectionnée du volume analysé nous observons la présence de petits amas de bore.

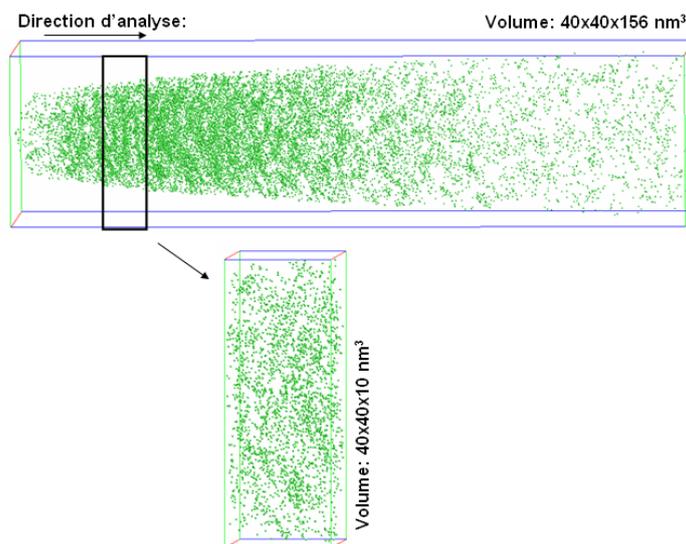


Figure 1 : La distribution des atomes de bore dans l'échantillon Si{100}_B_600°C1h. Des petits amas de bore sont mis en évidence dans la tranche de 10 nm épaisseur. La distribution INN correspondante à cette tranche est donnée dans la Figure 2.

² T. Philippe, O. Cojocaru-Mirédin, S. Duguay, D. Blavette (2009). *submitted to Journal of Microscopy*.

La comparaison entre la distribution obtenue par l'expérience et celle obtenue par la méthode 1NN est faite dans la Figure 2.

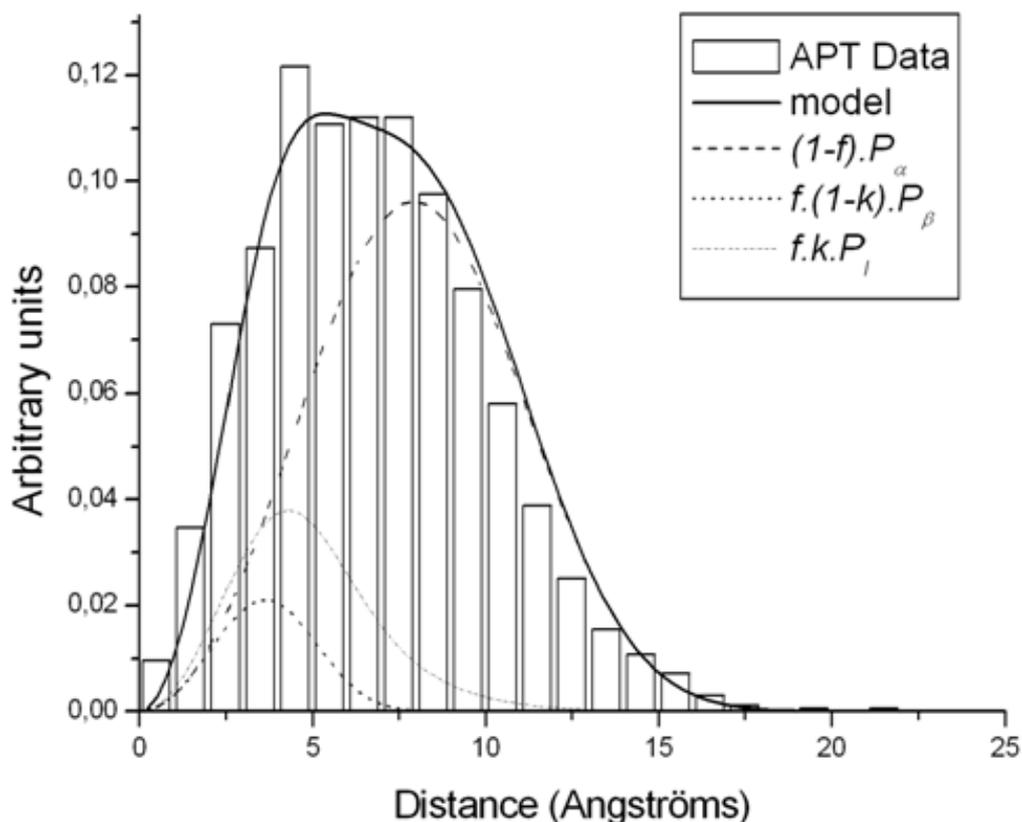


Figure 2 : La distribution 1NN des paires B-B dans la tranche représentée dans la Figure 1. La comparaison de cette distribution avec celle obtenue à partir du modèle 1NN. Les lignes pointillées donnent les distributions caractéristiques pour chaque phase.

Le Tableau 1 donne les paramètres de fit (la composition des phases, f , k) obtenus pour la méthode 1NN qui tient compte de l'interface cœur/matrice. Ainsi nous trouvons une concentration dans le cœur des amas d'environ 8,9% ce qui est très proche de celle donnée par la cartographie 3D de concentration de bore dans Cojocar-Mirédin et al.³.

Model	X_0 (at%)	X_α (at%)	X_β (at%)	r_α (nm)	r_β (nm)	f (%)	k (%)
1NN	1,7±0,03	1,3±0,03	8,9±0,5	7,68	4,04	27,5	75

Tableau 1 : Les paramètres de fit obtenus à l'aide de la méthode 1NN.

³ Cojocar-Mirédin, O., Cadel, E., Vurpillot, F., Manginck, D. & Blavette, D. (2009). *Scripta Materialia* **60**, 285-288.

De plus, 75% (k) des paires B-B se trouvent dans la coquille de l'amas, c'est-à-dire à l'interface cœur de l'amas/matrice.

Pour calculer l'erreur 2σ sur le calcul de la composition nous avons utilisé la relation suivante :

$$\sigma = \sqrt{\frac{X_{\alpha,\beta}(1 - X_{\alpha,\beta})}{N_t^{\alpha,\beta}}} \quad \text{A1.6}$$

où $N_t^{\alpha,\beta}$ est le nombre total d'atomes dans la phase α (quand on calcule l'écart type pour X_α) et respectivement le nombre total d'atomes dans la phase β (quand on calcule l'écart type pour X_β).

Résumé

Ce travail de thèse est constitué de deux grandes parties. Dans la première partie, nous avons étudié la redistribution du bore dans le silicium (001), à l'ambiante et après recuit thermique, à l'aide de la sonde atomique tomographique (SAT), la microscopie électronique en transmission (MET) et la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS). Pour cette étude, le silicium a été fortement implanté en bore. La concentration en B dans le Si peut alors dépasser la limite de solubilité. On est donc dans le cas d'un système sursaturé. Dans ce cas, nous avons observé qu'à la formation de défauts (BIC's, défauts {113} etc...) s'ajoute la germination d'amas riches en B ou même la précipitation d'une nouvelle phase après recuit thermique. Dans la deuxième partie, nous avons étudié la redistribution du B et du Pt dans le NiSi, utilisé lors de la miniaturisation des transistors MOS, afin de réduire la résistance de contact. A part l'accumulation du bore à l'interface NiSi/Si et à la surface de NiSi, nous avons observé, la précipitation du bore dans le monosiliciure de nickel, pour un recuit à 450°C. En revanche, pour le platine nous n'observons plus un phénomène de précipitation. Il a plutôt tendance de ségréger aux interfaces à 290°C (observation du phénomène de "chasse-neige"), tandis qu'au delà de 350°C, le Pt s'accumule majoritairement dans la phase NiSi.

Resume

This work is composed by two parts. In the first part, we have studied the boron redistribution in silicon (001), at room temperature and after annealing, thanks to atom probe tomography (APT), transmission electron microscopy (TEM) and secondary ion mass spectrometry (SIMS). For this study, the silicon was strongly doped with boron. Thus, the concentration of B in Si can exceed the solubility limit. It is therefore in the case of a supersaturated system. In this case, aside the formation of defects (BIC's, {113} defects etc...), we have observed the germination of boron rich clusters and even the formation of a new phase, after thermal annealing. In the second part of this thesis, we studied the boron and platinum redistribution in NiSi, used in the miniaturization of MOS transistors in order to reduce the contact resistance. Aside the boron segregation at NiSi/Si interface and close to NiSi surface, we have observed the boron precipitation in NiSi at 450°C. On the other hand, in the platinum case we didn't observe precipitation phenomena. In fact, the platinum segregates rather at the interfaces at 290°C, whereas at 350°C most of platinum accumulates in NiSi phase.