



Ecole Nationale Supérieure des  
Mines et de la Métallurgie  
Amar Laskri - Annaba



Aix Marseille Université  
Ecole Doctorale 352

## THESE en Cotutelle

Présentée par

**Selma RABHI**

Pour obtenir le Grade de

**DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES ET DE LA METALLURGIE**

**AMAR LASKRI – ANNABA-**

Spécialité : Science et Génie des Matériaux

&

**DOCTEUR D'AIX MARSEILLE UNIVERSITE**

Discipline : Physique et Sciences de la Matière

Spécialité : Matière Condensée et Nanosciences

Intitulé :

## **Réaction à l'état solide entre un film de Ni et un substrat de type III-V**

Thèse présentée et soutenue le **12 Juin 2019** devant le jury composé de :

---

Mr. RETIMA Mohamed	Prof. ENSMM Annaba, Algérie	President
Mr. MEKKI Djamel Eddine	Prof. UNIV. Badji Mokhtar. Annaba, Algérie	Rapporteur
Mme. MLIKI THABET Najeh	Prof. UNIV. El Manar. Tunis, Tunisie	Rapporteur
Mr. CHARAI Ahmed	Prof. Aix Marseille Université. France	Examineur
Mme. CHETIBI Loubna	MCA. ENP. Constantine, Algérie	Examineur
Mr. BENOUDIA Mohamed Cherif	MCA. ENSMM Annaba, Algérie	Directeur de thèse
Mr. HOUMMADA Khalid	MC HDR. Aix Marseille Université. France	Directeur de thèse
Mme PERRIN-PELLEGRINO Carine	MC. Aix Marseille Université. France	Encadrante



# Remerciements

Ce travail a été réalisé en cotutelle au sein de l'équipe Réactivité et Diffusion aux Interfaces (RDI/ IM2NP) sur le site de l'Université d'Aix à Marseille et au laboratoire des Mines, Matériaux et Métallurgie (L3M) sur le site de l'Ecole National Supérieure des Mines et Métallurgie - Annaba, sous la direction de M. Khalid HOUMMADA et M. Mohamed Chérif BENOUDIA et l'encadrement de Mme Carine PERRIN-PELLEGRINO.

Tout d'abord, je remercie M. Jean-Luc AUTRAN directeur de l'Institut des Matériaux Microélectronique et Nanosciences de Provence, Pr Hacène CHADLI (ex-directeur de l'ENSMM- Annaba) et Pr Hamza AMIRECHE directeur de l'ENSMM-Annaba de m'avoir accueilli dans leurs établissements, et sans oublier de remercier aussi Pr Mohamed RETIMA directeur du L3M (ENSMM-Annaba) de m'avoir intégré dans son laboratoire de recherche L3M (ENSMM- Annaba) avec une bonne humeur dès le début de mon arrivée à l'ENSMM et aussi d'avoir présider le jury. J'adresse mes sincères remerciements au Pr Djamel Eddine MEKKI, Professeur à l'Université de BEDJI Mokhtar Annaba, d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail. Sa réputation dans le monde de la Physique fait de lui un homme très sollicité et je lui suis reconnaissante d'avoir pu garder un peu de son temps précieux pour juger ce travail. Je remercie la Pr Najeh MLIKI THABET, Professeur de l'Université El-Maner Tunis- Tunisie, d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail. Je remercie aussi le Pr Ahmed CHARAÏ pour avoir accepté d'examiner ce travail. Ainsi je remercie Mme Loubna CHATAIBI pour ses encouragements pendant mes études à l'université des Frères MENTOURI 1 Constantine et pour avoir accepté d'examiner ce travail. Je remercie également M. Christian Lavoie, Ingénieur - Docteur à IBM (Etats-Unis), Professeur à l'Ecole Polytechnique de Montréal (Canada), pour l'élaboration des échantillons que nous avons utilisés pendant ma thèse, et ainsi pour les discussions que nous avons eues malgré ses occupations.

Il m'est extrêmement agréable de remercier M. Mohamed Cherif BENOUDIA, Maitre de conférences grade A de l'ENSMM- Annaba, qui a assuré la direction de cette thèse dans de bonnes conditions. Il m'a soutenu dans mes pires moments, je le remercie aussi pour sa patience et ses conseils. Sa disponibilité m'a permis de réaliser ce travail avec tout le soin et la rigueur nécessaires. J'ai eu le plaisir aussi d'être encadré par M. Khalid HOUMMADA, Maitre de conférences HDR d'Aix Marseille Université. Sa grande compétence scientifique dans ce domaine et son soutien constant m'ont permis de travailler dans des conditions

idéales. Je tiens à le remercier pour toute la confiance qu'il m'a accordée au cours de ces quatre ans. Je voudrais également remercier Mme Carine Perrin-Pellegrino, Maître de conférences d'Aix Marseille Université, pour avoir accepté d'encadrer cette thèse. Elle a partagé avec moi son bureau, ses compétences scientifiques et techniques ainsi que sa bonne humeur. Elle donne un relief singulier à la recherche, par son regard toujours positif et optimiste. Mes relations avec elle ont dépassé celle d'une étudiante avec son encadrante pour se transformer en amitié.

Je remercie également les membres de l'équipe RDI : M. Alain PORTAVOCE, directeur de l'équipe RDI, d'avoir accepté la réalisation des expériences dans son laboratoire sur nos échantillons ; M. Dominique MANGELINCK qui s'est toujours inquiété pour moi, Marion DESCOINS pour sa bonne humeur et son sourire et pour les discussions dans tous les domaines que l'on a eues régulièrement ; M. Maxime BERTOGLIO pour son aide pour les expériences de DRX avec sa bonne humeur (et son sourire), et même le Pr Christophe GIRARDEAUX qui était un membre du comité de suivi de ma thèse.

Je remercie aussi Elie ASSEF, Ting LUO, Hannes, Nicolas, Arthur et les deux Laura, Doctorantes de l'équipe RDI. C'était un grand plaisir de partager avec eux ces quatre ans. Je remercie également mes chers ami(e)s (frères/sœurs) Hamza, Ilyes et Noureddine (mon équipe préférée) les deux Hadjer (petite chouchou et la grande Zoltani), Zouhour, les deux Imène (la petite et mon amie de l'étranger) , Hela, Mouad, Ismail, Abir, Kaouther (la vie en rose), la douce Hizia, Meriem (ma chère voisine à Marseille), les deux Wefa (ma copine d'enfance et la belle bônoise), les deux Nasra (ma chère grande sœur et ma petite sœur bônoise), Rayhène (qui m'a accueillie toujours chez elle quand je rentrais à ANNABA), Manel, Nouefel, Youcef, Lydia, Sabrina, mes futures Docteur Oumaima, Saliha, Mouny, et ma cousine Kouther, pour son aide, les moments de joie qu'on a passé ensemble, sans eux je n'aurais jamais réussi dans cette thèse, j'ai eu vraiment du plaisir à les connaître. Je remercie les futurs doctorants Aymen, Idriss, Mouna, Alla, Yahia et Mounir qui sont les seuls responsables de la bonne ambiance du jour de ma soutenance de thèse et je tiens naturellement à les en remercier. Je remercie tous les gestionnaires des deux établissements pour l'aide administrative qu'ils m'ont apportée lors de ces quatre ans (et en particulier Hadia et Yves).

Un remerciement spécial à Amina LOUAHEM et Hichem BENZOUID : sans eux je n'aurais jamais eu la possibilité d'obtenir le concours de doctorat à l'ENSMM-ANNABA en 2015.



Enfin je remercie ma petite famille : mes chers parents et mon ami et mon frère Ouassim et mes petites sœurs Halid et Oumaima qui m'ont soutenus et supportés même à distance pendant toute cette thèse.



عيشوا بالأمل والحب أقبّلوا على الحياة بالحب وأنشروا الأمل.....

عابر دنيا



**Dans la vie, rien n'est à craindre, tout est à comprendre.**

Marie Curie



## Tableau des matières :

Introduction générale :	1
<b>Chapitre I: Bibliographie</b>	
<b>I.1 Intérêt des semi-conducteurs de type III-V dans la microélectronique :</b>	<b>4</b>
I.1.1 Principe et fonctionnement du transistor MOSFET :	6
I.1.2 Le rôle des semi-conducteurs III-V dans les transistors MOSFET :	7
I.1.3 Caractéristiques d'un contact ohmique	8
<b>I.2 Généralités sur la diffusion :</b>	<b>9</b>
I.2.1 Mécanismes de diffusion atomique dans le solide cristallin :	9
I.2.2 Les lois de Fick :	11
A. L'équation de Nernst-Einstein :	14
<b>I.3 Formation des phases :</b>	<b>15</b>
I.3.1 Processus de germination :	15
I.3.2 Croissance de la phase :	17
A. Croissance linéaire parabolique :	17
i. Croissance linéaire :	18
ii. Croissance parabolique :	19
B. Formation simultanée et séquentielle :	20
<b>I.4 Revue sur la réaction Ni/III-V :</b>	<b>21</b>
I.4.1 Choix du substrat :	21
I.4.2 Le système Ni/GaAs :	22
I.4.3 Le système Ni/InAs :	33
I.4.4 Le système Ni/In <sub>0,53</sub> Ga <sub>0,47</sub> As	35
<b>Chapitre II: Partie expérimentale</b>	
<b>II.1 Technique d'élaboration des échantillons :</b>	<b>39</b>
II.1.1 Nettoyage des substrats :	39
II.1.2 Dépôt par pulvérisation cathodique	40
<b>II.2 La diffraction et la réflectivité des rayons X :</b>	<b>41</b>
II.2.1 La diffraction des rayons X :	41
A. Géométrie Bragg-Brentano:	42
B. Géométrie à quatre cercles :	45
a) Construction des figures de pôles :	46
b) Simulation des figures de pôle avec CaRIne Crystallography :	47
c) Texture des composés intermétalliques :	47
C. La réflectivité des rayons X:	49
II.2.2 La microscopie électronique:	51
A. Principe de la microscopie électronique à balayage :	51

B.	Principe de la microscopie électronique en transmission :.....	54
a)	Préparation des lames minces :.....	54
<b>Chapitre III: Résultats et discussion :</b>		
<b>III.1</b>	<b>Etude du système Ni/GaAs :.....</b>	<b>57</b>
III.1.1	Les premiers stades de formation :.....	57
A.	Caractérisation du système Ni/GaAs avant recuit :.....	58
B.	Discussion :.....	63
III.1.2	La croissance des phases :.....	64
A.	Résultats de DRX pour 20 nm de Ni/GaAs :.....	65
a.	Caractérisation par DRX in-situ :.....	65
B.	Caractérisations ex-situ :.....	68
a)	Identification de la première phase :.....	68
b)	Texture de l'intermétallique :.....	74
c)	Déplacement des pics de DRX de la phase Ni <sub>3</sub> GaAs :.....	76
d)	Croissance de la phase :.....	79
e)	Décomposition de la première phase formée :.....	80
III.1.3	Effet de l'épaisseur sur la formation des phases :.....	84
A.	Séquence de formation des phases 'DRX in-situ' :.....	84
B.	Discussion :.....	89
a)	Caractérisation ex-situ : Décomposition de la première phase :.....	89
b)	Le mécanisme de croissance de Ni <sub>3</sub> GaAs :.....	90
c)	Le blocage cinétique :.....	93
d)	L'effet de l'épaisseur sur la température de l'apparition de la première phase :.....	94
III.1.4	Cinétique de formation de la première phase intermétallique dans le système Ni/GaAs :.....	95
A.	Résultats :.....	95
B.	Discussion :.....	104
a)	Comparaison des données cinétiques avec la littérature :.....	104
b)	Comportement de la phase au cours des isothermes :.....	106
c)	Transition entre faible et grandes épaisseurs :.....	108
<b>III.2</b>	<b>Etude de système Ni/InAs : Résultats et discussion .....</b>	<b>111</b>
III.2.1	Les premiers stades de formation du système Ni/InAs :.....	111
III.2.2	La croissance des phases :.....	115
A.	Caractérisations par DRX in-situ :.....	115
B.	Identification des phases formées :.....	117
a)	Identification de la première phase formée :.....	117
b)	Identification de la deuxième phase formée :.....	123



c)	Identification de la troisième phase formée :.....	126
d)	Discussion:.....	128
C.	Evolution de l'orientation au cours de recuit :.....	130
D.	Texture de la première phase :.....	132
III.2.3	La cinétique de formation de la première phase :.....	134
A.	Comparaison avec la littérature :.....	139
B.	Comparaison avec 100 nm Ni/GaAs :.....	140
	<b>Conclusion générale et perspectives : .....</b>	<b>154</b>
	<b>Bibliographies: .....</b>	<b>157</b>
	<b>Annexe des ratios volumiques : .....</b>	<b>163</b>
	<b>Annexe des figures de pôles : .....</b>	<b>168</b>



## **Introduction générale :**

Dans le but du développement de l'optoélectronique, du photovoltaïque et de la microélectronique, l'attention des chercheurs s'est tournée vers de nouveaux matériaux plus performants que le Silicium qui commence à atteindre ses limites. Parmi les matériaux susceptibles de remplacer le Silicium, on trouve les semi-conducteurs de type III-V; ces matériaux présentent des propriétés physiques intéressantes comme une bande interdite directe et une haute mobilité électronique.

Pour l'optoélectronique, l'application la plus connue dans ce domaine est la diode électroluminescente LED (Light Emitting Diode) blanche à base de GaN. Dans le photovoltaïque, les composés GaAs et InGaP, sont capables de produire de l'électricité à partir de la lumière solaire avec un rendement d'environ 30% sans amélioration et/ou ajout de dopants. Toutefois, ces semi-conducteurs III-V seront particulièrement étudiés du point de vue du contact entre les électrodes et les semi-conducteurs dans les cellules photovoltaïques multi-jonctions[1]. Récemment dans la micro-électronique, les chercheurs ont pu utiliser les semi-conducteurs III-V et en particulier le InGaAs avec des proportions bien définies, dans la technologie CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor), grâce à la possibilité d'épitaxier une couche d'InGaAs sur le Silicium. En effet, la fabrication de transistors à base de Si à l'échelle nanométrique a atteint ses limites physiques, des courants de fuites sont observés dans ces dispositifs de taille nanométrique. Et plus la densité d'intégration des transistors est élevée, plus on observe des phénomènes de surchauffe du processeur, nécessitant plus de refroidissement.

Pour dépasser ces limitations, l'une des solutions est de changer d'architecture en passant du transistor classique (planaire) à une architecture à canal enfoui FD-SOI (Fully Depleted Silicon On Insulator)[2]. La deuxième solution est le changement de matériau de canal qui est en Silicium, en le remplaçant par un matériau qui offre une plus haute mobilité de porteurs de charge, permettant de fournir moins d'énergie. La littérature montre que les performances des transistors MOSFET à base d'InGaAs sont meilleures que les performances des transistors à canal en Si à l'échelle nanométrique[3–6]. Toutefois beaucoup de difficultés dans les étapes de fabrication du transistor existent et restent à étudier et à résoudre pour pouvoir arriver à un procédé industrialisable.

Parmi les problèmes soulevés, on rencontre le nettoyage du canal et la réalisation des contacts au niveau de la source et du drain, et l'injection de courant dans le canal au niveau de ces zones[7]. La réalisation de contacts métal/InGaAs de faible résistivité est donc un challenge. Le Ni a été choisi pour la métallisation car il est utilisé dans la technologie actuelle. De plus il est connu dans la littérature[8] que les couches de Ni permettent d'obtenir des métallisations homogènes et uniformes (pas d'agglomération à l'interface Ni/semi-conducteur). Ce métal est aussi très réactif avec les semi-conducteurs, ce qui est un avantage majeur dans la fabrication des contacts ohmiques.

Le sujet de ma thèse consiste à étudier la réaction à l'état solide entre le Ni et un substrat de type III-V. Pour simplifier notre étude, nous avons décomposé le système quaternaire Ni/In<sub>0,53</sub>Ga<sub>0,47</sub>As le plus intéressant en deux systèmes ternaires : Ni/GaAs et Ni/InAs avec les mêmes orientations de type (100). Nous allons traiter dans cette thèse les deux systèmes ternaires avec la même démarche scientifique dans le but d'étudier la formation des intermétalliques formés par réaction à l'état solide entre le Ni et les substrats GaAs et InAs. Leur comportement lors des recuits sera suivi, pour comprendre les phénomènes mis en jeu au niveau de ces contacts. Etendue au système Ni/InGaAs, la compréhension des phénomènes mis en jeu a pour objectif d'arriver à maîtriser la fabrication et le développement de composants pour la microélectronique avec cette technologie (III-V) et principalement les transistors MOSFET à base In<sub>0,53</sub>Ga<sub>0,47</sub>As.

Ce mémoire de thèse est divisé en trois chapitres : Dans le premier chapitre, nous allons commencer par un rappel du contexte industriel qui a motivé notre étude. Ensuite, nous aborderons les phénomènes mis en jeu dans la formation des contacts permettant l'analyse et l'interprétation des résultats par la suite. A la fin de ce chapitre, nous allons également présenter un état de l'art sur les données bibliographiques des systèmes étudiés : Ni/GaAs, Ni/InAs et Ni/InGaAs, puis nous allons rappeler des généralités sur les réactions à l'état solide dans le cas des couches minces et des poudres ainsi que sur les diagrammes ternaires.

Dans le deuxième chapitre, nous allons présenter et décrire les techniques expérimentales qui ont été mises en oeuvre pour pouvoir étudier les intermétalliques formés par réaction à l'état solide. Dans cette thèse, nous nous sommes basés essentiellement sur la diffraction des rayons X *in-situ*. D'autres techniques complémentaires ont été utilisées sur certains échantillons selon le besoin.

Pour le dernier chapitre, nous présenterons les résultats obtenus sur les systèmes Ni/GaAs et Ni/InAs, nous les discuterons et chercherons à mettre en évidence les phénomènes physiques mis en jeu. Dans notre étude, nous allons insister sur l'identification des phases formées, leur séquence de formation, afin de déduire les paramètres qui contrôlent la cinétique de la croissance des phases.

Enfin, nous terminons cette thèse par une conclusion générale et les perspectives données par ces travaux.



# **Chapitre I :**

# **Bibliographie**





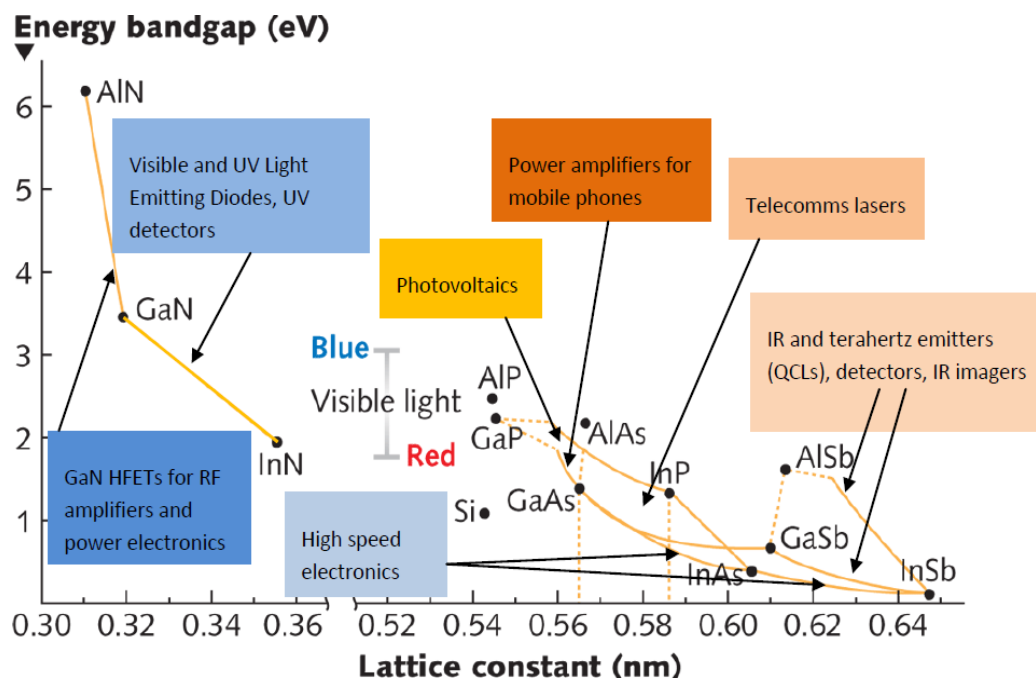
## **I.1 Intérêt des semi-conducteurs de type III-V dans la microélectronique :**

Le développement et les progrès effectués dans les technologies de la microélectronique reposent principalement sur les matériaux semi-conducteurs. A la tête de ces matériaux, se trouve l'élément principal le silicium, à la base de l'industrie microélectronique et même photovoltaïque. Or le Silicium est un semi-conducteur à bande interdite indirecte avec une faible mobilité électronique. La technologie du silicium est limitée, notamment pour l'optoélectronique ou pour répondre à la diminution des dimensions de la microélectronique. Des solutions plus efficaces sont recherchées.

Parmi les matériaux de substitution, une attention particulière a été portée ces dernières années aux semi-conducteurs de type III-V, composés d'éléments des colonnes III et V du tableau périodique. Parmi les semi-conducteurs III-V, on peut citer comme exemple GaAs, InP, InAs ou InGaAs, qui présentent des propriétés physiques intéressantes comme [7–9]:

- Une haute mobilité électronique
- Une bande interdite directe
- Un fort coefficient d'absorption
- Une bonne résistance mécanique
- Une conductivité thermique élevée

Grâce à leurs propriétés, ces matériaux jouent déjà un rôle majeur dans des applications en électronique comme l'hyperfréquence, l'optoélectronique, ou le photovoltaïque, où ils sont utilisés dans des domaines stratégiques comme le spatial et la défense [12]. La Figure 1 réalisée par le comité international des semi-conducteurs III-V [13] montre le gap des différents semi-conducteurs III-V en fonction des paramètres de maille et leurs domaines d'applications. Bien qu'il y ait beaucoup d'applications de ces semi-conducteurs III-V, on va en citer quelques exemples.



**Figure 1 : Représentation du gap d'énergie par rapport au paramètre de maille de quelques semi-conducteurs III-V et leurs applications [13].**

Tout d'abord, l'application la plus connue est dans le domaine de l'optoélectronique. Au cours du siècle dernier, Akasaki et al ont inventé les diodes électroluminescentes LED (Light Emitting Diode) blanches à base de semi-conducteurs III-V (GaN) [14]. Leurs travaux ont duré près de 25 ans (de 1989 à 2014) et leur ont valu le prix Nobel de Physique en 2014. Ces diodes ont une grande efficacité dans le domaine de l'éclairage en raison de leur flux lumineux élevé par rapport aux autres sources lumineuses (soit 300 lumens/watt consommé). Leur flux permet de consommer moins d'électricité, et leurs composants ont une longue durée de vie (jusqu'à 100 fois plus) en comparaison avec les sources fluorescentes.

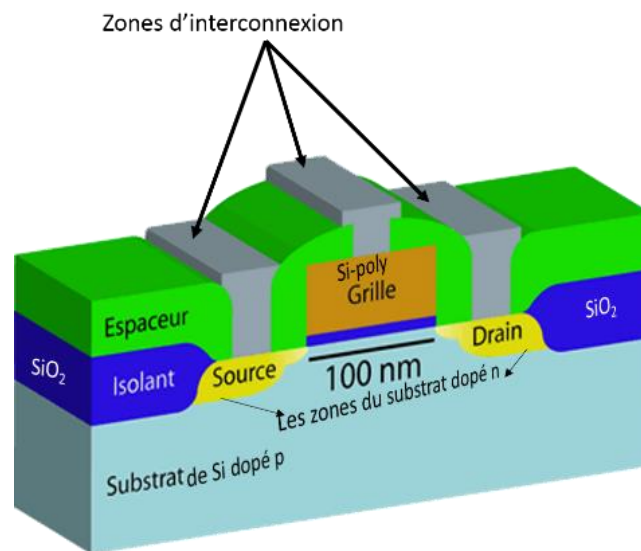
Une autre application intéressante de ces semi-conducteurs III-V concerne les cellules solaires à haut rendement. GaAs et InGaP en particulier, sont capables de produire de l'électricité à partir de la lumière solaire avec un rendement d'environ 30% sans amélioration et ajout des dopants [12–14]. Ces cellules sont ainsi utilisées dans les satellites spatiaux. Si l'on compare avec le silicium, les chercheurs ont réussi à augmenter le rendement de 4,5% (en 1954) au sein du laboratoire Bell [17] à 29,4% à ce jour (meilleur rendement théorique) [18].

Récemment, les semi-conducteurs III-V sont apparus dans la technologie CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor ou Oxyde métallique semi-conducteur complémentaire) grâce à leur capacité à s'épitaxier sur le Silicium [19].

Cette technologie avait été inventée en 1968, et a permis de diminuer la consommation énergétique des appareils et de baisser leur coût. Le transistor à effet de champ métal-oxyde-semi-conducteur (MOSFET) est le dispositif le plus connu dans la microélectronique. Dans les circuits logiques modernes, un transistor MOSFET est une juxtaposition de deux transistors MOS : MOSFET de canal type n appelé nMOS et MOSFET de canal type p appelé pMOS) [20].

### I.1.1 Principe et fonctionnement du transistor MOSFET :

Son fonctionnement en général est similaire à un interrupteur qui contrôle le passage ou le blocage du courant. Nous allons décrire une partie du transistor MOSFET : le transistor n-MOS, sa structure à base de silicium est présentée sur la Figure 2.



**Figure 2 : Représentation d'un transistor n-MOS**

Généralement, il est composé d'un substrat en silicium monocristallin faiblement dopé p, dans lequel se trouve deux zones fortement dopées n qui forment les deux jonctions Source et Drain. Entre les deux jonctions latérales se situe le canal dans lequel le passage du courant se fait. Au-dessus du canal se trouvent une couche d'oxyde de silicium SiO<sub>2</sub> en contact avec le substrat du silicium, puis une couche de silicium poly-cristallin fortement dopé, ce qui forme ce qu'on appelle la Grille [21].

La métallisation des zones d'interconnexion (source, drain et grille) se fait par le procédé d'auto-alignement « Salicide » (Self-aligned Silicide), qui est la solution la plus efficace pour obtenir des bons contacts à faibles résistances, uniquement sur les zones actives (grille, source et drain).

Ce procédé consiste à déposer le métal sur toute la plaquette. Le métal ne réagit avec le substrat après un recuit thermique rapide, que dans les zones non oxydées donc avec la source, le drain et la grille. Cette méthode permet d'éviter l'utilisation des procédés de lithographie plus lents.

L'objectif de ce type de transistor est de réguler le courant entre la source et le drain, en agissant sur la tension de polarisation de la grille. S'il n'y a pas de tension appliquée à la grille rien ne se passe, ce qui s'explique par l'absence de porteurs de charges libres entre les deux zones. Si la grille est alimentée par une tension positive  $V_{GS}$ , un champ électrique positif est produit dans le canal qui attire les électrons du substrat dans le canal et qui repousse les trous du canal vers le substrat, il se forme un canal conducteur n (couches d'inversion) capable de faire circuler les électrons de la source vers le drain.

### **I.1.2 Le rôle des semi-conducteurs III-V dans les transistors MOSFET :**

Le développement des technologies dans la microélectronique suit la loi de Moore (1965) qui prédit l'évolution de la vitesse des composants de la microélectronique avec le temps[22]. D'après cette loi, le nombre de transistors par unité de surface dans les puces électroniques double environ tous les 18 mois. Cette réduction de taille des transistors permet d'augmenter la vitesse et la densité d'intégration.

La réduction se fait au niveau de l'épaisseur de l'oxyde de la grille et de la largeur de cette grille. Cependant, la réduction de la largeur de grille conduit au rapprochement de la source et du drain, ce qui veut dire au rapprochement source-substrat et drain-substrat vers la zone de déplétion (zone où il n'y a que les charges fixes). Dans ce cas-là, la barrière de potentiel formée dans le canal diminue et la tension de seuil  $V_{GS}$  diminue. Lorsqu'une tension négative est appliquée entre le drain et la source, la barrière de potentiel entre le canal et le drain diminue plus fortement, cet abaissement de potentiel sur la source provoque la diffusion des porteurs de charge à l'intérieur du canal indépendamment de la tension de grille ( $V_G$ ). Ainsi, la grille ne peut pas contrôler le courant de drain. Ces effets sont appelés effets de canaux courts[19].

Une des solutions pour améliorer les performances sans avoir à réduire la taille du transistor, est l'introduction de nouveaux matériaux pour le canal, en choisissant des matériaux qui permettent un déplacement des porteurs de charges plus rapide que dans le silicium.

Un semi-conducteur III-V comme l'InGaAs avec des proportions bien définies ( $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ), est un candidat sérieux car il possède un paramètre de maille très proche de celui de Si ( $5,43\text{\AA}$ ). Il peut ainsi être intégré sur un substrat de silicium dans les procédés actuels de la microélectronique. Le défi technologique actuel est d'obtenir des couches en épitaxie de haute qualité puis de maîtriser un procédé analogue au procédé Salicide pour former un contact sur  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Il faut donc arriver à réaliser un contact ohmique entre le métal et  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  par diffusion réactive.

### **I.1.3 Caractéristiques d'un contact ohmique**

Un contact à base d'intermétallique est obtenu par réaction à l'état solide entre une couche mince métallique et le semi-conducteur dans les zones d'interconnexion (source, grille et drain). Pour que le contact puisse fonctionner correctement il faut qu'il possède les caractéristiques principales qui sont[23] :

- Une faible résistance de contact pour diminuer la consommation d'énergie (en diminuant la dissipation de puissance par effet Joule) et pour assurer la rapidité de fonctionnement avec le temps
- Une absence de réaction entre le métal et l'oxyde pour garantir la compatibilité avec le procédé Salicide.
- Une faible consommation du substrat semi-conducteur pour ne pas consommer toute la jonction fortement dopée avec laquelle le contact est formé.
- Une faible température de formation.
- Une bonne stabilité thermique et mécanique du contact pour être compatible avec les étapes de fabrication successives qui nécessitent l'application de traitements thermiques et de contraintes mécaniques.

Dans ce qui suit, nous allons présenter les phénomènes mis en jeu dans la formation d'un contact. La réaction à l'état solide entre un métal choisi et un semi-conducteur pour lequel on va former un contact métal/semi-conducteur se fait par la diffusion réactive. Cette réaction décrit l'évolution des concentrations des atomes d'un ou plusieurs matériaux par deux processus : un processus de transport des atomes diffusés vers le substrat (si on suppose que le métal est la seule espèce qui diffuse) et un processus de réaction chimique locale, dans lequel les différents atomes des deux matériaux réagissent entre eux pour former une ou plusieurs phases intermédiaires.

La formation d'une nouvelle phase se fait essentiellement au niveau de l'interface par germination croissance latérale et normale. Cette formation sera limitée par le processus le plus lent. Avant de détailler ce processus complexe de diffusion réactive, nous allons faire un rappel sur les notions de base de la diffusion atomique et de la germination.

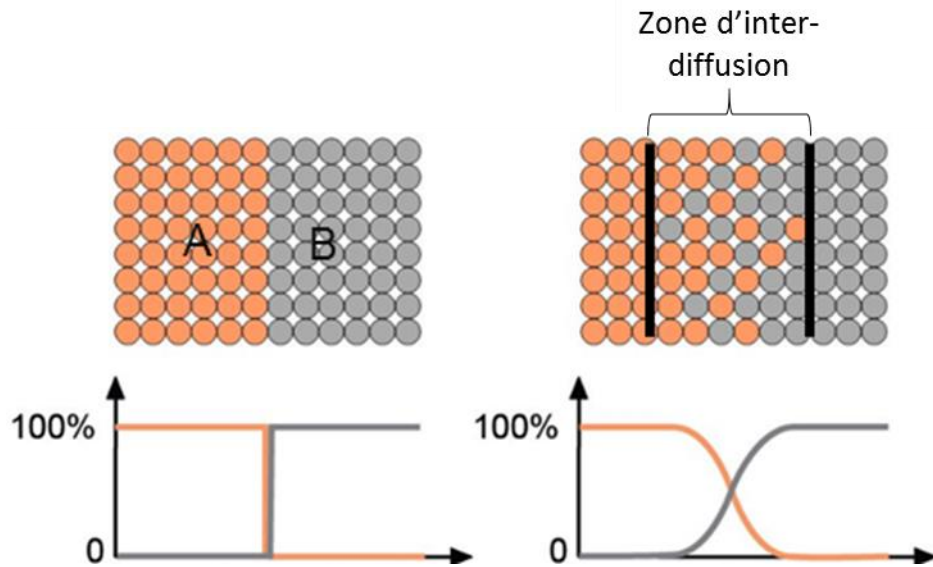
## **I.2 Généralités sur la diffusion :**

### **I.2.1 Mécanismes de diffusion atomique dans le solide cristallin :**

A l'intérieur d'un système cristallin (réseau cristallin), les atomes peuvent changer de position lorsqu'il existe un gradient de concentration (Figure 3). Ce déplacement activé thermiquement est appelé diffusion. L'expérience qui a été faite afin d'illustrer le phénomène de diffusion consiste à chauffer deux plaques juxtaposées (après polissage et nettoyage) de deux métaux purs A et B, et miscibles entre eux (l'exemple le plus courant est celui du système Ni/Cu)[24]. Après une dizaine d'heures de chauffage (sans sortir de l'état solide des deux métaux), lorsqu'on observe une coupe micrographique perpendiculaire à la surface de la zone de contact, on remarque que :

- Les deux plaques sont soudées.
- Des atomes de A sont dans la zone de B.
- Des atomes de B sont dans la zone de A.

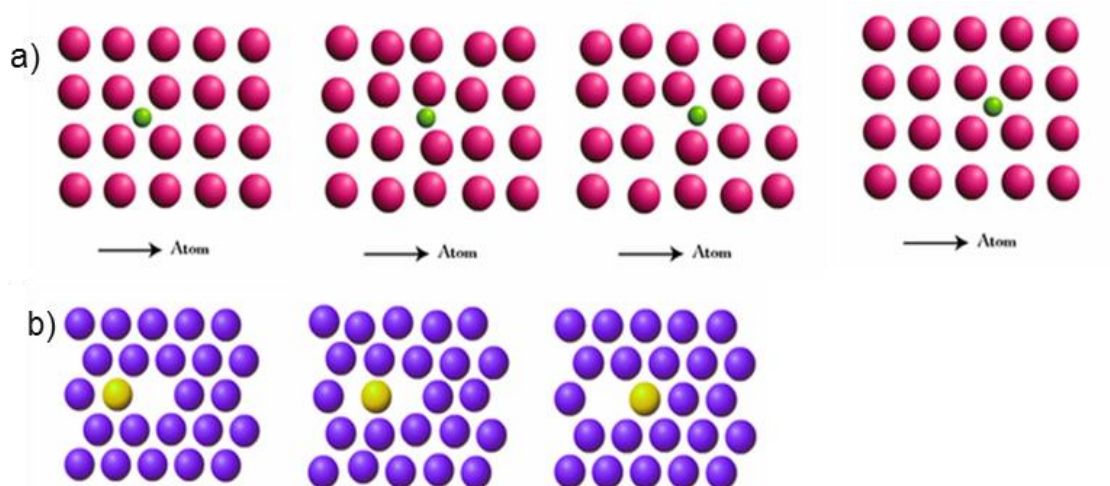
Dans cette expérience, les atomes de A diffusent vers B et vice versa, ce sens de déplacement n'est possible que lorsqu'il existe un gradient de concentration  $\partial C/\partial x$ . Sans l'existence de défauts ponctuels (lacunes, sites interstitiels), linéaires (dislocations), ou planaires (joint de grains), le phénomène de diffusion n'est pas possible et il est plus rapide lorsque le nombre de défauts est plus important.



**Figure 3: Illustration du phénomène de diffusion : à gauche les deux métaux juxtaposés à l'état initial et à droite après diffusion**

Dans les matériaux cristallins, les principaux mécanismes de diffusion sont[25] :

- *Mécanisme interstitiel* : les atomes migrent d'un site interstitiel à un autre. Ce mécanisme concerne principalement les atomes de petite taille tels que : H, C, B (voir Figure 4a).
- *Mécanisme lacunaire* : les atomes se déplacent vers un site vacant (qui n'est pas occupé dans le cristal). Quand l'atome qui se déplace est de la même nature que la matrice, on dit qu'on a autodiffusion (Figure 4b).



**Figure 4: Schéma des mécanismes de diffusion (a) interstitiel et (b) lacunaire**

## I.2.2 Les lois de Fick :

La mobilité des atomes entraîne un flux  $J$  (at/cm<sup>3</sup>) dans le sens inverse de la direction du gradient de concentration, qui tend à diminuer l'enthalpie libre du système  $\Delta G$  et homogénéiser les concentrations. La relation entre le flux  $J$  et le gradient de concentration est donnée par la première loi de Fick, c'est la relation qui décrit la diffusion mathématiquement :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

Le coefficient de diffusion est une mesure de la mobilité des atomes. Lorsque la diffusion s'effectue par un seul mécanisme dans un même domaine de température, ce coefficient suit la loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (2)$$

$D_0$  : terme pré-exponentiel correspondant à la variation d'entropie du système.

$Q$  : énergie d'activation correspondant à l'enthalpie du système.

Les termes  $D_0$  et  $Q$  sont caractéristiques du mécanisme de diffusion, c'est-à-dire que :

Si le mécanisme de diffusion est lacunaire :

$$Q = \Delta H_t + \Delta H_f \quad (3)$$

Où  $\Delta H_t$  et  $\Delta H_f$  sont les enthalpies de migration des atomes et de formation des défauts respectivement.

$$D_0 = \Delta S_t + \Delta S_f \quad (4)$$

Où  $\Delta S_t$  et  $\Delta S_f$  sont les entropies de migration des atomes et de formation des défauts respectivement.

Si le mécanisme de diffusion est interstitiel :

$$Q = \Delta H_t \rightarrow D_0 = \Delta S_f \quad (5)$$

On revient vers l'équation de Fick, qui ne permet de calculer la vitesse de diffusion que dans le cas où le flux  $J$  ne dépend pas du temps. Cette équation exprime le cas d'un régime permanent. Dans le cas d'un régime non permanent où le flux varie avec le temps, il nous faut une équation bilan :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (6)$$



Cette équation s'appelle l'équation de continuité. En le remplaçant dans la 1<sup>ère</sup> loi de Fick, on obtient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (7)$$

C'est la 2<sup>ème</sup> loi de Fick, elle est mathématiquement d'ordre 2. Dans le cas plus simple (monocristal), elle permet de calculer l'évolution de la concentration en chaque position et à chaque instant. L'équation peut être discrétisée afin d'être utilisable dans un programme de simulation :

$$\frac{C_x^{t+1} - C_x^t}{\Delta t} = -D \frac{C_{x+1}^t - 2C_x^t + C_{x-1}^t}{\Delta x^2} \quad (8)$$

$\Delta t$  et  $\Delta x$  représentent respectivement le pas en temps et en profondeur. Ces deux valeurs doivent satisfaire le critère de stabilité suivant :

$$\frac{2D\Delta t}{(\Delta x^2)} \leq 1 \quad (9)$$

$D\Delta t$  est indicateur de la profondeur de diffusion et sauvant on le compare avec l'épaisseur totale.

Pour résoudre la 2<sup>ème</sup> équation de Fick, il est nécessaire de définir les conditions initiales et les conditions aux limites. La résolution de cette équation exprime la forme du profil de diffusion (profil de concentration  $C(x, t)$ ) et le calcul du coefficient  $D$  se fait à partir des profils expérimentaux.

### ***Cas d'un polycristal :***

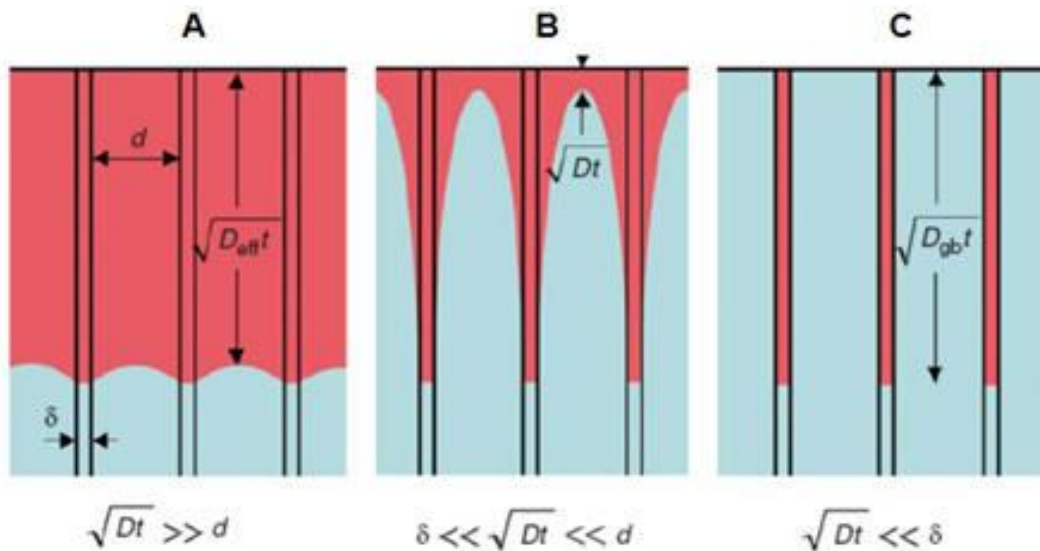
Dans le cas d'un polycristal, comme c'est le cas de la plupart des matériaux, le matériau contient en plus des défauts ponctuels et linéaires, des défauts plans comme les joints de grains. La présence de ces défauts dans un réseau cristallin provoque une accélération locale du transport de matière et les joints de grains constituent ainsi un court-circuit de diffusion, ce qui rend le coefficient de diffusion plus important. De ce fait, la diffusion est plus complexe, car le coefficient de diffusion dépend de la taille des grains et de la largeur des joints de grain [26].

Pour simplifier la formalisation, on considère que le grain est cylindrique, que  $r$  est le rayon du grain et  $\delta$  la largeur du joint de grain, et que la diffusion se fait uniquement au niveau du joint de grain. On exprime donc le flux  $J'$  comme le flux au joint de grain. Pour se faire, on introduit la largeur de joint de grain  $\delta$  dans l'équation de Fick. Sans rentrer dans les détails mathématiques et sans prendre en considération la diffusion en volume du grain, l'équation de Fick après correction devient donc :

$$J' = J * \frac{2\delta}{r} = -D * \frac{4\delta}{d} \frac{\partial C}{\partial x} = -D_{eff} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (10)$$

$D_{eff}$  est le coefficient de diffusion effectif mesuré d'après le suivi de recuits isothermes.

Harrison a décrit trois régimes de diffusion[27]. Ces trois régimes sont présentés sur la Figure 5.



*Figure 5 : Illustration des régimes de diffusion dans les systèmes polycristallins selon le schéma de classification de Harrison :  $D$  et  $D_{gb}$  sont les Coefficients de diffusion dans le volume et les joints de grain, respectivement;  $d$  est la taille des grains,  $\delta$  est la largeur des joints de grains, et  $t$  est le temps de diffusion*

- ✓ **Régime A 'forte pénétration en volume dans le grain'** : La pénétration volumique est très supérieure à la taille des grains, les zones d'influence des grains se chevauchent.
- ✓ **Régime B 'pénétration au niveau du joint de grain et du volume'** : La diffusion se produit simultanément dans les joints de grains et dans le volume du grain.

- ✓ **Régime C 'pénétration uniquement au joint de grain'** : la pénétration dans les joints de grains est très élevée au point que l'on considère que la diffusion volumique est négligeable.

#### A. L'équation de Nernst-Einstein :

D'après ce que l'on a vu dans les régimes précédents, les domaines d'application des lois de Fick sont limités. Dans le cas où la diffusion se fait à la fois au niveau du joint de grain et dans le volume, on ne voit pas de changement de concentration.

C'est illustré par l'expérience de Darken et al sur un couple de diffusion FeC / FeCSi, où la concentration de carbone est la même des deux côtés[28].

D'après Fick, il ne devrait pas y avoir diffusion du Carbone mais l'expérience montre l'inverse. Ils ont observé la diffusion du carbone vers la zone pauvre en Si. Ainsi, pour décrire le mouvement des atomes de carbone, il faut exprimer les flux de diffusion en fonction du gradient de potentiel chimique. La loi de Nernst-Einstein[25] exprime la vitesse des particules sous une force motrice F :

Dans cette équation de Nernst-Einstein, le flux s'écrit sous la forme :

$$J = \langle v \rangle C = -X_i N \frac{D}{k_B T} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (11)$$

Où :  $X_i$  est la fraction atomique des constituants,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $N$ , le nombre total d'atomes par unité de volume, et  $\partial \mu_i / \partial x$  le potentiel chimique.

Le gradient de potentiel chimique est égal à :

$$\mu_i = k_B T \log(\gamma_i X) \quad (12)$$

$\gamma_i$  est le coefficient d'activité chimique de l'élément  $i$  dans la phase considérée.

Donc le flux devient :

$$J_i = -XND \frac{d\gamma_i}{dx} \frac{1}{\gamma_i} + \frac{dX}{dx} \frac{1}{X} \quad \text{Où} \quad J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \left(1 + \frac{C_i}{\gamma_i} \frac{d\gamma_i}{dx}\right) \quad (13)$$

Cette équation permet de revenir à l'équation du Fick quand  $\gamma_i$  est égal à 1, ce qui correspond au cas d'une diffusion isotopique.

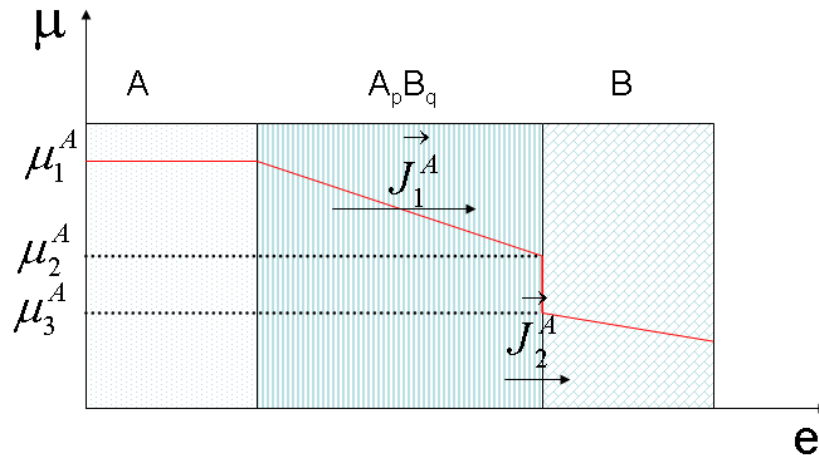


Figure 6 : Variation du potentiel chimique d'un élément A en fonction de la distance dans un couple de diffusion A/B.  $J_1^A$  et  $J_2^A$  représentent respectivement les flux de A dans  $A_x B_y$  et à travers l'interface  $A_x B_y / B$

### I.3 Formation des phases :

#### I.3.1 Processus de germination :

La théorie classique de germination est basée sur l'évaluation de la stabilité et des possibilités de croissance d'un germe d'une nouvelle phase en fonction de la dimension[24]. Nous allons dans ce qui suit donner une explication simplifiée pour une phase intermétallique qui se forme à l'interface entre deux éléments A et B.

Supposons que l'élément A est la seule espèce qui diffuse. Le métal A diffuse vers la matrice B, lorsque la concentration de A atteint une solubilité limite dans la matrice B : il y a formation des germes de A dans B. La création de ces germes instables dépend de la fluctuation de configurations associées à la fluctuation d'énergie qui existe dans chaque système.

Ces germes captent les atomes diffusés et certains d'entre eux deviennent des germes de la nouvelle phase, quand d'autres disparaissent définitivement. Par conséquent, il est difficile de germer une phase de faible énergie volumique, il nous faut donc une augmentation de la température. Toutefois, si le rayon du germe initialement formé dépasse le rayon critique  $r^*$ , cela réduit l'énergie libre du système, ce qui permet la croissance de cette nouvelle phase.

On va exprimer la germination mathématiquement, comme mentionné ci-dessus. Pour qu'une phase germe, il faut une diminution de l'énergie libre du système. Beaucoup d'énergies entrent en compétition dans l'énergie libre totale du système :

- **Le gain d'énergie libre volumique '- $\Delta G_v$ '**

- **Le gain d'énergie libre de la déformation 'VΔGs'**
- **L'énergie libre de l'interface A 'Aγ'**

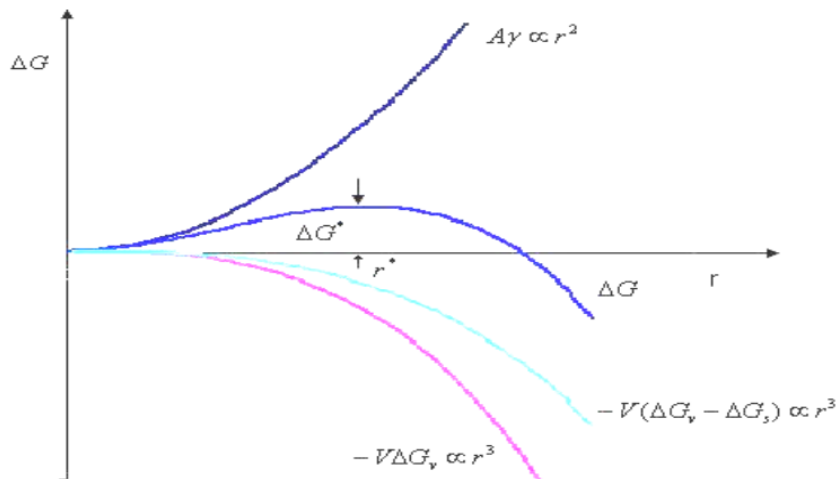
L'énergie libre totale change de la façon suivante :

$$\Delta G = -V\Delta G_V + V\Delta G_S + A\gamma \quad (14)$$

Si on suppose que les germes ont une forme sphérique avec un rayon de courbure r, la variation de l'énergie libre totale devient :

$$\Delta G = -\frac{3}{4}\pi r^3(\Delta G_V - \Delta G_S) + 4\pi r^2\gamma \quad (15)$$

La Figure 7 montre l'évolution de cette énergie en fonction du rayon du germe. ΔG\* est la barrière de germination qui correspond à un rayon critique r\*.



**Figure 7: Représentation schématique de la variation de l'énergie libre en fonction du rayon du germe dans le cas d'une germination homogène.**

De la dérivation de l'équation précédente on déduit le rayon critique de germination r\* et l'énergie d'activation ΔG\*. Donc :

$$r^* = \frac{2\gamma}{(\Delta G_V - \Delta G_S)} \quad (16)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V - \Delta G_S)^2} \quad (17)$$

Cependant, la germination d'une nouvelle phase étant difficile, un autre facteur que la température peut la faciliter, c'est la présence de défauts comme les impuretés, les défauts cristallins étendus tels que des interfaces ou des joints de grains dans la matrice mère. Leur présence peut réduire l'énergie de surface du nouveau germe formé.

C'est ce qu'on appelle la germination hétérogène. Ce phénomène est le plus rencontré lors des réactions à l'état solide dans les films minces.

Associé au phénomène de germination, nous pouvons définir le temps d'induction  $\tau_{incb}$  (ou d'incubation) qui est le délai entre l'instant où les conditions de germination sont créées et celui où les germes sont effectivement observés[29]. Ce temps décrit l'évolution du taux de germination. On peut déduire le temps d'incubation à partir des équations (21) et (23), où le temps d'incubation est la valeur correspondant à une valeur nulle de l'épaisseur  $e$  et/ou  $e^2$ .

### **I.3.2 Croissance de la phase :**

Après la formation des premiers germes (germination), ces derniers continuent à croître (les grands germes « mangent » les petits) jusqu'à ce qu'ils entrent tous en contact entre eux, puis ils coalescent. Cette coalescence continue ainsi jusqu'à l'obtention d'une couche homogène le long de la surface.

La croissance latérale s'effectue en deux dimensions. Après la croissance latérale, c'est la croissance normale qui contrôle la croissance de la phase formée. Pour simplifier, on reste avec l'exemple d'un système à deux constituants A et B, où A est l'élément diffusif (voir Figure 6). On suppose que le composé formé est de stœchiométrie quelconque  $A_pB_q$ . Les deux phénomènes qui contrôlent cette croissance de phase sont :

- La diffusion de l'élément A à travers la couche  $A_pB_q$
- La réaction à l'interface pour former  $A_pB_q$ .

La formation d'une phase est limitée par le processus le plus lent. Ainsi, la cinétique de la formation du composé  $A_pB_q$  est contrôlée soit par la réaction soit par la diffusion.

#### **A. Croissance linéaire parabolique :**

En 1924, Evans[30] a formalisé une loi qui combine les deux phénomènes qui conduisent à la croissance : la diffusion et la réaction à l'interface. Cette loi dit que lorsque la croissance est bien limitée par la réaction à l'interface, on trouve que la variation de l'épaisseur de la phase qui croît, est linéaire avec le temps. Tandis que, quand l'épaisseur de la phase dépend de la racine du temps, la croissance de la phase est limitée par la diffusion. La croissance est «linéaire-parabolique». Bien après, en 1965, ce phénomène a été observé par Deal et Grove[31] dans le cas de l'oxydation du silicium.

Donc, à partir de la loi d'Evans, on peut déterminer expérimentalement les coefficients de diffusion entre les deux espèces mises en jeu lors la croissance. Et si on est capable de mesurer les épaisseurs de la phase formée, on peut décrire les deux types de croissance séparément, puis décrire la loi de Deal-Grove combinant les deux phénomènes.

Supposons la croissance d'une phase  $A_pB_q$ , la Figure 6 représente le flux de l'élément A vers la couche  $A_pB_q$  lors sa croissance.

Les relations des flux s'écrivent :

$$J_1^A = -x_A N \frac{D_A}{k_B T} \frac{\mu_2^A - \mu_1^A}{e} \quad (18)$$

$$J_2^A = -x_A N v_A \frac{\mu_3^A - \mu_2^A}{k_B T} \quad (19)$$

Où :

$v_A$  est la vitesse de réaction interfaciale.

$D_A$  : le coefficient de diffusion de A dans la phase  $A_pB_q$ .

$e$  : l'épaisseur de de la phase.

$\mu_1^A$ : le potentiel chimique dans la phase A à l'interface A/ $A_pB_q$ .

$\mu_2^A$  et  $\mu_3^A$ : le potentiel chimique dans la phase A à l'interface  $A_pB_q/B$

$x_A$ : la fraction atomique de

$N$  : le nombre total d'atomes par unité de volume dans la phase

En régime permanent, les flux sont égaux, nous pouvons donc égaliser les deux équations de flux, et nous pouvons égaliser ce flux à l'accroissement d'épaisseur comme le montre l'expression suivante :

$$J_1^A = \frac{1}{v_A} \frac{de}{dt} = - \frac{x_A N}{k_B T} \frac{v_A D_A}{D_A + v_A e} (\mu_3^A - \mu_1^A) \quad (20)$$

#### *i. Croissance linéaire :*

En intégrant l'équation 20 où les conditions initiales sont à  $t=0$ ,  $e=0$ , lorsque l'épaisseur  $e$  est très faible ( $e \ll 1$ ),  $e^2$  est négligeable devant  $e$  et l'expression de l'épaisseur devient :

$$e = e_0 + K_r(t - t_0) \quad (21)$$

Où  $e_0$  est l'épaisseur initiale quand  $t=0$  et  $K_r$  est le taux ou le coefficient de réaction en cm/s, il s'écrit sous la forme d'Arrhenius.

$$K_r = K_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (22)$$

Avec  $K_0$ : facteur pré-exponentiel,  $E_a$ : énergie d'activation en eV,  $k_B$ : constante de Boltzmann, et  $T$ : température en K.

Au début de la formation de la nouvelle phase, les atomes A arrivent rapidement à l'interface A/B. En effet, la diffusion est rapide car le chemin à parcourir est court du fait que la phase formée possède une faible épaisseur. Du coup, la réaction entre les atomes qui diffusent et ceux du substrat devient lente, c'est ce phénomène qui va piloter la croissance de cette phase. Le taux d'accroissement de l'épaisseur est égal à la mobilité de l'interface.

## **ii. Croissance parabolique :**

Dans le cas des épaisseurs plus importantes, la croissance de la phase est pilotée par le flux des atomes A qui arrivent à l'interface  $A_p B_q / B$ . Ici les atomes ont besoin de temps pour arriver à l'interface car l'épaisseur de la phase est plus importante. Donc la diffusion devient plus lente que la réaction et contrôle ainsi la croissance. L'épaisseur dans ce cas s'écrit comme suit après l'intégration de l'équation 20 avec les mêmes conditions initiales mentionnées avant:

$$e^2 = K_d(t - t_0) + e_0^2 \quad (23)$$

$K_d$  est le coefficient ou le taux de diffusion en  $\text{cm}^2/\text{s}$ , il s'écrit aussi sous la forme d'Arrhenius :

$$K_d = K_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (24)$$

Si on trace l'épaisseur en fonction du temps, la croissance est parabolique.



Alors, selon la formule d'Evans[30] qui prend en compte à la fois la réaction à l'interface (régime linéaire), et la diffusion atomique (régime parabolique) qui a été prouvée expérimentalement par l'expérience de Deal-Grove [31], nous pouvons déduire le phénomène qui contrôle la formation de la phase expérimentalement. En fait, nous pouvons considérer l'existence d'une épaisseur de « transition » en dessous de laquelle la croissance est principalement contrôlée par la réaction à l'interface, alors qu'au-delà de cette épaisseur, la croissance est principalement contrôlée par la diffusion. La frontière entre ces domaines est définie par la relation entre l'épaisseur de la phase et la température du recuit. Donc, la loi de Deal-Grove s'écrit comme suit :

$$de/dt = (K_d K_r)/(K_r e + K_d) \frac{\Delta\mu^{Ni}}{k_B T} \quad (25)$$

On intégrant l'équation précédente, on trouve donc l'épaisseur transitoire  $e_T$  s'écrit comme suit :

$$e_T = \frac{K_r}{K_d} \exp \frac{-(E_d - E_r)}{T_t K_b} \quad (26)$$

$E_d$  et  $E_r$  : l'énergie d'activation de la diffusion et réaction respectivement.

### **B. Formation simultanée et séquentielle :**

On a présenté précédemment les phénomènes mis en jeu lors de la formation d'une seule phase, mais dans certains cas, dans le même échantillon on peut observer la formation de plusieurs phases. L'apparition de ces phases doit-elle s'effectuer de manière simultanée ou séquentielle. Le diagramme d'équilibre montre toutes les phases lors de la réaction entre deux éléments. En général, la formation de ces phases est simultanée dans les couples de diffusion ce qui veut dire que toutes les phases croissent en même temps. Dans ce cas, la cinétique est complexe, puisque la cinétique de croissance de chaque phase dépendra des caractéristiques de toutes les phases présentes dans le couple de diffusion A/B.

Dans le cas de la réaction entre un film mince et un substrat, les phases à l'équilibre se forment le plus souvent de manière séquentielle, une phase après l'autre. Cette formation séquentielle est expliquée par une instabilité cinétique due à une compétition entre les vitesses de réaction aux interfaces et la diffusion dans les phases en croissance. La transition entre formation séquentielle et simultanée est liée à l'épaisseur du film.

## **I.4 Revue sur la réaction Ni/III-V :**

En 2010, Kim et al [32] ont appliqué pour la première fois le procédé Salicide qui est utilisé dans la technologie à base de Silicium, pour former un contact à base de Ni sur  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $x=0,53 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,8$ ). Ils ont utilisé l'alliage Ni-InGaAs pour fabriquer le contact source/drain pour un processeur MOSFET. Le Ni a été choisi pour la métallisation car il est connu dans la littérature, que les couches de Ni permettent d'obtenir des métallisations homogènes et uniformes (pas d'agglomération à l'interface Ni/semi-conducteur). Ce métal est aussi très réactif avec les semi-conducteurs. Cette dernière propriété est un atout majeur dans la fabrication des contacts ohmiques [8].

Comme nous l'avons vu au paragraphe I.1.2., le substrat  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  est susceptible de remplacer le Si, ou du moins d'être intégré sur des substrats à base de Si, d'où l'intérêt de comprendre les phénomènes mis en jeu lors de sa réaction avec un métal. Si le substrat  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  est associé au Ni pour former des contacts, l'étude du système qui en découle doit porter sur un système quaternaire.

Même si l'objectif ultime est de comprendre les interactions au niveau de l'interface Ni/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  afin de pouvoir améliorer l'intégration des III-V dans la technologie CMOS, nous avons choisi de commencer par l'étude des systèmes ternaires Ni/GaAs et Ni/InAs, plus simples à comprendre, tout en présentant une revue bibliographique plus large.

### **I.4.1 Choix du substrat :**

Parmi les semi-conducteurs III-V, nous avons donc focalisé notre travail sur le composé  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Le composé  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  est une solution solide de deux composés binaires de même structure cristallographique (cubique Zinc-Blende  $F\bar{4}3m$ )[33][34]: GaAs et InAs, qui sont totalement miscibles sur tout le domaine de composition [35]. La couche  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  peut croître en épitaxie sur un substrat d'InP, ce substrat ayant été déposé sur InP par épitaxie à jet moléculaire MBE (Molecular Beam Epitaxy).

L'InP a été choisi car il a un paramètre de maille (5,87 Å) relativement proche de celui du Si (5,43Å). Pour obtenir un composé de même paramètre de maille que InP, la loi de Vegard est appliquée sachant que les paramètres de maille de GaAs et InAs sont donnés comme suit : 5,6538 Å[33] et 6,0580 Å[34].

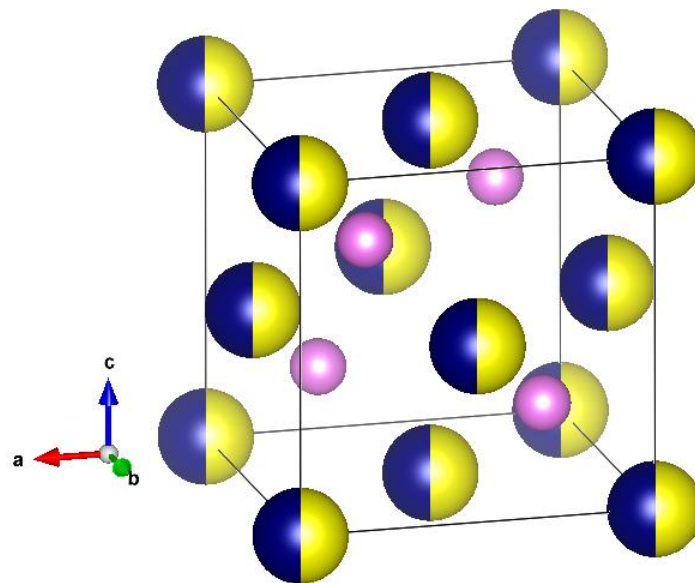
$$a_{InP} = a_{In_xGa_{1-x}As} = a_{InAs} - (a_{InAs} - a_{GaAs})(1 - x) \quad (27)$$

Où : a désigne les paramètres de maille et x désigne la fraction molaire.

On trouve les fractions molaires suivantes :  $x \approx 0,53$  et  $1-x \approx 0,47$

Comme pour GaAs et InAs, le composé trouvé,  $In_{0,53}Ga_{0,47}As$  possède donc une structure cubique Zinc-Blende  $F\bar{4}3m$  [10] illustrée par la Figure 8.

Ces substrats ont été étudiés pour être utilisés dans divers dispositifs de microélectronique comme nous l'avons vu dans l'introduction du chapitre 1. Dans ce qui suit, nous allons présenter l'état de l'art sur la formation des phases dans les trois systèmes : Ni/GaAs, Ni/InAs et Ni/ $In_xGa_{1-x}As$ .



*Figure 8 : Structure  $In_{\approx 0,5}Ga_{\approx 0,5}As$ , les atomes de Ga en bleu, In en jaune et As en rose*

#### **I.4.2 Le système Ni/GaAs :**

Le système Métal/III-V le plus étudié dans la littérature est Ni/GaAs. De nombreux chercheurs se sont intéressés à ce système depuis 1970 [36–40]. On trouve même plusieurs diagrammes d'équilibre ternaires sur ce système [41–44].



Ces phases sont différenciées entre elles par le rapport des paramètres  $c/a$ , par un état ordonné ou désordonné et par leurs compositions chimiques. Ces cinq phases ont la même structure hexagonale de type NiAs. D'après ce diagramme d'équilibre, la seule phase ayant une gamme étroite de composition est Ni<sub>3</sub>GaAs.

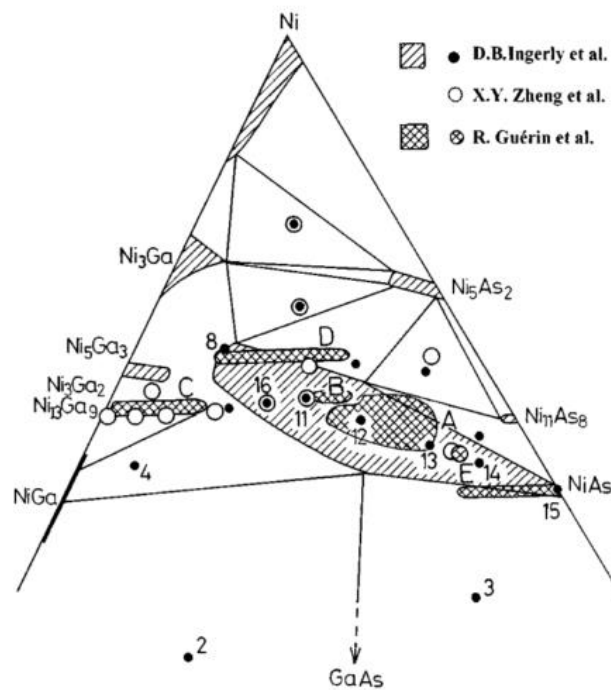
**Tableau 1: Identification des cinq phases ternaires obtenues par Guérin et Guivarc'h[43]**

	<b>Composition atomique</b>	<b>Formulation</b>	<b>a/c</b>	<b>Remarque</b>
<b>Phase A</b> <b>(a, c)</b>	Ni <sub>59</sub> Ga <sub>18</sub> As <sub>23</sub>	Ni <sub>2,9</sub> Ga <sub>0,9</sub> As <sub>1,1</sub>	1,318	Structure désordonnée
	Ni <sub>58</sub> Ga <sub>16</sub> As <sub>26</sub>	Ni <sub>2,75</sub> Ga <sub>0,75</sub> As <sub>1,25</sub>	1,327	
	Ni <sub>56</sub> Ga <sub>11</sub> As <sub>33</sub>	Ni <sub>2,5</sub> Ga <sub>0,5</sub> As <sub>1,5</sub>	1,353	
	Ni <sub>60</sub> Ga <sub>10</sub> As <sub>30</sub>	Ni <sub>3</sub> Ga <sub>0,5</sub> As <sub>1,5</sub>	1,335	
<b>Phase B</b> <b>(a√3, 3c)</b>	Ni <sub>60</sub> Ga <sub>20</sub> As <sub>20</sub>	Ni <sub>3</sub> GaAs	1,310	Gamme d'homogénéité étroite
	Ni <sub>60</sub> Ga <sub>15</sub> As <sub>25</sub>	Ni <sub>3</sub> Ga <sub>0,75</sub> As <sub>1,25</sub>	1,321	
<b>Phase C</b> <b>(2a, 4c)</b>	Ni <sub>60</sub> Ga <sub>38</sub> As <sub>2</sub>	Ni <sub>3</sub> Ga <sub>1,9</sub> As <sub>0,1</sub>	1,259	Large gamme d'homogénéité
	Ni <sub>60</sub> Ga <sub>35</sub> As <sub>5</sub>	Ni <sub>3</sub> Ga <sub>1,75</sub> As <sub>0,25</sub>	1,267	
	Ni <sub>60</sub> Ga <sub>30</sub> As <sub>10</sub>	Ni <sub>3</sub> Ga <sub>1,5</sub> As <sub>0,5</sub>	1,270	
<b>Phase D</b> <b>(a, c)</b>	Ni <sub>64</sub> Ga <sub>29</sub> As <sub>7</sub>	Ni <sub>3,55</sub> Ga <sub>1,6</sub> As <sub>0,4</sub>	1,259	Large gamme d'homogénéité
	Ni <sub>64</sub> Ga <sub>18</sub> As <sub>18</sub>	Ni <sub>3,55</sub> GaAs	1,284	
	Ni <sub>64</sub> Ga <sub>15</sub> As <sub>21</sub>	Ni <sub>3,55</sub> Ga <sub>0,83</sub> As <sub>1,16</sub>	1,310	
<b>Phase E</b> <b>(3a, 2a)</b>	Ni <sub>54</sub> Ga <sub>8</sub> As <sub>38</sub>	Ni <sub>1,16</sub> Ga <sub>0,16</sub> As <sub>0,83</sub>	1,371	Structure est ordonnée
	Ni <sub>50</sub> As <sub>50</sub>	NiAs	1,391	

Par ailleurs, Zheng et al.[45] ont préparé des échantillons similaires à ceux de Guérin et Guivarc'h. Ils ont fait un recuit primaire à 600°C pendant 10 jours puis un recuit secondaire à 600°C pendant 30 jours. Ils ont montré la présence d'une seule phase ternaire Ni<sub>3</sub>GaAs et ont identifié les autres phases comme étant des phases binaires. Les paramètres de maille et les structures cristallines ont été obtenues par DRX et l'analyse des compositions a été réalisée en utilisant la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS).

Ainsi les phases observées sont identifiées comme  $\gamma'$ -Ni<sub>13</sub>Ga<sub>9</sub>,  $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub> et la phase ternaire T-Ni<sub>3</sub>GaAs, ces phases présentent la même structure hexagonale de type NiAs. Ces résultats sont compatibles avec ceux de Lin et al, malgré le fait que leurs échantillons étaient sous forme de poudres comme Guérin et al.

Ingerly et al[44] ont suivi la même procédure pour établir leur diagramme d'équilibre. Ils ont analysé les différents échantillons en utilisant la diffraction des rayons X (DRX) et une microsonde électronique. Dans cette étude, ils montrent que la phase T-Ni<sub>3</sub>GaAs est l'extension ternaire de la solution solide NiAs à 600°C. Ils indiquent également que quatre des cinq phases ternaires identifiées par Guérin et Guivarc'h sont comprises dans la gamme de la solution solide NiAs. En outre, ils mentionnent que la phase C identifiée par Guérin et al est la phase  $\gamma$ -Ni<sub>13</sub>Ga<sub>9</sub> déterminée par Zheng et al (Figure 10).



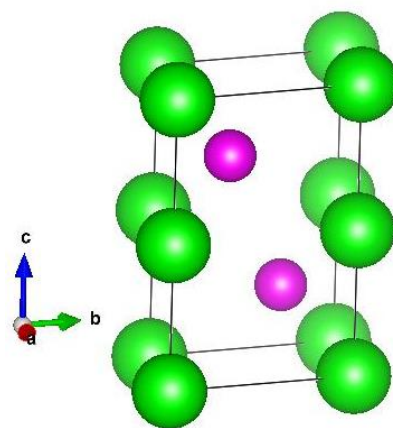
**Figure 10: Diagramme d'équilibre à 600°C comparatif proposé par Ingerly : A-E sont les phases identifiées par Guérin et al, et sont représentées dans les domaines quadrillés, les phases déterminées par Ingerly et al. sont présentées par des domaines hachurés et les cercles blanc sont les phases identifiées par Zheng et al. Les numéros 1-16 correspondent aux numéros des échantillons[41].**

Donc on voit qu'Ingerly et al. et Zheng et al. [44-46] et Guérin et Guivarc'h [41,45] ont montré une contradiction dans l'identification de la phase formée C. Ils sont aussi en désaccord entre eux sur le nombre de phases.

Guérin et Guivarc'h ont identifié la phase C comme la phase  $\text{Ni}_3\text{Ga}_x\text{As}$  (une phase ternaire) et Zheng et al. et Ingerly et al. comme la phase  $\gamma\text{-Ni}_{13}\text{Ga}_9$ . Cela est expliqué non seulement par les conditions de préparation des échantillons (température de recuit, type de recuit, etc.), mais aussi par la vitesse de refroidissement des échantillons qui joue un rôle important dans la stabilisation des phases métastables formées lors des recuits thermiques.

Si on prend les expériences de Guérin et Guivarc'h, on trouve que leurs échantillons sont recuits à  $700^\circ\text{C}$  puis trempés et recuits à  $1000^\circ\text{C}$  pour leur homogénéisation, pour être refroidis lentement de  $800^\circ\text{C}$  jusqu'à la température ambiante avant d'effectuer la mesure par DRX. Contrairement à ce qu'Ingerly et al ont fait, Guérin et al. ont considéré que le diagramme de phase ne changeait pas entre 25 et  $800^\circ\text{C}$  et que l'on conserve donc les mêmes phases de  $800^\circ$  à  $25^\circ\text{C}$ , ce dont on peut douter.

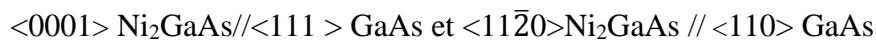
Pour les couches minces, ce système a été largement étudié car comme nous l'avons dit auparavant. Les premières études ont été faites sur des couches minces de Ni déposées sur un substrat de GaAs. La première étude sur le système Ni/GaAs pour la fabrication d'une diode barrière Schottky avec des fréquences micro-ondes a été faite par Scobey et al. [36]. Ils ont déposé sur un substrat de GaAs, une couche mince de 100 nm d'épaisseur de Ni. Lors d'un recuit de  $350$  à  $420^\circ\text{C}$ , une couche monocristalline de NiAs s'est formée. La couche est apparue comme étant fortement texturée sur le substrat avec GaAs (111) // (0001) NiAs. La phase NiAs est de structure hexagonale (groupe d'espace  $P6_3/mmc$ ) [48], où les atomes du Ni occupent le réseau et les atomes d'As occupent deux des sites octaédriques. La Figure 11 montre la maille élémentaire de NiAs.



*Figure 11: Structure cristallographique de NiAs : les atomes de Ni sont représentés en vert et ceux de As en rose*

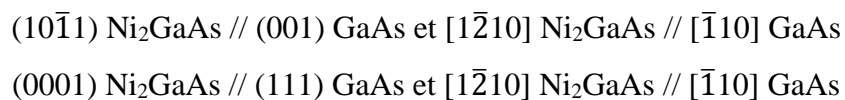
Par la suite, Ogawa a centré son étude sur la réaction du Ni avec GaAs suivant différentes orientations cristallographiques (111), (001) et (211), dans le but de déterminer l'influence de l'orientation du substrat sur les phases qui se forment.

Il a déposé une couche de 110 nm de Ni sur un substrat de GaAs par évaporation par faisceau d'électrons et les échantillons ont été caractérisés par la microscopie électronique Auger (AES) et diffraction des électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED) [37]. Lors de la réaction à l'état solide entre le Ni et le GaAs, il a observé la formation d'une phase ternaire Ni<sub>2</sub>GaAs vers 200°C, ayant une structure hexagonale de type NiAs (Figure 14 a), en épitaxie avec le substrat de GaAs selon les relations suivantes :



Cette phase est stable jusqu'à 400°C, mais à haute température, elle se décompose en deux phases binaires NiAs et β-NiGa qui sont des phases stables. Ogawa a vu que la relation d'épitaxie est conservée pour les phases binaires.

Plusieurs autres auteurs ont identifié la phase ternaire comme étant Ni<sub>2</sub>GaAs. Lahav et al.[38,45] dans leurs travaux, ont suivi la réaction de Ni (pour des épaisseurs comprises entre 25 et 350 nm) avec des substrats de GaAs de différentes orientations ((100) et (111)), lors de recuits de 100 à 600°C. Ces recuits conduisent à la formation d'une même phase hexagonale métastable Ni<sub>2</sub>GaAs qui est stabilisée (jusqu'à 400°C pour GaAs (100)) en raison de sa croissance en épitaxie sur les substrats de GaAs pour les deux orientations (100) et (111). La Figure 12 montre les projections stéréographiques de la phase et du substrat. Les relations d'épitaxie sont données comme suit :





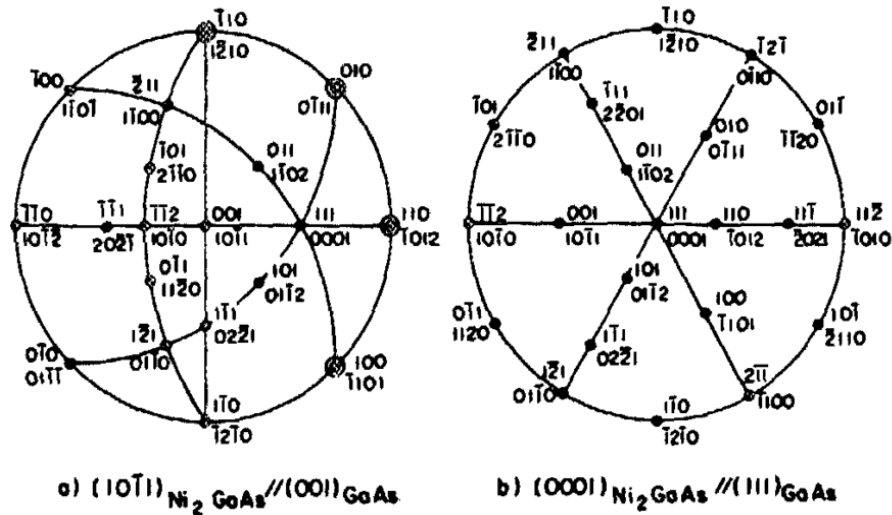


Figure 12 : Projections stéréographiques de  $Ni_2GaAs$  (structure hexagonale à quatre indices) et de  $GaAs$  (structure cubique à trois indices) montrant les relations d'épitaxie sur les substrats de  $GaAs$  (a) (001) et (b) (111).

Lahav et al. ont aussi remarqué la décomposition de la phase ternaire à la fin du recuit en  $NiAs$  et  $NiGa$  mais seulement pour la phase qui croît sur le substrat de  $GaAs$  (100) (Figure 13).

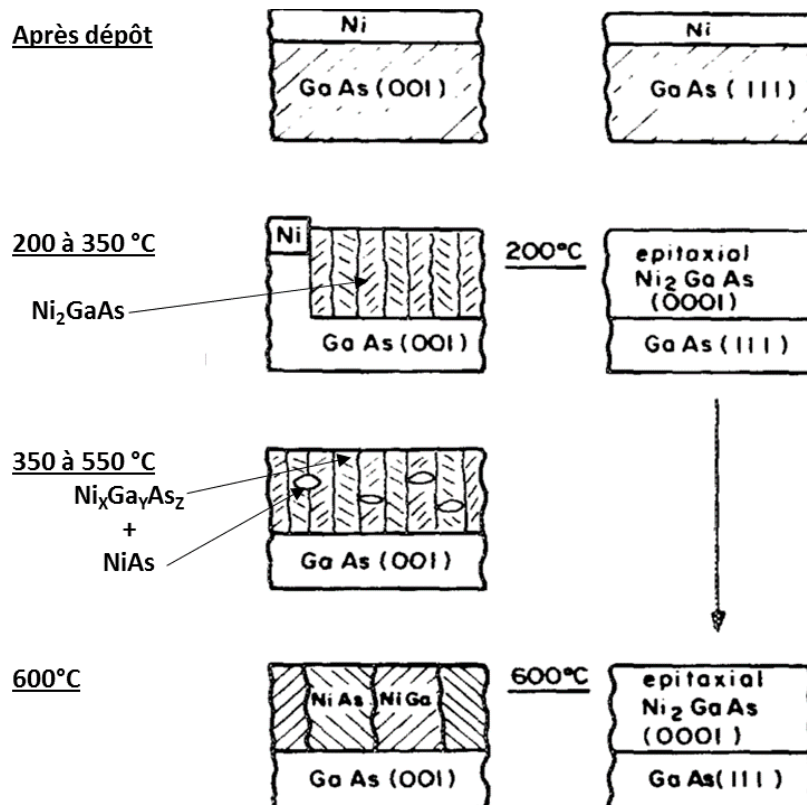
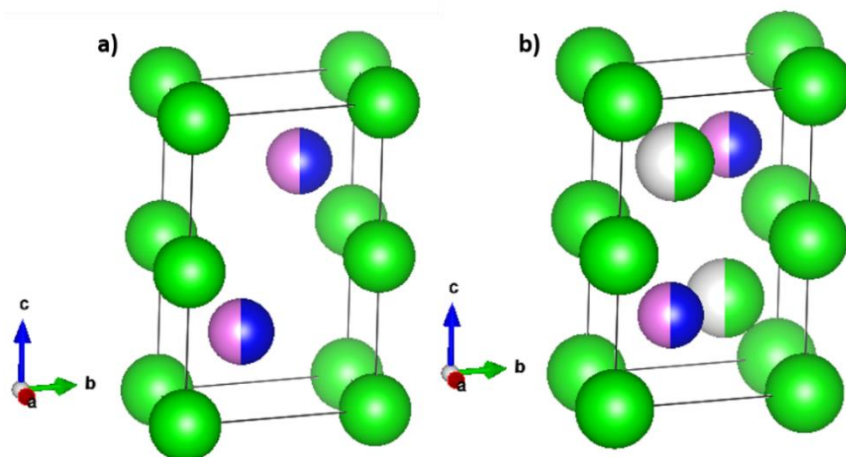


Figure 13 : Représentation schématique de la réaction de films de  $Ni$  sur des substrats  $GaAs$  (001) et (111)[39].

Par la suite, Sands et Keramidass[38] ont travaillé sur des échantillons similaires, en utilisant la même méthode de dépôt. Ils ont déposé 45 nm de Ni sur GaAs (100) et ont utilisé comme techniques de caractérisation la microscopie électronique à transmission (MET), la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) et l'EDS. Ils ont montré que la phase intermétallique se forme à 200°C, ce qui est proche de la température mesurée par Ogawa. Cependant la stœchiométrie annoncée est différente : Ni<sub>3</sub>GaAs au lieu de Ni<sub>2</sub>GaAs. Ce résultat important est confirmé par des calculs de ratios volumiques, où l'épaisseur de la phase formée est presque deux fois l'épaisseur de la couche de nickel déposée (88 nm), ce qui confirme la présence de trois atomes de Ni dans la phase hexagonale (voir annexe I). Cette phase est aussi en épitaxie avec le substrat avec la relation :

$$\text{GaAs } \{0\bar{1}11\} // \{01\bar{1}2\} \text{ Ni}_3\text{GaAs et } \langle 001 \rangle \text{ GaAs} // \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle \text{ Ni}_3\text{GaAs.}$$

Il est à noter que la structure de Ni<sub>3</sub>GaAs est la même que celle de Ni<sub>2</sub>GaAs (structure hexagonale de type NiAs). Les deux atomes de Ni occupent les positions (0, 0, 0) et (0, 0, 1/2) comme dans la maille Ni<sub>2</sub>GaAs, le 3<sup>e</sup> atome de Ni quant à lui, occupe les positions (1/3, 2/3, 3/4) et (2/3, 1/3, 1/4) (avec un taux d'occupation de 50%). Le Gallium et l'Arсениc occupent les positions (1/3, 2/3, 1/4) et (2/3, 1/3, 3/4) de façon désordonnée (voir Figure 14b). Lors de recuits à des températures supérieures à 400°C, la phase Ni<sub>3</sub>GaAs présente un changement de composition, elle devient moins riche en Nickel et les proportions de Gallium et d'Arсениc changent aussi. Vers 600°C, elle se décompose en NiGa et NiAs comme l'avait déjà remarqué Ogawa.



**Figure 14: Structure de a) Ni<sub>2</sub>GaAs et de b) Ni<sub>3</sub>GaAs, de groupe d'espace P6<sub>3</sub>/mmc : les atomes de Ni sont en vert, ceux de Ga en bleu et ceux d'As en rose**

Dans la littérature, dans le cas de la réaction à l'état solide dans les couches minces de Ni sur GaAs, on trouve donc deux écoles. Chacune donne une composition de la première phase de type  $Ni_xGaAs$  ; l'une dit que c'est  $Ni_2GaAs$  et l'autre dit que c'est  $Ni_3GaAs$  qui se forme au premier stade, et que ce soit pour  $Ni_2GaAs$  ou bien  $Ni_3GaAs$ , la phase formée présente une forte texture. A haute température, il est observé que la phase ternaire se décompose en deux composés binaires sauf dans le cas d'un substrat d'orientation (111) selon les observations de Lahav [39]. En fait, nous pouvons supposer que Scobey et al. [36] ont aussi formé une phase ternaire  $Ni_xGaAs$  ( $2 \leq x \leq 3$ ) à basse température ( $< 350$  °C) qui se transforme en une phase ternaire ou en phases binaires dont la phase NiAs. Toutefois dans leur travail, ils n'ont mentionné que la présence d'une seule phase NiAs.

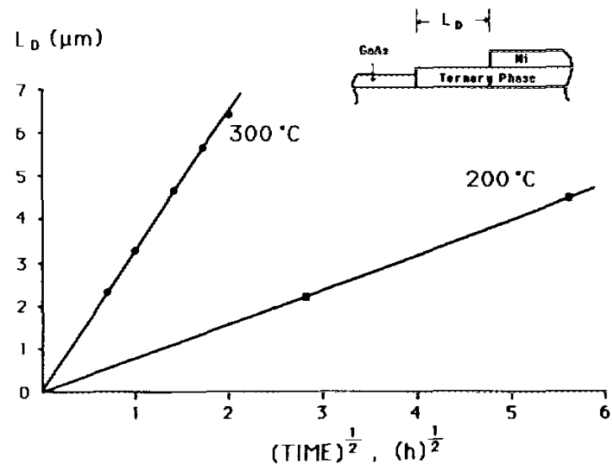
La différence de composition chimique de la 1<sup>ère</sup> phase ternaire peut dépendre de plusieurs facteurs. Nous pouvons écarter la méthode de dépôt de la couche de Ni, car tous les chercheurs mentionnés dans le tableau 1, ont utilisé la même méthode d'évaporation par faisceau d'électrons.

Par conséquent, cette différence peut être liée à l'état initial du substrat avant le dépôt, à l'orientation du substrat mais peut-être et surtout au manque de précision des techniques de caractérisation utilisées (EDS, RBS). Le Tableau 2 résume les différents résultats trouvés dans la littérature.

En conclusion, que ce soit dans le cas des films minces ou des échantillons massifs, plusieurs facteurs jouent sur la nature des phases formées du point de vue chimique, structural et même sur la séquence de formation du composé intermétallique. Il est à noter aussi que vu les faibles différences de composition chimique supposées entre les différentes phases existantes, la caractérisation de ces compositions est parfois trop imprécise pour conclure à des similitudes ou des différences entre ces phases.

### **Cinétique :**

Les études sur la cinétique de formation la phase  $Ni_3GaAs$  sont rares, Chen et al [40] se sont intéressés à la croissance latérale de l'intermétallique pour étudier sa cinétique. Ils ont montré que l'épaisseur de la phase  $Ni_3GaAs$  varie de manière parabolique en fonction du temps, ce qui veut dire que la formation de la phase  $Ni_3GaAs$  est contrôlée par la diffusion. D'après les courbes de la Figure 15, Chen et al. ont trouvé des coefficients de diffusion D pour les échantillons recuit à 200°C :  $D=8,6.10^{-15}cm^2/s$  et à 300°C :  $D= 5,3.10^{-16}cm^2/s$ .



*Figure 15 : Tracé des épaisseurs de la phase ternaire formée en fonction de la racine carrée du temps pour les échantillons recuits à 200 et 300 °C [37]*

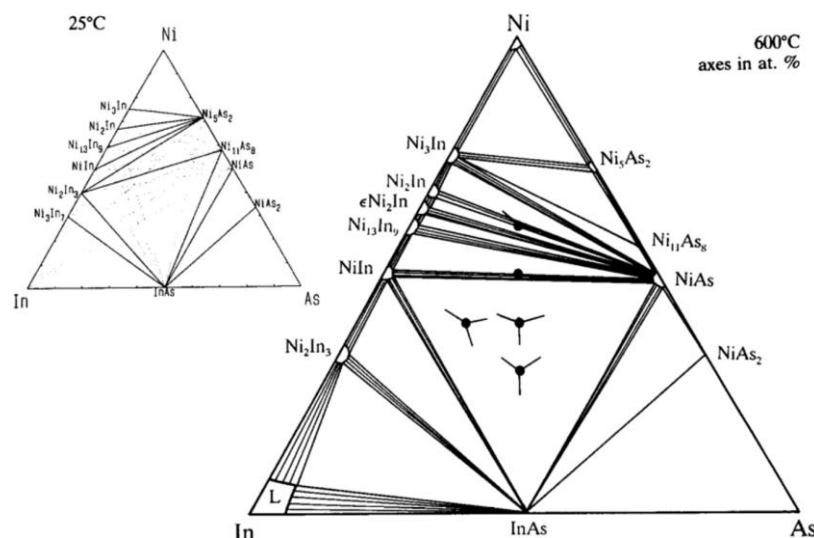
	$e_{Ni}(nm)$	(hkl)	a(Å)	c(Å)	$\frac{V_{phase}}{V_{Ni}}$	200-400°C	Relation d'épitaxie	400-580°C	600°C	Techniques de caractérisation
<b>Ogawa</b> [37]	110	(111)	3,84	4,96	2,09	Ni <sub>2</sub> GaAs	<0001>Ni <sub>2</sub> GaAs//<111>GaAs et <11-20>Ni <sub>2</sub> GaAs // <110>	NiAs+ NiGa		AES et RHEED
<b>Lahav</b> [39]	35-250	(100) (111)	3,83	5,04	2,9	Ni <sub>2</sub> GaAs Ni <sub>2</sub> GaAs	(10-11) Ni <sub>2</sub> GaAs // (001) GaAs et [1-210] Ni <sub>2</sub> GaAs // [-110] GaAs (0001) Ni <sub>2</sub> GaAs // (111) GaAs et [1-210] Ni <sub>2</sub> GaAs // [-110] GaAs	NiAs+ Ni <sub>2-x</sub> GaAs <sub>1-x</sub>  Ni <sub>2</sub> GaAs	NiAs+ NiGa  Ni <sub>2</sub> GaAs	XRD, MET , EDS, AES
<b>Sands</b> [38]	44	(100)	3,9	5,0	2,0	Ni <sub>3</sub> GaAs	GaAs{0-11}://{0-112}Ni <sub>3</sub> GaAs et <011>GaAs //<2-1-10>Ni <sub>3</sub> GaAs.	Ni <sub>3</sub> Ga <sub>2-γ</sub> As <sub>γ+</sub> Ni <sub>2</sub> Ga <sub>z</sub> As <sub>2-z</sub>	NiAs+ NiGa	MET et EDS

**Tableau 2: Récapitulatif des différentes études sur Ni/GaAs comprenant la composition et la séquence des phases intermétalliques**

### I.4.3 Le système Ni/InAs :

Comparé avec le système Ni/GaAs, les études des contacts de type Ni/InAs sont rares. D'ailleurs, les références bibliographiques trouvées ne concernent que les poudres de In-Ni-As (pour déterminer diagramme d'équilibre), ou les nanofils de  $Ni_xInAs$  [51–53] pour les nouvelles architectures des transistors FET (Field Effect Transistor). En effet, ces nanofils ont été envisagés car ils permettent l'amélioration des propriétés électrostatiques des transistors à l'échelle nanométrique et peuvent être assemblés ou imprimés sur n'importe quel substrat, y compris le plastique et le papier[51]. D'après ces études, il n'y a pas de consensus sur la composition chimique, la structure et les propriétés des phases formées. De plus, aucune étude n'a été faite sur des couches minces de Ni sur InAs.

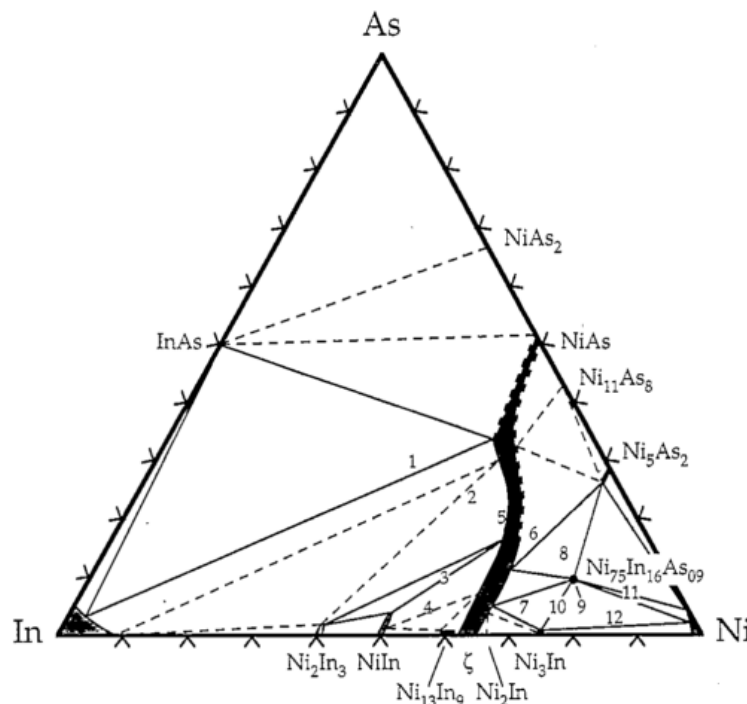
Jan[54] a trouvé une phase sous forme de poudre avec une composition correspondant à  $Ni_3InAs$ . Il a étudié cette phase après une trempe à haute température ( $600^\circ C$ ) par diffraction des rayons X (DRX). Cette phase est cristallisée avec la structure hexagonale de type NiAs comme la phase  $Ni_3GaAs$  et ses paramètres de maille sont  $a = 3,956\text{\AA}$  et  $c = 5,191\text{\AA}$ . Il a observé une légère différence entre les positions des pics des diagrammes de DRX à  $600^\circ C$  et à la température ambiante, plus la présence de nouveaux pics de faibles intensités dans le diagramme à  $25^\circ C$ . L'explication de cette différence est qu'il y aurait une transformation de phases entre  $600^\circ C$  et  $25^\circ C$ , cette hypothèse a été confirmée par l'analyse thermique différentielle (ATD) lors de la formation de la phase.



**Figure 16 : Diagrammes d'équilibre du système In-Ni-As à  $25^\circ C$  à gauche et à  $600^\circ C$  à droite. Les grands symboles désignent les compositions des échantillons bruts utilisés pour déterminer l'isotherme du diagramme de phase[54].**

Ensuite, Klingbeil et Schmid-Fetzer[54] ont analysé par diffraction des rayons X, cinq échantillons pour établir un diagramme d'équilibre des phases du système In-Ni-As à 600°C. Ils ont comparé leurs résultats avec un diagramme d'équilibre à 25°C qui a été fait à partir de données thermodynamiques expérimentales [55–57]. Leurs résultats expérimentaux sont en contradiction avec ceux de Jan, car ils ne montrent pas la présence de la phase Ni<sub>3</sub>InAs mais la présence de trois phases binaires : Ni<sub>2</sub>In, Ni<sub>3</sub>In et NiAs. D'autre part, ils ont observé l'équilibre thermodynamique entre InAs et quatre phases : Ni<sub>2</sub>In<sub>3</sub>, NiIn, NiAs<sub>2</sub> et NiAs.

Un autre résultat a été publié par Swenson et Chang qui ont établi un autre diagramme d'équilibre In-Ni-As à 600°C [58], en utilisant la DRX et la microanalyse par sonde électronique pour caractériser leurs douze échantillons. Ils ont démontré que la réaction Ni/InAs génère la formation de plusieurs phases binaires et une seule phase ternaire de composition moyenne Ni<sub>0.75</sub>In<sub>0.16</sub>As<sub>0.09</sub> (Ni<sub>3</sub>In<sub>0.64</sub>As<sub>0.36</sub>) qui cristallise dans la structure cubique BiF<sub>3</sub> ou Fe<sub>3</sub>Si (D0<sub>3</sub>), avec le paramètre de maille a= 5.8437 ± 0.0008 Å. Cette phase possède une très petite gamme d'homogénéité de composition. Ils ont observé trois phases : la phase liquide riche en In, NiAs<sub>2</sub> et NiAs, en équilibre thermodynamique avec InAs. L'observation la plus étonnante dans ce diagramme est l'existence d'une phase en solution qui existe depuis la composition NiAs jusqu'au système binaire Ni-In et qui va porter le nom de ζ. Cette phase présente la même structure hexagonale B8 que NiAs.



**Figure 17 : Diagramme d'équilibre du système In-Ni-As à 600 ° C. Les chiffres dans le diagramme représentent les numéros des échantillons utilisés. Les lignes en pointillés présentent les phases déduites de la règle de phase, tandis que les phases observées expérimentalement sont représentées en utilisant des lignes continues [55]**

Sur le système Ni/InAs sous forme de nanofilms, les chercheurs ne sont pas d'accord entre eux sur la composition chimique de la phase  $Ni_xInAs$  obtenue. Certains pensent qu'il s'agit de  $Ni_2InAs$  [52] et d'autres de  $Ni_3InAs$  [51,53,59,60]. La technique utilisée pour déterminer la composition chimique de cette phase est systématiquement l'EDS, toutefois cette technique basée sur un étalonnage initial, peut ne pas être suffisamment précise. Par ailleurs, toutes les études affirment que la formation de ce composé intermétallique  $Ni_xInAs$  est contrôlée par la diffusion. D'autre part, Chueh and al [51] ont montré l'existence d'une phase de composition chimique  $Ni_3InAs$ , qui croît en épitaxie avec le substrat InAs, selon la relation :  $(\bar{2}20)InAs//(\bar{1}\bar{1}0)Ni_3InAs$  et  $[112]InAs//[001]Ni_3InAs$ .

Récemment Schusteritsch and al. [60] ont présenté une approche générale applicable pour étudier la structure cristalline et les propriétés de nouveaux composés d'interface, c'est l'approche ab initio. Ils se sont basés dans leurs calculs sur les cinq structures de basse énergie de  $Ni_3InAs$  avec les groupes d'espace Pmmn, Pbcm, P21/m, Cmcm et  $R\bar{3}$  et d'après leurs résultats la structure cristalline obtenue est orthorhombique (Cmcm) de paramètres de maille  $a=10,76\text{\AA}$  ;  $b=5,38\text{\AA}$  et  $c= 3,75\text{\AA}$  [60]. Aucune étude expérimentale ne confirme ces résultats.

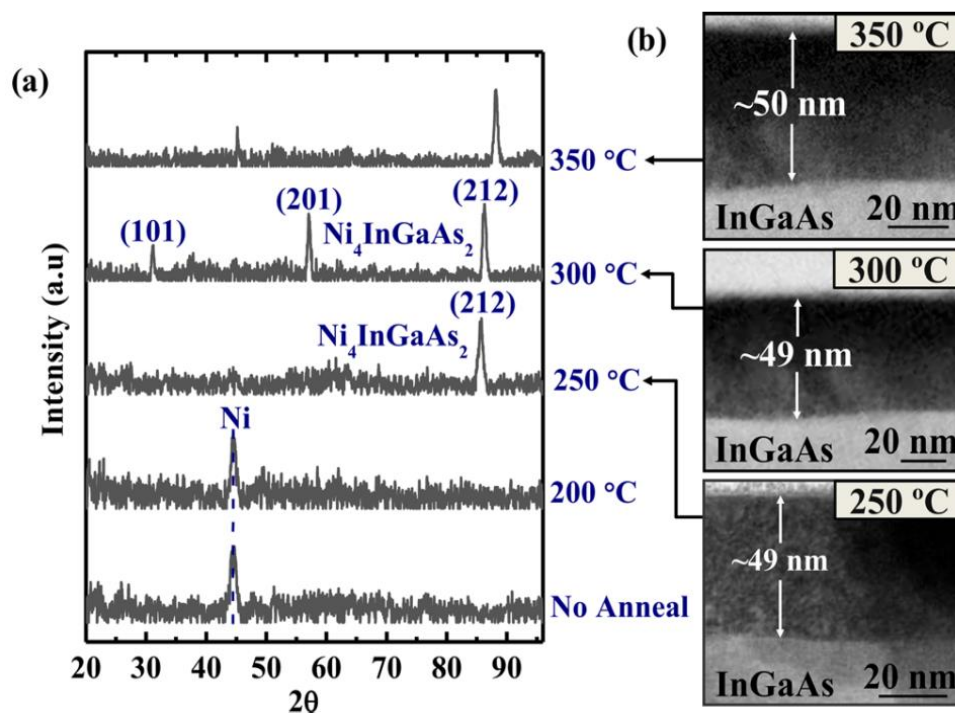
#### **I.4.4 Le système Ni/In<sub>0,53</sub>Ga<sub>0,47</sub>As**

En 2010, Kim et al ont été les premiers à utiliser le procédé d'auto-alignement pour fabriquer des contacts Ni/InGaAs dans les MOSFET sans s'intéresser à la chimie de ce contact ni à la cinétique de sa formation [32]. Ce système, limité au substrat de plus grand intérêt In<sub>0,53</sub>Ga<sub>0,47</sub>As, est encore peu étudié [30,46–54]. Les résultats indiquent que la réaction à l'état solide entre un film mince de Ni et le substrat In<sub>0,53</sub>Ga<sub>0,47</sub>As, lors d'un traitement thermique à basse température ( $\leq 250^\circ\text{C}$ ), conduit à la formation d'un intermétallique de structure de type NiAs. Tous les travaux mentionnent que cet intermétallique  $Ni_xIn_{0,53}Ga_{0,47}As$  croît en épitaxie avec le substrat, toutefois il n'y a pas de consensus entre les auteurs sur la composition chimique et les paramètres de maille de la phase formée ni sur la relation d'épitaxie (voir tableau 2).

Zhang et al [61,62] ont formé la phase intermétallique après un recuit rapide à  $250^\circ\text{C}$  et par des mesures EDX, ont déterminé sa composition comme étant Ni :In :Ga :As=51:12:14:23 soit environ  $Ni_2In_{0,5}Ga_{0,5}As$ . Leur étude s'est toutefois focalisée sur les propriétés électriques du contact validant ainsi la faible résistivité du contact obtenu par le procédé Salicide.



Ivana et al. [63] ont réalisé des recuits rapides à 200°C, 250°C, 300°C et 350°C. Ils ont associé au pic (21 $\bar{3}$ 2) obtenu sur les diagrammes de DRX, la phase Ni<sub>4</sub>InGaAs<sub>2</sub>. Après un recuit à 250°C, l'épaisseur de la phase obtenue est de 49 nm après consommation totale de 29 nm de Ni, mais après un recuit à 300°C, deux pics de diffraction supplémentaires apparaissent et sont de nouveaux associés à Ni<sub>4</sub>InGaAs<sub>2</sub> (10 $\bar{1}$ 1) et (20 $\bar{2}$ 1) sans changement d'épaisseur. Ceci est expliqué par le fait qu'il existe une légère différence d'orientation entre le film formé à 300°C et celui formé à 250°C. A 350°C les auteurs supposent que le décalage du pic (21 $\bar{3}$ 2) est dû à une légère différence dans la composition de la phase Ni<sub>4</sub>InGaAs<sub>2</sub> formée (Figure 18).



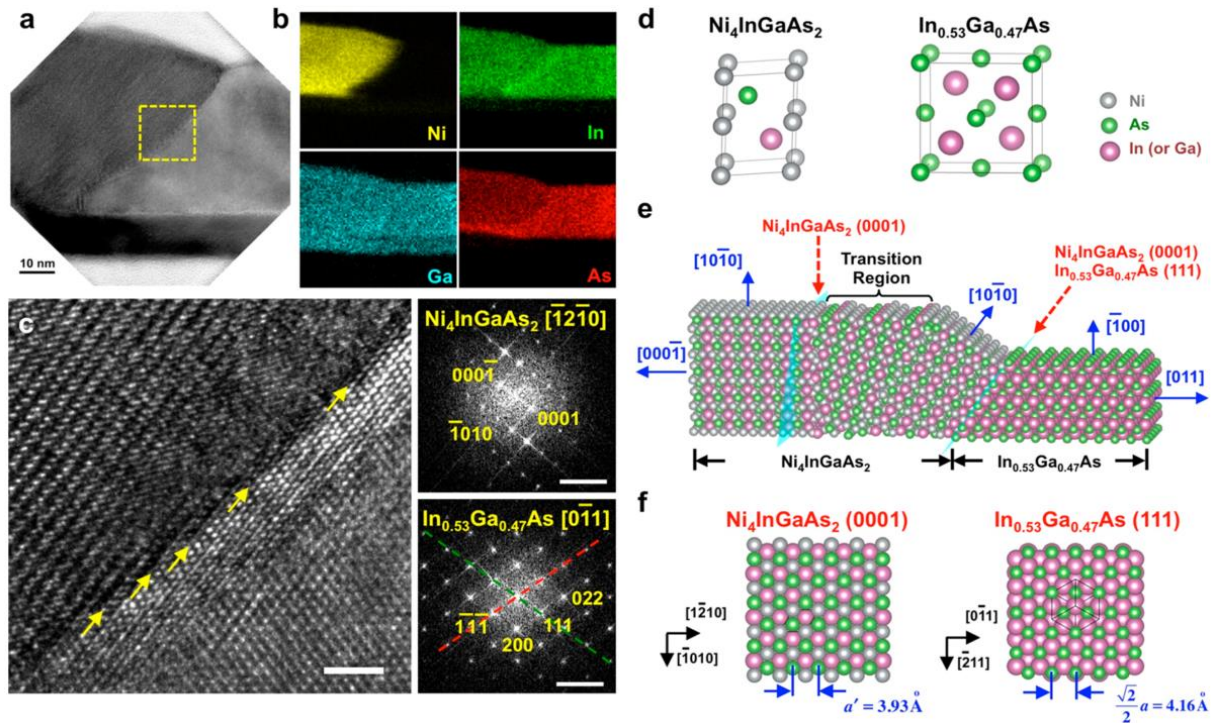
**Figure 18 :** (a) Diagramme de diffraction des rayons X pour différents recuits du système Ni/InGaAs. (b) Images de MET montrant l'épaisseur de films formés à 250, 300 et 350 °C [63].

Shekhter et al.[64] ont trouvé après un recuit rapide à 250°C que la réaction à l'état solide entre Ni et In<sub>0,53</sub>Ga<sub>0,47</sub>As conduisait à la formation d'une phase intermétallique de composition uniforme 4:1:1:2=Ni:In:Ga:As qui peut s'écrire sous la forme Ni<sub>2</sub>In<sub>0,53</sub>Ga<sub>0,47</sub>As en accord avec les résultats précédents.

Chen et Dayeh [65] ont réalisé le dépôt d'une nanostructure originale sous forme de nanocanaux métalliques de Ni de différentes épaisseurs et largeurs, pour étudier pour la première fois la cinétique de réaction entre Ni et In<sub>0,53</sub>Ga<sub>0,47</sub>As.

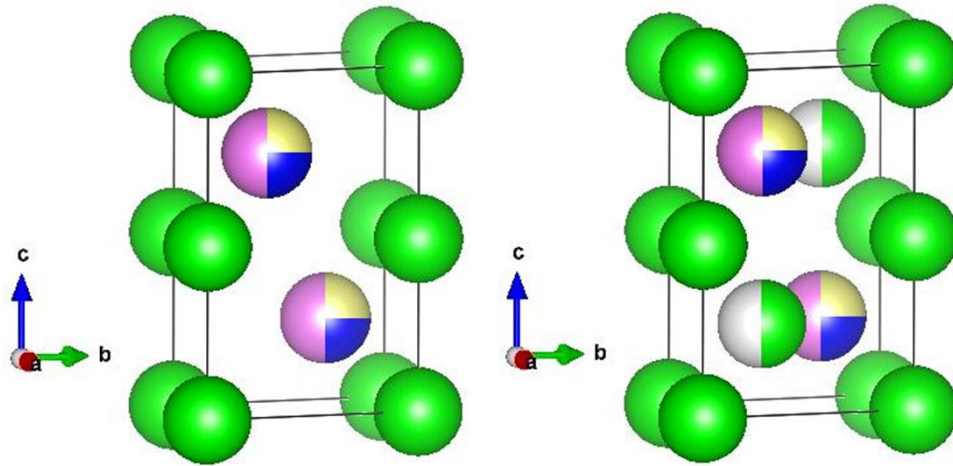
Après des recuits rapides à 250°C, 275°C et 300°C, ils ont utilisé la MET et l'EDX, pour identifier la phase intermétallique. Comme dans les études précédentes, ils ont observé une phase de structure hexagonale et de composition correspondant à  $Ni_4InGaAs_2$ .

La Figure 19 montre les résultats de MET et EDX sur la composition et les relations d'épitaxie. De plus, la croissance parabolique obtenue pour les trois températures de recuit indique clairement que la diffusion pilote la formation de cette phase. Les coefficients de diffusion déduits pour chaque température (250 °C, 275 °C et 300 °C) sont respectivement  $2,59 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $7,97 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  et  $28,9 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ .



**Figure 19 : Caractérisation par MET et analyse structurale de l'interface  $Ni_4InGaAs_2 / In_{0.53}Ga_{0.47}As$ . a) Image MET de la structure cristalline à l'interface. b) Cartographie élémentaire EDX de Ni, In, Ga et As près de l'interface. c) image de METHR à la position indiquée par le carré jaune dans (a) à l'interface Ni (contraste foncé)/InGaAs (contraste clair. d) e) et f) Illustrations schématiques de la structure hexagonale de  $Ni_4InGaAs_2$  et de la structure de  $In_{0.53}Ga_{0.47}As$  et de la relation d'épitaxie entre ces deux structures [63]**

Perrin and al.[66] ont étudié la composition et la morphologie de la phase formée lors de la réaction à l'état solide entre Ni et  $In_{0.53}Ga_{0.47}As$  après un recuit rapide à 350°C. Grâce à la sonde atomique tomographique (SAT), Perrin et al. ont déduit précisément la composition chimique de la phase et il s'agit de la phase  $Ni_3In_{0.53}Ga_{0.47}As$ .



**Figure 20 : a) Structure de  $Ni_2In_{0,5}Ga_{0,5}As$  et b) Structure de  $Ni_3In_{0,5}Ga_{0,5}As$  de groupe d'espace  $P6_3/mmc$  : les atomes de Ni sont en vert, ceux de Ga en bleu, ceux de In en jaune et ceux d'As en rose**

Zhiou et al [67] sont allés plus loin dans leur analyse de la réaction Ni/  $In_{0,53}Ga_{0,47}As$  en réalisant des mesures de figures de pôles in situ au cours de recuits de 250°C à 550°C. Ils ont mis en évidence un changement de texture de la phase  $Ni_3InGaAs$ . Ainsi au début des recuits (basse température), la relation d'épitaxie est la suivante :  $Ni_3InGaAs (10\bar{1}0)/(001)$   $InGaAs$  et  $Ni_3InGaAs [0001]// [110]$   $InGaAs$  (type A), puis à partir de 350°C, elle évolue vers une nouvelle texture (de type B) :  $Ni_3InGaAs (0001)/(111)$   $InGaAs$  et  $Ni_3InGaAs [1\bar{2}10]// [110]$   $InGaAs$  jusqu'à la fin des recuits.

Du point de vue cristallographique, il n'est pas possible de distinguer les phases quaternaires  $Ni_3In_{0,53}Ga_{0,47}As$  et  $Ni_2In_{0,53}Ga_{0,47}As$  (ou  $Ni_4(InGaAs)_2$ ). Les deux phases ont la même structure hexagonale de type NiAs avec des paramètres peu différents (voir tableau 3). Comme on peut le voir sur la Figure 20, la seule différence dans la structure est l'occupation de deux des quatre sites tétraédriques par un atome de Ni supplémentaire (avec un taux d'occupation de 50% sur chacun des sites). Toutefois, la présence d'un atome de Ni supplémentaire conduit à une valeur bien différente si l'on calcule le rapport entre le volume de la phase formée et celui du Nickel consommé (voir annexe 1).

$$\frac{V_{Ni_2InGaAs}}{V_{Ni}} = 3 \text{ et } \frac{V_{Ni_3InGaAs}}{V_{Ni}} = 2$$

Dans le cas des films minces, il suffit de mesurer les épaisseurs formées pour vérifier ce rapport. Le tableau 2 laisse supposer que Ivana et al.[63] et Shekhter et al.[64] ont formé la phase  $Ni_3In_{0,53}Ga_{0,47}As$  et non pas la phase  $Ni_2In_{0,53}Ga_{0,47}As$ .

**Tableau 3 : Récapitulatif des différentes études sur Ni/InGaAs comprenant les valeurs des paramètres de maille et les relations d'épitaxie**

$Ni_xIn_{0,53}Ga_{0,47}As$	a (Å)	c (Å)	$\frac{V_{phase}}{V_{Ni}}$	Technique de caractérisation	Orientation
<b>Ivana et al [63]</b> $Ni_2In_{0,53}Ga_{0,47}As$	3,96	5,16	1,7	DRX, MET	$Ni_2In_{0,53}Ga_{0,47}As$ (11 $\bar{2}$ 0) // InGaAs (110) $Ni_2In_{0,53}Ga_{0,47}As$ [0001] // InGaAs [1 $\bar{1}$ 0]
<b>Shekhter et al [64]</b> $Ni_2In_{0,53}Ga_{0,47}As$	3,89	5,09	2	Figures de pôle, SIMS, MET	$Ni_2In_{0,53}Ga_{0,47}As$ (10 $\bar{1}$ 0) // InGaAs (001) $Ni_2In_{0,53}Ga_{0,47}As$ [0001] // InGaAs [01 $\bar{1}$ ]
<b>Chen et Dayeh [65]</b> $Ni_2In_{0,53}Ga_{0,47}As$	3,93	5,10	3	MET, EDX	$Ni_2In_{0,53}Ga_{0,47}As$ <sub>2</sub> (0001) // InGaAs (111) $Ni_2In_{0,53}Ga_{0,47}As$ [ $\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 0] // InGaAs [0 $\bar{1}$ 1]
<b>Perrin et al [66]</b> $Ni_3In_{0,53}Ga_{0,47}As$	3,87	5,03	2	DRX, Sonde, MEB, MET	/
<b>Zhiou et al [67]</b> $Ni_3In_{0,53}Ga_{0,47}As$	3,87	5,03	2	figures de pôles	$Ni_3In_{0,53}Ga_{0,47}As$ (10 $\bar{1}$ 0) // (001) InGaAs $Ni_3In_{0,53}Ga_{0,47}As$ [0001] // [110] InGaAs (type A) $Ni_3In_{0,53}Ga_{0,47}As$ (0001) // (111) InGaAs et $Ni_3In_{0,53}Ga_{0,47}As$ [ $\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 0] // [110] InGaAs (type B)

Plusieurs travaux ont montré des résultats similaires à ceux de Zhiou et al. En effet, pour des recuits à 400°C, Shekhter et al. ont trouvé que la phase est texturée de type A cependant Chen et al. ont observé que la phase formée est en épitaxie avec le substrat avec une texture de type B. De même pour Ivana et al, après un recuit à 250°C, ils ont trouvé la phase texturée de type B. Ainsi que pour le système Ni/GaAs nous avons donc trouvé des contradictions dans les résultats sur les compositions et sur les relations d'épitaxie.

**Résumé :**

*Dans ce chapitre nous avons commencé par un rappel du contexte industriel qui a motivé notre étude. Ensuite, nous avons abordé les phénomènes mis en jeu dans la formation des contacts. Nous avons rappelé les principes de la diffusion réactive qui nous serviront à analyser les cinétiques de formation et interpréter nos résultats. Enfin, nous avons réalisé un état de l'art sur les résultats reportés dans la littérature sur tous les systèmes étudiés : Ni/GaAs, Ni/InAs et Ni/InGaAs.*

# **Chapitre II:**

## **Partie**

### **expérimentale**



D'une façon générale, ce travail de cette thèse est basé sur la compréhension des phénomènes mis en jeu au niveau de l'interface entre une couche mince de Nickel et un substrat semi-conducteur de type III-V, en l'occurrence le GaAs et le InAs. L'objectif final est de pouvoir par la suite relier les propriétés et les caractéristiques des contacts Ni/In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As au procédé de fabrication comme mentionné dans le chapitre précédent. Les substrats utilisés pour fabriquer les contacts dans cette étude, sont des substrats de GaAs et InAs monocristallins, de même orientation (100). L'épaisseur de ces substrats est de l'ordre de 500 µm. Et les couches de Ni et de TiN (couche de protection) ont été élaborées par pulvérisation cathodique.

Le but de ce travail de thèse est d'étudier les mécanismes de croissance lors d'une réaction à l'état solide d'un film mince (de 20 à 500 nm) de Ni avec un substrat (GaAs ou InAs) du point de vue chimique et structural ainsi que la cinétique de formation des phases formées. Nous avons effectué principalement des traitements thermiques pour activer le phénomène de diffusion et déterminer les paramètres qui le régissent. La caractérisation s'est faite en utilisant la diffraction des rayons X *in-situ* et *ex-situ*, ainsi que d'autres techniques complémentaires sur certains échantillons et présentées dans ce chapitre. Nous allons commencer par la présentation de la méthode d'élaboration des échantillons, puis nous allons définir le principe général des techniques de caractérisation utilisées durant cette étude.

## **II.1 Technique d'élaboration des échantillons :**

### **II.1.1 Nettoyage des substrats :**

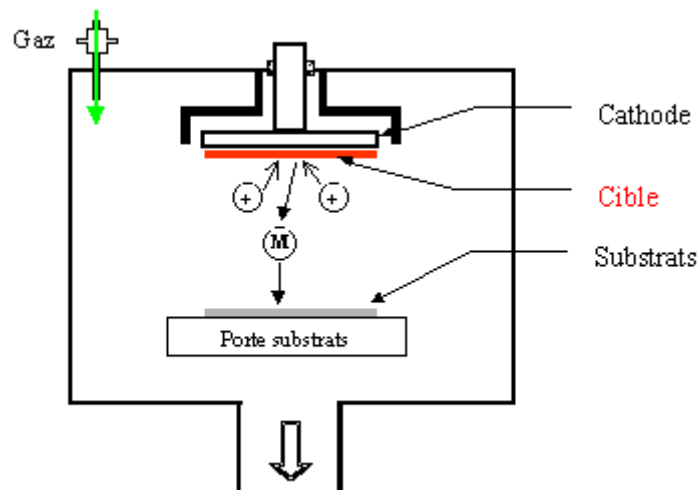
L'état initial de la surface des substrats peut jouer un rôle important dans le cas des dépôts de films minces et peut influencer sur les réactions interfaciales.

Nos échantillons ont tous subi la même préparation : le substrat a été plongé dans un bain de solution diluée d'acide nitrique HNO<sub>3</sub>, pour enlever la couche d'oxyde. Même si cette couche n'est que de l'ordre de quelques nanomètres d'épaisseur, elle peut empêcher la diffusion de Ni vers le substrat. Après ce nettoyage de la surface, le substrat a pu être introduit dans l'enceinte de pulvérisation cathodique pour y recevoir les différents dépôts.

## II.1.2 Dépôt par pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est la méthode la plus utilisée pour réaliser des dépôts de couches minces métalliques sur un substrat semi-conducteur, surtout dans la microélectronique et la fabrication des transistors.

Dans le cadre de ce travail, cette méthode a été utilisée pour déposer le Ni sur les substrats GaAs et InAs. Son principe est basé sur l'éjection des atomes de la cible de Ni introduite dans une chambre sous vide de  $10^{-8}$  mbar. Cette cible est placée sur la cathode qui subit une tension négative de 0,3 à 0,5 kV; et en face est placé le substrat, qui servira d'anode. Le dépôt s'effectue sous atmosphère d'argon. Lorsqu'on arrive à un vide autour de  $10^{-2}$ - $10^{-4}$  mbar, ce gaz s'ionise grâce au champ électrique créé entre les deux électrodes. Les ions formés sont accélérés pour pulvériser le matériau de la cible et arracher des atomes de Ni.



*Figure 21 : Représentation schématique des positions des deux cathodes et du substrat pendant dépôt dans le bâti de pulvérisation cathodique*

Ces derniers se condensent sur le substrat par effet magnétique dû à des aimants permanents disposés à l'arrière de la cathode, pour former une couche à la surface (voir Figure 21). Nos échantillons ont été élaborés au sein du centre d'International Business Machines 'IBM' à Watson U.S.A. Trois types d'échantillons ont été élaborés pour l'étude du système Ni/GaAs, avec des épaisseurs différentes de la couche de Nickel : 20 nm, 100 nm et 500 nm. Pour le système Ni/InAs, nous avons travaillé sur un seul type d'échantillon dont l'épaisseur de la couche de Nickel est de 100 nm. Afin de protéger la couche métallique déposée, nos dépôts ont tous été capés par une couche de TiN de 20 nm d'épaisseur, déposée de la même manière.



## II.2 La diffraction et la réflectivité des rayons X :

### II.2.1 La diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X sert à l'identification des phases cristallines présentes dans l'échantillon. La bibliographie sur les systèmes Ni/III-V montre que c'est la technique principalement utilisée dans l'identification des phases formées pour les trois systèmes  $Ni_xGaAs$ ,  $Ni_xInAs$  et  $Ni_xInGaAs$ .

Le principe de la diffraction des rayons X est donné comme suit: quand un faisceau incident de rayons X arrive à la surface de l'échantillon analysé, les rayons X interagissent avec le nuage électronique des atomes. Parmi les interactions possibles, il y a la diffusion élastique de ces rayons dans toutes les directions de l'espace avec la même longueur d'onde et la même énergie.

Dans le cas des cristaux, dès qu'il y a une périodicité dans le réseau, il y a des interférences entre les faisceaux diffusés par chaque atome. Ces interférences vont être constructives (les ondes s'additionnent) ou destructives (les ondes s'annulent) et les interférences constructives vont former le faisceau diffracté. Cette diffraction ne peut avoir lieu que si la condition de Bragg est vérifiée. Cette loi relie la différence de marche entre les rayons diffractés à la longueur d'onde du faisceau incident ainsi qu'à son angle d'incidence  $\theta$  (Figure 22). La loi de Bragg est donnée comme suit:

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta \quad (28)$$

Avec :

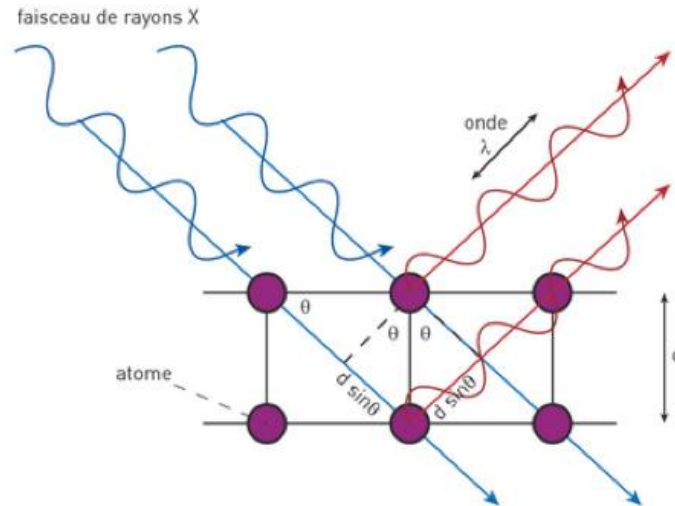
$d_{(hkl)}$  : la distance inter-réticulaire de la famille de plan (hkl),

$\theta$  : l'angle entre le faisceau incident des rayons X et la surface de l'échantillon,

$\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau incident,

$n$  : l'ordre de diffraction (nombre entier).

En conséquence, on ne détecte les interférences constructives (rayons X diffractés) que pour certains angles de déviation  $2\theta$  et ces angles de déviation sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline.



**Figure 22: Schéma de principe de la diffraction des rayons X**

L'intensité diffractée par un cristal dépend de la dimension et de la forme du cristal via le facteur de forme  $L$ , qui prend en compte les effets des interférences entre chaque maille et le facteur de structure  $F$  qui dépend de la somme des pouvoirs diffusants en chaque point de la maille[68], ce qui se traduit par cette expression :

$$I(\vec{R}) = |G(\vec{R})|^2 = |F(\vec{R}) L(\vec{R})|^2 \quad (29)$$

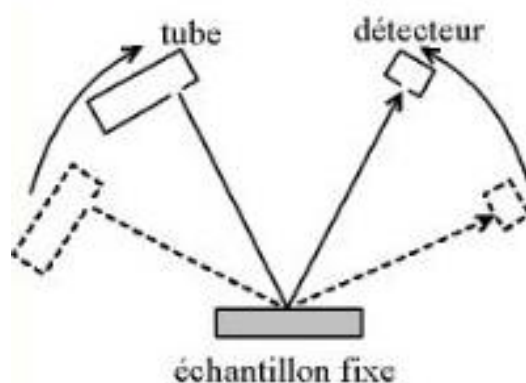
Où  $\vec{R}$  est le vecteur de direction dans le réseau réciproque.

Nous supposons que cette intensité est l'intensité intégrée correspondant à l'aire du pic de diffraction et nous supposons que ce pic est de forme gaussienne. Cette intensité est alors proportionnelle au volume de la phase diffractée, et dans le cas de couche suffisamment mince pour être traversée par le rayonnement, l'intensité dépend uniquement de l'épaisseur de cette couche. La variation de l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$  s'appelle un diagramme de diffraction[69]. Chaque diagramme de diffraction a été traité de façon à soustraire le fond continu. A partir du profil du pic de diffraction décrit par une fonction gaussienne, l'intensité intégrée est utilisée pour extraire l'épaisseur de la phase formée. La largeur de pic donnée par la largeur à mi-hauteur FWHM (Full Width at Half Maximum), mesurée à la mi-chemin entre le bruit de fond et le sommet du pic, dépend des micro-contraintes résiduelles, de la distribution de composition et/ou de la taille des cristallites[70].

### **A. Géométrie Bragg-Brentano:**

La géométrie utilisée dans ce travail est celle de Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ), réalisée avec un goniomètre à deux cercles de déplacement.

La source de rayons X et le détecteur des rayons X sont mobiles tandis que l'échantillon est fixe [71]. On utilise une géométrie symétrique avec la source de rayons X et le détecteur placés symétriquement par rapport à la normale à la surface de l'échantillon[72]. Cette géométrie est généralement valable pour l'analyse de poudres, composées de grains orientés aléatoirement, de telle sorte que statistiquement, toutes les orientations cristallines peuvent être visualisées. Dans le cas des films minces polycristallins où le film présente une texture, certaines orientations cristallines ne sont pas détectables, avec cette géométrie on n'observe que les grains dont les plans sont parallèles à la surface, et donc au substrat. Dans le cas de substrat monocristallin, on incline généralement l'échantillon d'un angle qui varie de  $-2^\circ$  à  $+2^\circ$  pour éviter d'observer les pics de diffraction les plus intenses du substrat qui peuvent masquer les pics correspondants aux phases formées. Cette géométrie avec la position de l'échantillon fixe est particulièrement adaptée à la réalisation d'expériences *in-situ* utilisant des fours.



**Figure 23 : Montage de la géométrie Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$**

Les phases formées lors des réactions sont identifiées soit en comparant les diagrammes obtenus avec les diagrammes de poudre expérimentaux de la base de données JCPDS[73], soit en les simulant avec un logiciel de cristallographie «CaRIne Crystallography» ou «VESTA» ( Visualization for Electronic and STructural Analysis).

Dans nos expériences, les diagrammes de diffraction *in-situ* et *ex-situ* ont été mesurés à l'aide de deux diffractomètres équivalents «Philips X'Pert MPD » et « PANalytical – Empyrean » avec la même géométrie. Dans ces diffractomètres, la source des rayons X est un tube à anode de cuivre, dont la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident utilisé est de  $1,5418 \text{ \AA}$  (moyenne entre  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$ ). En outre, deux détecteurs rapides de type « XCellerator » et « Pixel » ont été utilisés, permettant de réduire le temps de mesure en conservant un rapport signal/bruit important.

Les deux diffractomètres sont équipés de plusieurs supports porte-échantillons, on a utilisé les trois supports suivants :

**Le support réglable en z :** il permet de faire des mesures en DRX *ex-situ* à température ambiante en permettant un réglage précis du positionnement en hauteur de l'échantillon (voir Figure 24 a et d).

**La chambre en température Anton-Paar TTK450 :** c'est un four qui permet d'effectuer des analyses lors d'un recuit jusqu'à 450°C. Elle équipe le diffractomètre « Philips X'Pert MPD » (voir Figure 24 c).

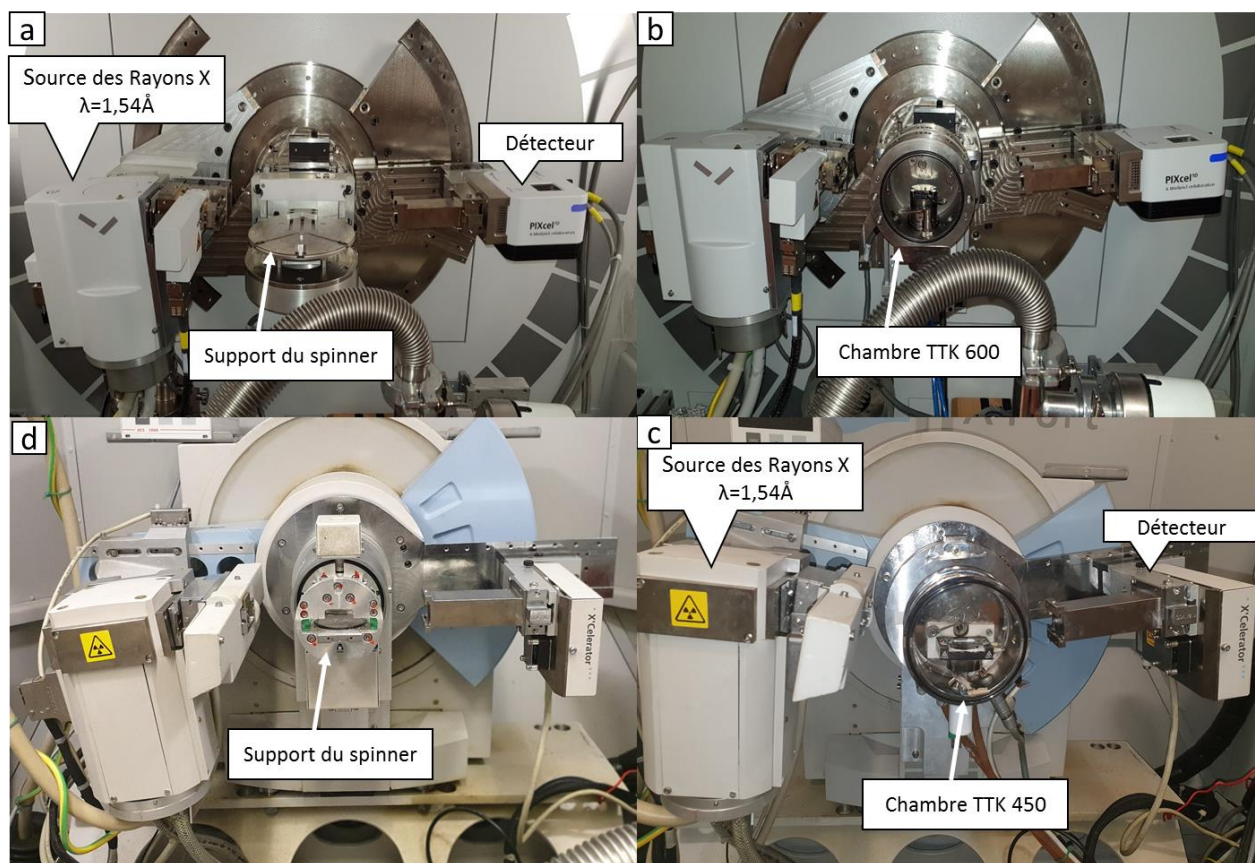
**La chambre en température Anton-Paar TTK600 :** Elle équipe le diffractomètre « PANalytical – Empyrean » et permet d'effectuer des recuits en température jusqu'à 600°C (voir Figure 24 b et c). Les deux chambres en température sont équipées de deux thermocouples, l'un en contact avec l'échantillon et l'autre au plus près de l'élément chauffant pour réguler la température.

Malgré la présence d'une couche protectrice de TiN sur nos échantillons, les expériences en température s'effectuent sous vide, le four est couplé à un groupe de pompage qui assure un vide secondaire pouvant atteindre  $10^{-6}$  mbar, quel que soit le four.

Deux types de mesures *in-situ* ont été réalisées :

- Par rampe (ou paliers): la température est régulièrement augmentée de quelques degrés (10°C en général) et à chaque palier, un diagramme de diffraction est enregistré. L'expérience se termine lorsqu'on a atteint une température maximale choisie.
- Par un recuit isotherme : une fois que la température du four atteint une valeur voulue, les diagrammes de diffraction sont enregistrés successivement.

Les diagrammes de diffraction sont réalisés sur une gamme angulaire  $2\theta$  limitée pour minimiser le temps d'enregistrement. Avec ces expériences, nous pouvons suivre l'évolution des phases formées en fonction de la température ou du temps. Les expériences isothermes permettent de déterminer le mécanisme qui pilote la formation et les paramètres cinétiques associés : coefficient de diffusion effective, énergie d'activation et temps d'incubation.



**Figure 24 :** Images du diffractomètre utilisé Philips X'Pert MPD et Empyrean - PANalytical : a) et d) équipé du plateau réglable en z et b) et c) équipé de la chambre en température TTK600

### B. Géométrie à quatre cercles :

On a vu précédemment l'utilité de la diffraction des rayons X en géométrie  $\theta$ - $2\theta$ . Cette méthode est limitée car seuls les plans parallèles à la surface de l'échantillon sont observés. Pour observer d'autres orientations, il faut pouvoir avoir plus de degrés de liberté sur le goniomètre d'où l'utilisation d'un diffractomètre à quatre cercles : les deux cercles  $\omega$  et  $2\theta$ , auxquels on rajoute  $\varphi$  (l'angle de rotation de l'échantillon dans son plan) et  $\psi$  (autour de l'axe qui est l'intersection du plan de diffusion et de la surface de l'échantillon). Dans cette mesure, on obtient l'intensité diffractée d'un échantillon avec la possibilité de faire varier les angles  $\varphi$  et  $\psi$ . La Figure 25 a) illustre la géométrie du diffractomètre à quatre cercles.

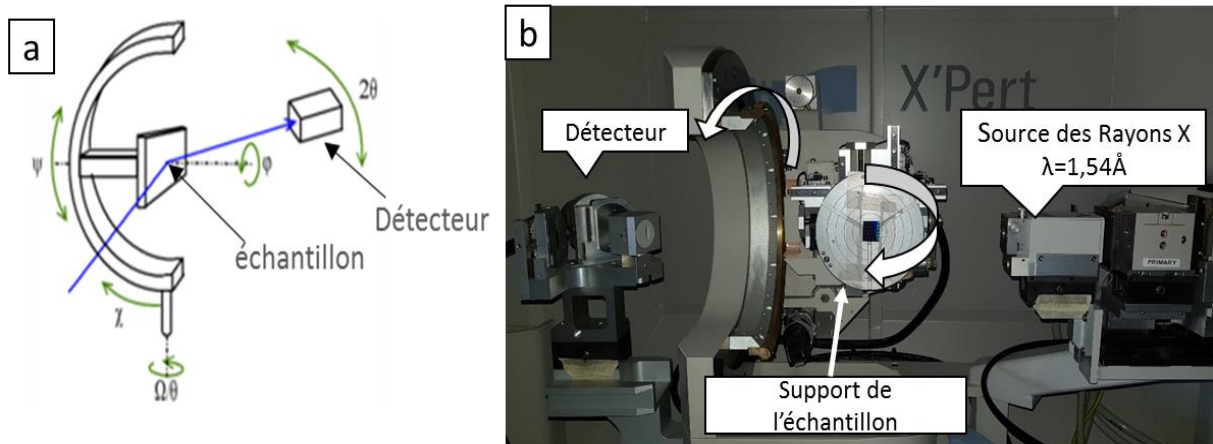


Figure 25 : a) Représentation d'un goniomètre quatre cercles et b) Diffractomètre de type X'Pert - MRD- PANalytical

a) Construction des figures de pôles :

Pour construire une figure de pôles d'un cristal, on se positionne en condition de Bragg avec un angle  $2\theta$  fixe, qui correspond à une distance interréticulaire d'une famille de plans donnée du matériau. Puis on se positionne à une valeur d'angle  $\psi$ , et on effectue un scan en variant l'angle  $\phi$  de  $0^\circ$  à  $360^\circ$ , puis on change la valeur de l'angle  $\psi$  et on mesure en faisant de nouveau varier  $\phi$ , et ainsi de suite. A la fin de la mesure on obtient la projection de l'intensité  $I_{2\theta}(\phi, \psi)$  sous une forme bidimensionnelle, le diagramme obtenu est appelé figure de pôle. Cette figure de pôle représente la projection stéréographique des intensités  $I_{2\theta}(\phi, \psi)$  [74]. La Figure 26 a) présente un exemple pour un échantillon de 20 nm de Ni sur un substrat de GaAs. Pour interpréter ces figures de pôles, on effectue des simulations de projections stéréographiques en utilisant un logiciel de simulation comme Carine Crystallography (Figure 26 b).

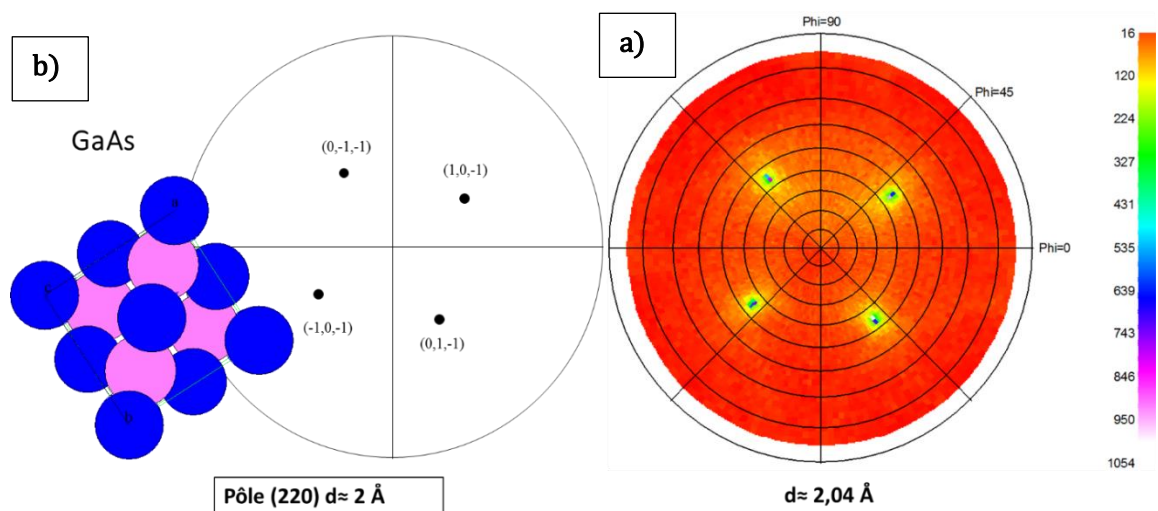


Figure 26 : Figure de pôle des plans  $\{110\}$  de GaAs à  $2\theta = 44.6^\circ$  et sa simulation correspondante



### ***b) Simulation des figures de pôle avec CaRIne Crystallography :***

La première étape consiste à tracer la structure cristallographique avec son groupe d'espace et ses paramètres de maille. Ensuite, la projection stéréographique nécessite de définir un plan de projection ou une direction de projection.

Si on prend le plan (001) comme plan de projection, la projection stéréographique est alors obtenue en fonction de l'orientation de la maille par rapport à ce plan de projection. Il est possible de modifier l'orientation de la maille selon les axes x, y ou z et de suivre le changement sur la projection stéréographique pour qu'elle s'accorde avec la projection stéréographique de la figure de pôle expérimentale et ainsi arriver à l'identification des pôles. Nous avons répété ces étapes avec chaque structure supposée présente dans notre échantillon.

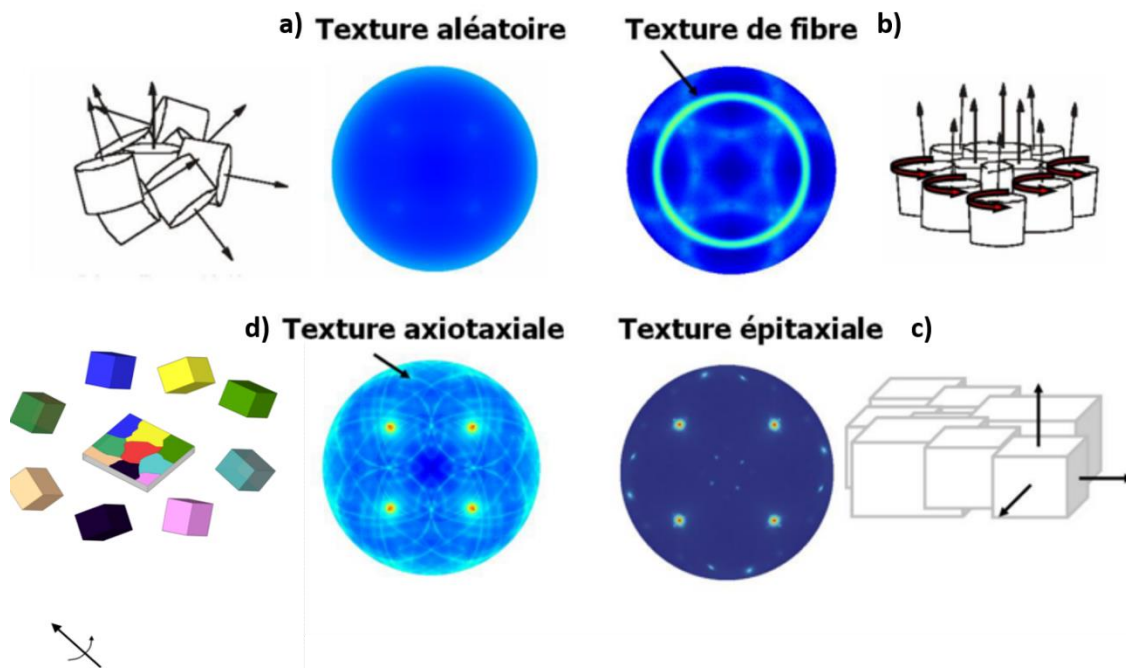
Le diffractomètre utilisé pour effectuer les mesures des figures de pôles est un appareil situé à l'IM2NP de type Xpert-MRD de la marque PANalytical avec un goniomètre quatre cercles de l'équipe MNO - Mécanique des Nano-Objets - de l'IM2NP à Marseille (voir Figure 25 b).

### ***c) Texture des composés intermétalliques :***

Les composés intermétalliques formés après la réaction à l'état solide entre un film mince et un substrat semi-conducteur lors du traitement thermique ont généralement une structure polycristalline. Par définition un polycristal contient beaucoup de grains qui peuvent être orientés différemment les uns des autres. Ces orientations sont une caractéristique significative de la structure des matériaux, on la nomme « texture ». On peut donc dire que l'orientation des grains est décrite par la texture[75,76]. Il existe quatre types de textures[77] qui sont présentés dans la Figure 27. A chaque type correspond une forme particulière de figure de pôle [78].

- **Texture aléatoire :** comme illustré dans la Figure 27 (a), les grains sont orientés aléatoirement dans toutes les directions. Dans la figure de pôle, on observe un fond continu qui n'est pas exploitable.
- **Texture de fibre :** ici tous les plans sont parallèles à la normale des plans du substrat, mais les grains sont orientés entre eux autour de l'axe normal aléatoirement et on n'observe pas une direction cristallographique préférée du film ;, cette texture donne une figure de pôle avec des anneaux (Figure 27 b).

- **Texture épitaxiale** : les grains croissent selon la même orientation, tous les grains sont parallèles par rapport au plan du substrat et dans ce cas-là, le film présente une orientation préférentielle qui est la même pour tous les grains, comme dans le cas d'un monocristal. Cette orientation se définit par l'alignement d'un plan (hkl) et d'une direction [uvw] de l'échantillon avec le substrat [79,80]. Sur la figure de pôle, on observe des points bien définis (Figure 27 c).
- **Texture axiotaxiale** : une axiotaxie est une sorte de texture fibreuse. Dans cette texture, on voit que les grains ont une orientation commune entre eux (Figure 27 d), mais les plans des grains et ceux du substrat ne sont pas parallèles. Ils ont toutefois une valeur d'espacement interplanair commune. Ce type de texture a été remarqué la 1<sup>ère</sup> fois sur NiSi par Detavernier et al[77]. Cette texture est décrite par des anneaux autour des pôles correspondant à quels plans.



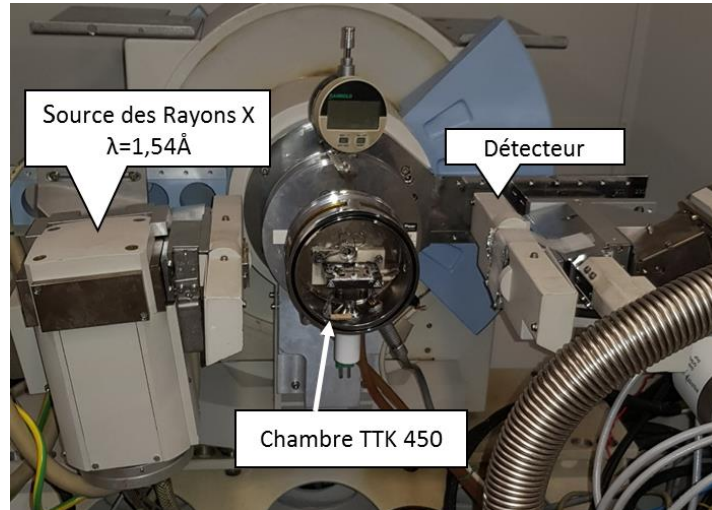
*Figure 27: Représentation des quatres types de texture et les figures de pôles correspondantes*

On sait que la seule condition pour qu'une phase croisse est la diminution de l'énergie du système et le franchissement des barrières associées à la cinétique de la réaction. Le système cherchant à remplir cette condition, c'est ce qu'il fait en formant des textures préférentielles lorsque les structures cristallographiques le permettent.



### C. La réflectivité des rayons X:

Lors de nos expériences *in-situ* de DRX, la connaissance des épaisseurs des phases formées après le dépôt et le recuit n'est connue que de manière relative à partir des intensités diffractées. En revanche, la réflectivité des rayons X (RRX) permet de calculer l'épaisseur d'une couche de façon simple. La sensibilité de cette technique est comprise entre 5 à 500 nm mais cette gamme dépend aussi de la nature du matériau à caractériser. Les mesures de réflectivité ont été réalisées avec le diffractomètre « Philips X'Pert MPD » de l'équipe RDI.



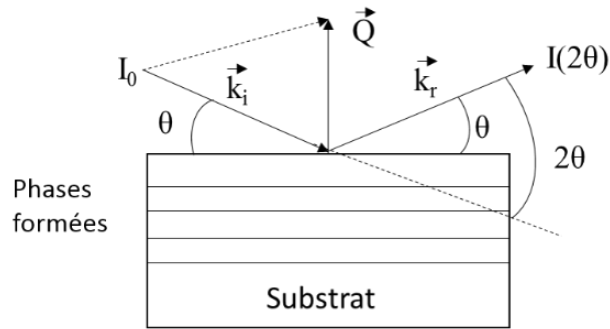
**Figure 28: Montage de la RRX avec le diffractomètre Philips X'Pert MPD**

Ces mesures ont été réalisées avec un angle d'incidence faible du faisceau de rayons X. L'utilisation d'un angle faible permet de focaliser le faisceau sur la surface de l'échantillon. Dans le processus de la réflectivité, l'angle de réflexion est égal l'angle incident et l'énergie de l'onde incidente avec un angle  $\theta$  ne varie pas après la réflexion. On suppose donc que le processus de réflexion est purement élastique. La Figure 29 montre la géométrie de la mesure de la réflexion des rayons X, où on suppose que les interfaces dans l'échantillon sont parfaitement planes, les vecteurs  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_r$  sont les vecteurs d'ondes des faisceaux incident et réfléchi.  $\vec{Q}$  est le vecteur de diffusion des rayons X appelé aussi vecteur d'onde de transfert, il s'exprime avec la relation :

$$\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_r \quad (30)$$

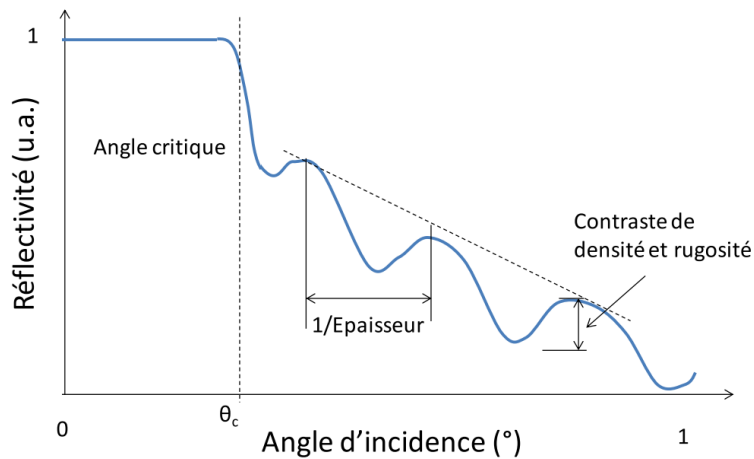
la réflectivité d'un matériau est défini par le rapport entre l'intensité réfléchi par un matériau plan semi-infini et l'intensité du faisceau incident [69].

$$R(\theta) = \frac{I(2\theta)}{I_0} \quad (31)$$



**Figure 29 : Géométrie de la mesure de réflectivité de rayon X, avec  $\theta$  l'angle d'incidence ( $0,5^\circ < \theta < 3^\circ$ )**

Si on considère que l'on a une réflexion totale, il n'y a pas de perte d'énergie et de pénétration dans le matériau. En réalité, la réflexion est totale uniquement jusqu'à un angle critique  $\theta_c$  qui est l'angle limite de réflexion totale (compris entre  $0,3^\circ$  et  $0,8^\circ$ ). Au-delà de cette valeur, l'onde pénètre dans le milieu et l'énergie réfléchie devient très faible [81]. A partir du plateau de réflexion totale, c'est-à-dire après l'angle critique, l'intensité oscille autour d'une valeur moyenne qui décroît rapidement avec l'angle. Ces oscillations, appelées franges de Kiessig[82] sont le résultat des interférences entre les ondes réfléchies sur les faces limites de la couche. La Figure 30 illustre les différents éléments d'une courbe de réflectivité.



**Figure 30: Exemple de la forme d'un diagramme de réflectivité des rayons X[83].**

De façon simple, on peut remonter à l'épaisseur de la couche déposée  $e$  à partir de la position des pics, grâce à une relation approchée, où  $\lambda$  est la longueur d'onde:

$$e \approx \frac{\lambda}{2\Delta\theta} \quad (32)$$

Cette expression ne peut être utilisée que dans le cas d'une couche unique (donnant lieu à une seule modulation). Lorsque le nombre de couches est supérieur, cela modifie l'allure des modulations qui deviennent difficilement interprétables. De plus, la rugosité globale de la surface et celles des interfaces modifient l'intensité des modulations. Il faut alors employer un logiciel de simulation pour prendre en compte l'ensemble des paramètres.

## **II.2.2 La microscopie électronique :**

La microscopie électronique est un outil très puissant pour obtenir des images d'interfaces surtout si les phases présentes ont de faibles épaisseurs. Elle permet de réaliser des mesures directes des épaisseurs contrairement aux techniques utilisant les rayons X où la mesure est indirecte.

Deux techniques de microscopie électronique existent : la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique en transmission (MET). Comme leur nom l'indique, ce sont deux techniques où l'échantillon est éclairé par un faisceau d'électrons. Le MEB donne des informations sur la morphologie de la surface de l'échantillon tandis que le MET permet d'avoir des informations plus détaillées, car sa résolution est meilleure et permet même de visualiser l'organisation atomique avec un microscope qualifié de haute résolution, permettant d'extraire des informations structurales et chimique avec un détecteur adapté. Pour pouvoir effectuer des observations en MET, les échantillons doivent être sous forme de lames minces.

### **A. Principe de la microscopie électronique à balayage :**

Le principe du MEB est basé sur le balayage continu de l'échantillon par un faisceau d'électrons dont l'énergie est comprise entre 5 et 30 keV. Il y a différentes méthodes pour fabriquer les électrons : en chauffant un filament de tungstène W, un cristal en LaB<sub>6</sub> et plus récemment avec un canon à émission de champ (Field Emission Gun ou FEG). Le faisceau d'électrons est accéléré et focalisé par des lentilles magnétiques pour atteindre la surface de l'échantillon. Ce faisceau pénètre l'échantillon dans un volume d'interaction qu'on appelle communément poire de diffusion, dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. La résolution spatiale ou la profondeur maximale de détection dépendent de l'énergie du faisceau d'électrons. L'interaction du faisceau des électrons avec l'échantillon donne plusieurs types d'émissions :

- Rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident avec un changement par rapport à son énergie initiale.

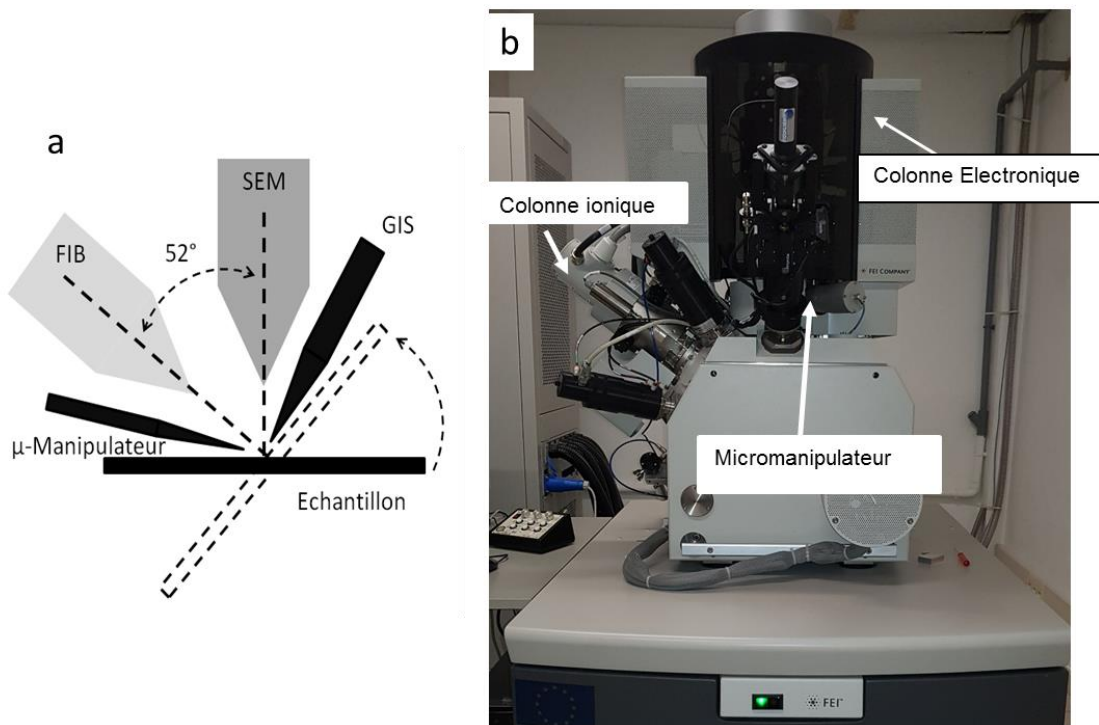
- Émission d'électrons secondaires de faible énergie provenant des couches externes des atomes.
- Emission de rayons X, d'électrons Auger, et de photons UV et visibles.

Chacune de ces émissions donne une information spécifique. Dans le cas de l'émission de rayons X, un détecteur adapté nous donne des informations sur la composition chimique du matériau analysé. Pour effectuer de l'imagerie, ce qui est notre cas, on exploite les émissions d'électrons secondaires, qui donnent une information sur la topographie avec une grande résolution spatiale (quelques nanomètres en mode haute résolution). Le MEB permet d'avoir des images avec un agrandissement qui peut aller jusqu'à 350000 fois.

L'appareil utilisé pour faire l'imagerie par MEB est le Dual Beam Nanolab Helios 600 de FEI. Il est couplé à une sonde d'ions focalisée ou FIB (*Focused Ion Beam*) située au service commun de microscopie, le CP2M (voir Figure 31 b). Le FIB permet de nano-usiner les échantillons. Le principe de fonctionnement d'un FIB est très similaire au principe de fonctionnement d'un MEB. La principale différence provient de la source d'électrons qui est remplacée par un canon à ions, dans notre cas, c'est du gallium. Les ions Ga, permettent grâce à leur masse de générer une énergie cinétique suffisante pour arracher les atomes de l'échantillon par pulvérisation et ainsi permettre le micro-usinage de celui-ci. L'avantage de cet appareil est le couplage entre la colonne ionique et la colonne électronique permettant de bénéficier de l'imagerie par microscopie électronique à balayage au cours de l'usinage.

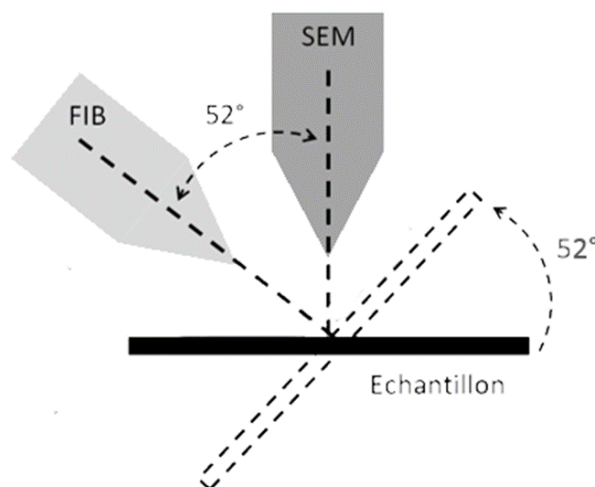
Sur la Figure 31 a), on observe que la colonne MEB est positionnée verticalement et que la colonne FIB est disposée latéralement avec un angle de  $52^\circ$  par rapport au MEB. L'échantillon est monté sur un porte échantillon qui possède plusieurs degrés de liberté dont celui d'incliner la surface de l'échantillon (tilt) suivant toute la gamme angulaire.

Le point de convergence des faisceaux correspond à la position eucentrique de l'échantillon, c'est-à-dire la position dans laquelle l'échantillon peut être incliné sur lui-même (tilt) sans avoir besoin de refaire la mise au point. Pour visualiser les épaisseurs des couches présentes dans nos échantillons, nous avons usiné ces derniers en creusant des tranchées perpendiculairement à la surface. Et c'est dans cette position que nous avons réalisé nos images par MEB. Ainsi pour mesurer les épaisseurs à partir de ces images de MEB, il faut prendre en considération l'angle d'inclinaison de l'échantillon.



**Figure 31: a) : Schéma de la géométrie d'un système FIB-Dual Beam équipé d'un micromanipulateur et d'un injecteur de gaz (GIS). Le point de convergence des faisceaux correspond au point eucentrique de l'échantillon. b) FIB dual beam Helios Nanolab 600, FEI**

D'après la Figure 32, nous observons que pour une position donnée de l'échantillon à  $52^\circ$  par rapport à l'horizontale, l'échantillon est positionné perpendiculairement au FIB et à  $38^\circ$  par rapport à la colonne électronique. L'image visualisée est donc une projection de la section de l'échantillon, et l'épaisseur mesurée n'est pas la valeur réelle. La vraie mesure est la valeur obtenue divisée par le sinus de l'angle d'inclinaison de l'échantillon qui est de  $52^\circ$ . Donc, il faut toujours multiplier l'épaisseur mesurée par 1,27, pour retrouver sa valeur réelle.



**Figure 32: Schéma de la géométrie d'un système FIB-Dual Beam**

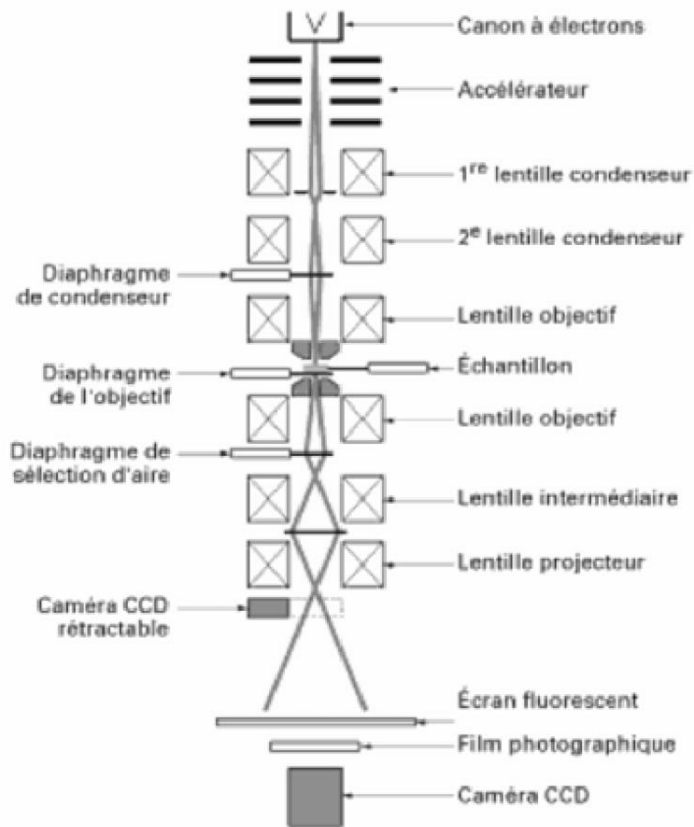
## **B. Principe de la microscopie électronique en transmission :**

### **a) Préparation des lames minces :**

La microscopie électronique en transmission nécessite la préparation de lames très minces pour que les électrons traversent l'échantillon. Les lames doivent être d'épaisseur très fine de l'ordre de 50 à 500 nm. Pour cela, les lames sont réalisées par nano-usinage par un faisceau ionique. La préparation des lames se fait avec le microscope FIB-Dual Beam FEI Helios NanoLab avec une source d'ions gallium. Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, l'usinage est contrôlé régulièrement grâce aux images faites par MEB tout en limitant les contaminations qui seraient dues à des images uniquement réalisées avec les ions Ga.

La microscopie électronique en transmission consiste à soumettre un échantillon à un faisceau électronique avec une énergie plus grande que celle du MEB (de 80 à 300 keV). Les électrons sont accélérés et focalisés à l'aide d'un système de lentilles électromagnétiques associées à des diaphragmes, appelé système condenseur. Ce système est généralement constitué de deux lentilles « condenseur » qui contrôlent la taille du faisceau et l'angle de convergence sur l'échantillon, d'une lentille objective et d'un diaphragme qui contrôlent l'ouverture angulaire. Ces lentilles permettent de modifier le mode d'éclairage de l'échantillon. En faisceau parallèle qu'on appelle mode en champ clair ; car les zones les plus absorbantes (les plus épaisses) apparaissent noires, on réalise principalement de l'imagerie ce qui permet de visualiser la topographie de l'échantillon. Il est aussi possible de réaliser un diagramme de diffraction correspondant au réseau réciproque de la structure de l'échantillon [84].

La Figure 33 montre la configuration typique de l'appareil de MET. En haut se trouve la source d'électrons. Ensuite, se trouve le dispositif d'accélération des électrons. Tout en bas, on a un système de projection constitué de lentilles intermédiaires et de projection, et un écran sur lequel les images sont produites.



**Figure 33: Schéma optique de principe du MET**

On a vu que le MET permet l'utilisation d'un mode diffraction. La diffraction des électrons n'est possible que pour les structures où l'arrangement des atomes est cristallin. Grâce à ce mode on obtient des tâches de diffraction qui nous permettent de faire des analyses cristallographiques. Cette analyse consiste à étudier les positions des tâches en vue de déterminer la structure cristallographique des phases présentes. Dans cette étude, des images de METHR ont été réalisées puis analysées. Des zones sélectionnées ont été traitées par transformées de Fourier numériques (FFT pour *Fast Fourier Transform*) à l'aide du logiciel *Digital Micrograph*, pour construire des modèles structuraux à partir des données cristallographiques des phases connues. Puis des simulations des clichés de diffraction ont été effectuées avec le logiciel *Electron Diffraction*. Ce logiciel permet ainsi d'obtenir les distances inter-réticulaires et les angles de diffraction théoriques pour différentes familles de plans des structures étudiées. On mesure les angles  $\theta$  entre les réflexions et les distances inter-réticulaires  $d_{hkl}$  associées aux différentes réflexions visibles sur les FFTs.

La comparaison des mesures effectuées sur les FFTs et les données théoriques extraites des simulations réalisées à l'aide du logiciel Electron Diffraction permettent alors d'identifier les phases présentes dans l'échantillon ainsi que l'orientation locale des zones observées par METHR. Ainsi, en comparant les orientations respectives de la phase formée et du substrat, on peut déduire les relations d'orientation entre eux. Lors de ce travail, nous avons utilisé un microscope FEI Titan 80-300 fonctionnant à une tension d'accélération de 200 kV et équipé d'une lentille correctrice d'aberrations sphériques du CP2M.

### **Résumé :**

*Le choix des bonnes techniques de caractérisation nous aidera à l'identification chimique et structurale et à la compréhension des phénomènes mis en jeu, sans oublier l'importance de la préparation des échantillons. Après l'importance de la préparation des échantillons, dans ce chapitre, nous avons commencé par une description de la technique de préparation des échantillons. Ensuite nous avons décrit les principes fondamentaux de la diffraction des rayons X (ex-situ et in-situ) et des microcopies électroniques (à balayage et à transmission). Dans le prochain chapitre, nous allons discuter les résultats obtenus par l'utilisation de ces techniques.*



# **Chapitre III:**

## **Résultats et**

## **discussion :**



## **Introduction :**

L'étude de la formation des intermétalliques  $\text{Ni}_x\text{GaAs}$  ou  $\text{Ni}_x\text{InAs}$ , lors de la réaction entre un film mince de Ni et un substrat de GaAs ou InAs, a pour but la compréhension des phénomènes mis en jeu au niveau des contacts  $\text{Ni}/\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ . Ce dernier étant un système complexe à étudier, nous avons mis en place une démarche qui permet de simplifier certaines interactions. Avec ces connaissances, l'objectif est d'arriver à maîtriser la fabrication et le développement de composants pour la microélectronique basés sur l'utilisation des semi-conducteurs III-V et principalement les transistors MOSFET.

Dans ce chapitre, nous allons présenter nos résultats obtenus par des expériences *in-situ* et *ex-situ* uniquement sur les systèmes Ni/GaAs et Ni/InAs. Nous allons discuter ces résultats et chercher à mettre en évidence les phénomènes physiques mis en jeu. Dans notre étude, nous avons utilisé principalement la diffraction des rayons X (DRX) *in-situ* et *ex-situ* pour identifier les phases formées et leurs séquences de formation ainsi que pour déduire les paramètres qui régissent la cinétique. Nous avons complété notre investigation par d'autres techniques de caractérisation pour appuyer les résultats obtenus par DRX.

Nous allons décrire chaque système tout seul, et nous allons commencer par le système Ni/GaAs. Après, nous allons suivre les mêmes démarches pour les appliquer au le système Ni/InAs. Dans un premier temps, nous allons décrire et discuter l'état initial de nos échantillons. Ensuite, nous allons présenter notre démarche expérimentale et les résultats obtenus. Une série de traitements thermiques a été effectuée afin d'identifier la première phase formée pour chaque système et analyser sa texture. Une fois ces premières phases bien identifiées, nous nous intéresserons à l'étude de leur cinétique de croissance.

### **III.1 Etude du système Ni/GaAs :**

#### **III.1.1 Les premiers stades de formation :**

La connaissance de l'état initial des échantillons va nous permettre de décrire le plus fidèlement possible les phénomènes mis en jeu lors de la formation des phases intermétalliques pendant le recuit. Les échantillons caractérisés sont schématisés dans la Figure 34. Nous nous intéressons ici à l'étude de l'interface entre Ni et GaAs après dépôt.

Pour ce système, trois échantillons ont été réalisés par pulvérisation cathodique. Après nettoyage du substrat de GaAs d'orientation (100) par une solution diluée d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$ , trois différentes épaisseurs ont été déposées dans le même bâti d'élaboration.

Un échantillon en film mince de 20 nm d'épaisseur de Ni, un autre de 500 nm de Ni qui s'approche du système massif (couple de diffusion) et une épaisseur intermédiaire de 100 nm de Ni ont été réalisés. Le but est d'observer l'effet de l'épaisseur sur la formation des composés intermétalliques. L'ensemble des échantillons a été protégé par une couche de 20 nm de TiN pour éviter la contamination par le carbone et l'oxygène pendant les recuits.

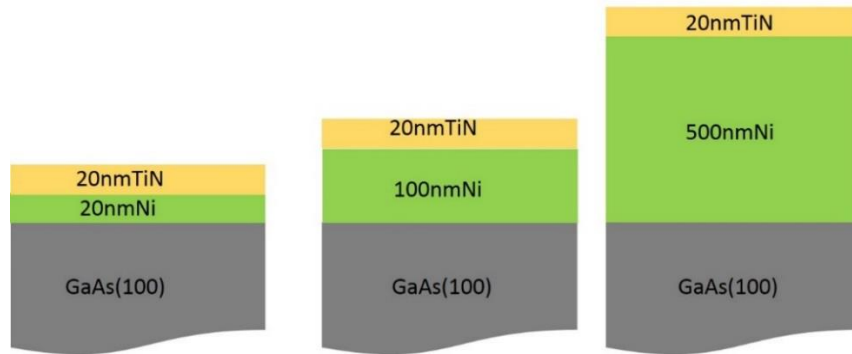


Figure 34 : Schéma illustrant les échantillons étudiés pour le système Ni/GaAs

### A. Caractérisation du système Ni/GaAs avant recuit :

Les diagrammes de RRX (Figure 35) des échantillons de 20 nm de Ni et de 100 nm de Ni montrent la présence de deux modulations qui correspondent à la couche de protection et à la couche de métal. L'utilisation de la transformée de Fourier rapide 'FFT' par le logiciel X-Pert Réflectivité permet de déterminer l'épaisseur des couches présentes dans les échantillons. Les épaisseurs des couches de TiN et de Ni de l'échantillon 20 nm Ni sont respectivement de  $17 \pm 1$  nm et  $21 \pm 1$  nm, et pour le deuxième échantillon de 100 nm Ni, elles sont de  $20 \pm 1$  nm pour TiN et de  $109 \pm 1$  nm pour Ni.

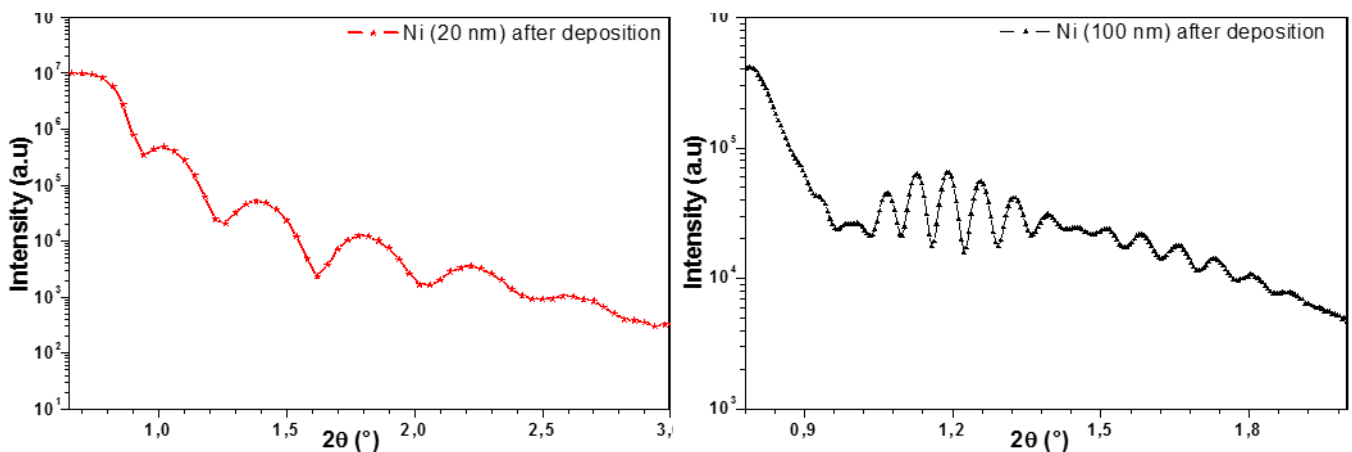
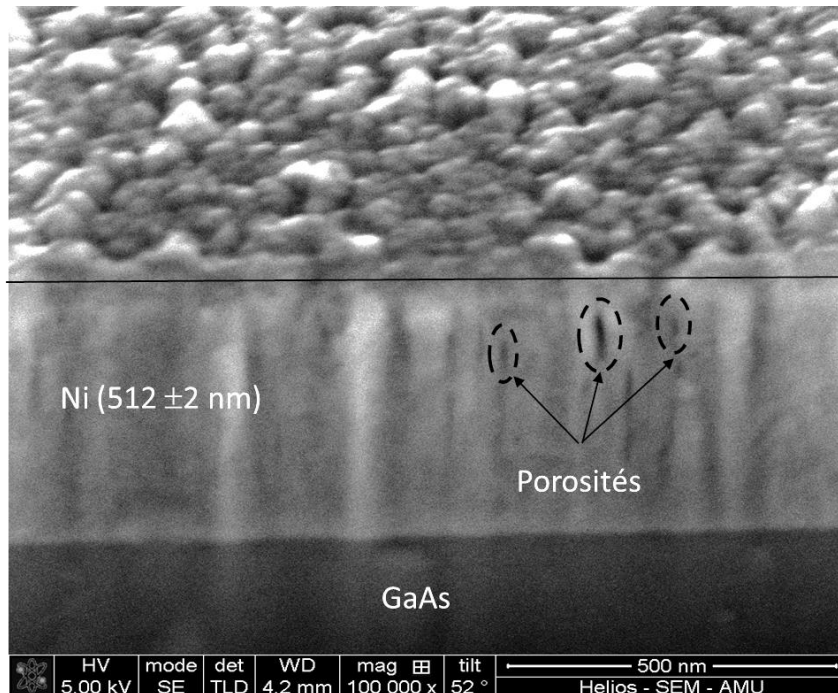


Figure 35 : Diagrammes de RRX expérimentaux pour 20 nm et 100 nm de Ni déposés

Par ailleurs, le FIB permet de réaliser une coupe transversale sur l'échantillon de 500 nm de Ni afin de voir la morphologie de l'interface et de mesurer les épaisseurs des couches présentes dans l'échantillon. À partir de la Figure 36 nous observons en imagerie électronique que l'interface entre Ni et GaAs est homogène. L'épaisseur de la couche de Ni mesurée est de  $512 \pm 2$  nm. Cette couche semble colonnaire et un peu poreuse de même que la surface de l'échantillon. Malgré toutes nos précautions, ceci peut être dû à un artefact lors de la réalisation de la coupe par FIB.



**Figure 36: Coupe transversale obtenue par MEB de l'échantillon de 500 nm de Ni (épaisseur corrigée avec un facteur de correction de 1,27 lié à la géométrie de l'observation) juste après dépôt**

D'autre part, la Figure 37 montre les diagrammes de DRX pour les échantillons de Ni/GaAs après dépôt, en géométrie Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$ . Pour réduire l'effet des pics du substrat monocristallin de GaAs, nous avons appliqué un offset de  $2^\circ$ .

La gamme angulaire ' $2\theta$ ' de mesure est comprise entre  $30^\circ$  et  $77^\circ$ . Nous observons dans cette gamme angulaire pour les trois épaisseurs de Ni sur GaAs, la présence d'une bosse qui correspond au substrat monocristallin de GaAs au lieu d'un pic très intense (dû à l'offset appliqué). Nous nous attendons à voir deux pics de DRX du film de Ni de structure cubique à face centrée dans cette gamme angulaire : à  $44^\circ$  correspondant à l'orientation (111) et à  $52^\circ$  pour l'orientation (200) pour l'ensemble des échantillons. Or ce n'est pas le cas sur tous les échantillons car nous observons pour 20 nm de Ni un seul pic de Ni à  $52^\circ$ . Ce dernier devrait diffracter avec une faible intensité comparée au pic d'orientation (111) situé à  $44^\circ$ .

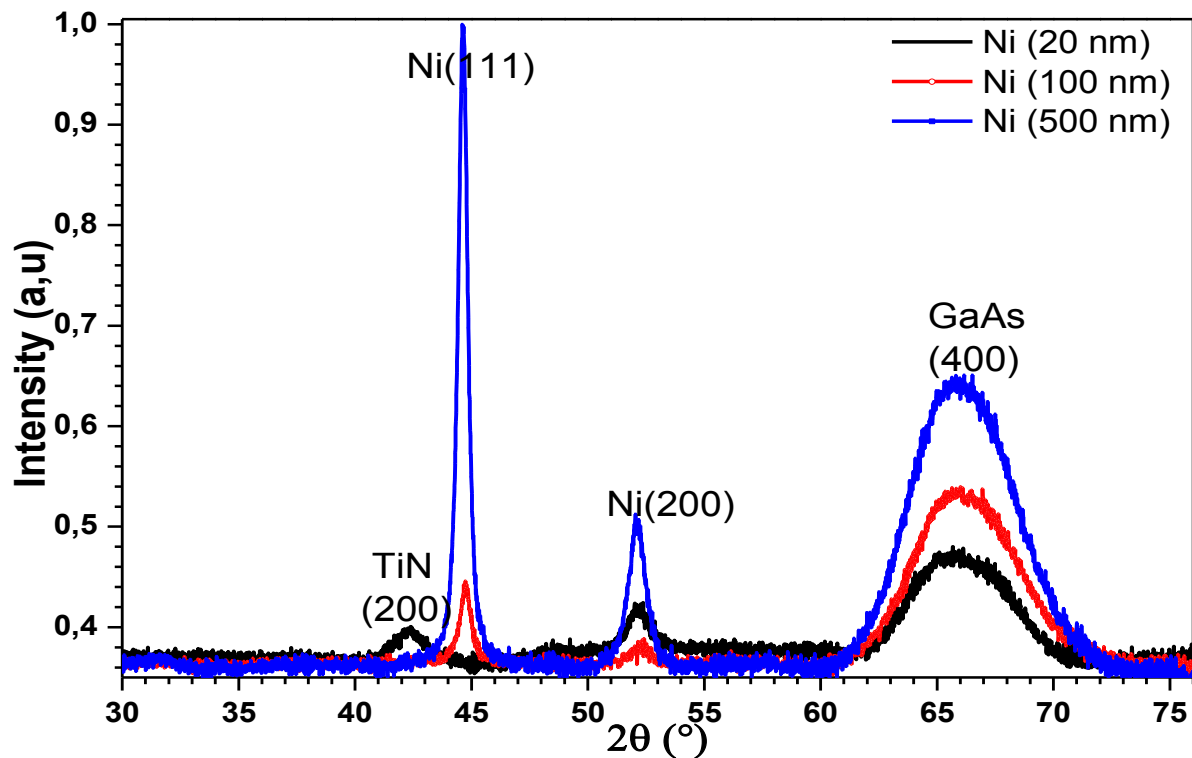
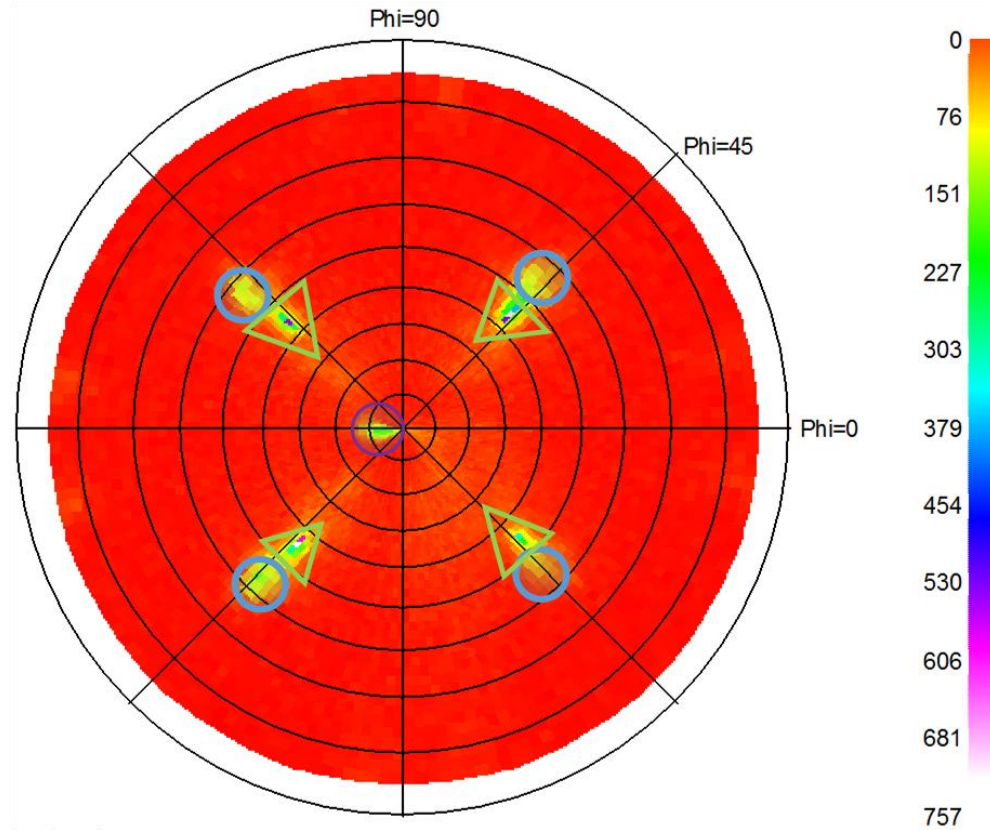


Figure 37 : Diagrammes de DRX normalisés pour les échantillons du système Ni/GaAs après dépôt, avec un temps de comptage de 300 s/pas (3 heures)

Comme nous avons dit auparavant, tous les échantillons ont été protégés par une couche de TiN de même épaisseur afin d'éviter la corrosion de la couche de Ni. Cependant, les pics de DRX de cette phase n'apparaissent que dans l'échantillon de plus faible épaisseur de Ni. En effet, nous observons un seul pic à  $42^\circ$  correspondant au plan (200), et uniquement pour l'échantillon de 20 nm de Ni, ceci est sans doute liée à la texture des films de Ni. En effet, d'après nos mesures de DRX, une faible épaisseur de Ni présente une texture différente de celle des échantillons plus épais de 100 nm et 500 nm de Ni. L'orientation (200) étant favorisée aux faibles épaisseurs.

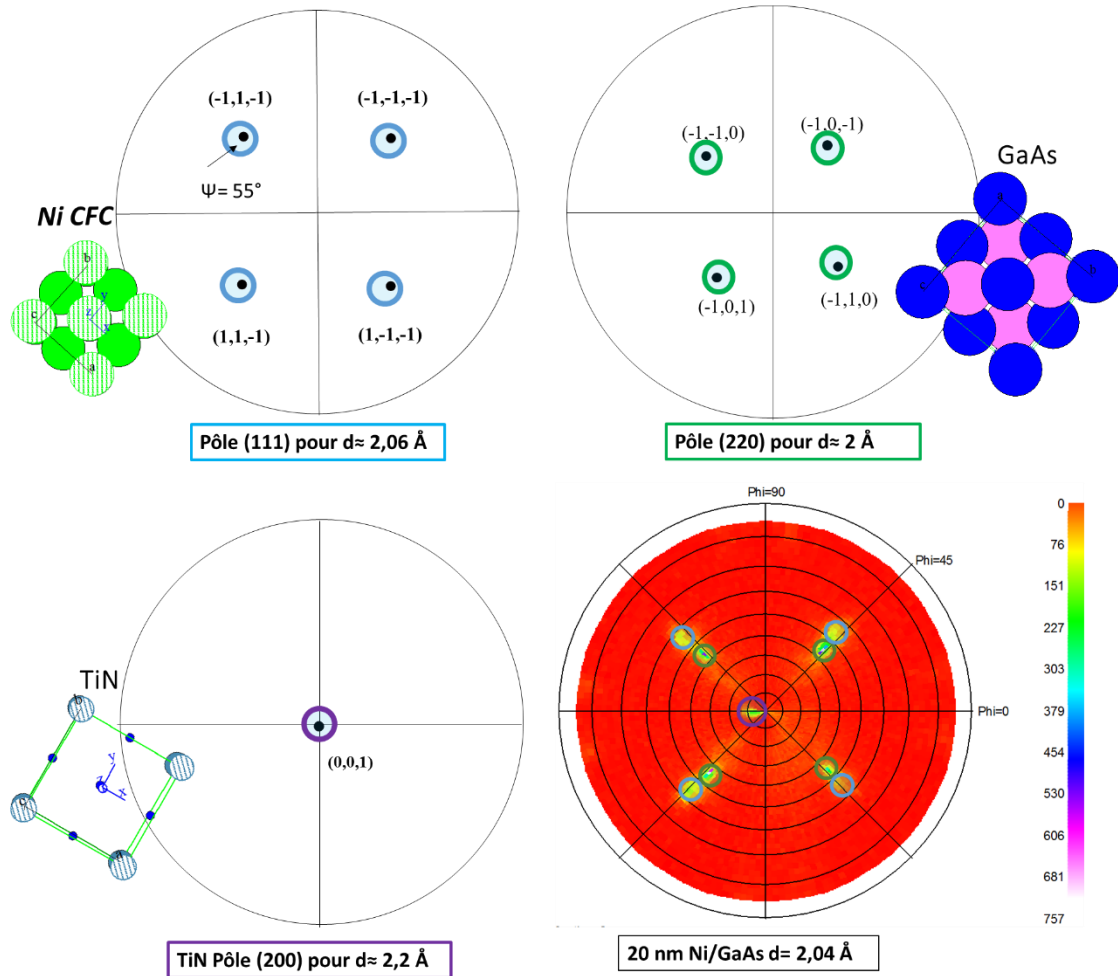
Pour compléter ces mesures, nous avons réalisé une figure de pôle des échantillons de 20 et 100 nm de Ni après dépôt ; dans le but de montrer la différence de texture entre un film du Ni de plus faible ou de plus grande épaisseur. L'appareil utilisé dans cette mesure est un diffractomètre quatre cercles de type PANalytical MRD-PRO. La Figure 38 montre une figure de pôle de l'échantillon 20 nm de Ni après dépôt, elle a été effectuée à la position angulaire  $2\theta=44,4^\circ$  correspondant au pic de Ni de la famille de plans {111} ( $d=2,04\text{\AA}$ ).

Les gammes angulaires sondées comprennent  $\varphi$   $[0^\circ, 360^\circ]$  et  $\psi$   $[0^\circ, 84^\circ]$ . Cette figure représente l'intensité  $I$  en fonction  $\varphi$  et  $\psi$ , elle est caractérisée par les nuances de couleurs en allant du rouge au mauve pour les intensités respectivement des plus faibles aux plus fortes. Les cercles sur le diagramme définissent les angles  $\psi$  avec un pas de  $10^\circ$ .



**Figure 38 : Figure de pôles autour de la position du Ni (111) à  $d=2,04\text{\AA}$  pour 20 nm Ni/GaAs après dépôt**

Nous observons sur cette figure un pôle au centre (encercle en mauve) et quatre pôles à  $\varphi \approx 46, 136, 226$  et  $316^\circ$  situés à  $\psi$  entre  $42$  et  $45^\circ$  (triangles en vert) et juste au-dessus de ces pôles quatre autres pôles moins intenses situés à  $\psi$  entre  $52$  et  $55^\circ$  (encercle en bleus), avec les mêmes angles  $\varphi$  que pour les quatre pôles précédents. Nous avons commencé par simuler les pôles correspondant au substrat, puis la couche de métal et nous avons terminé par la couche de protection. Nous avons simulé la structure de Ni CFC avec le paramètre de maille  $a=3,52\text{\AA}$  [85]. En supposant que tous les couches présentes sont orientées comme le substrat GaAs selon l'axe (100), nous obtenons les figures de pôles simulées la Figure 39.



**Figure 39 : Simulation des figures de pôle du : Ni CFC, de TiN et du substrat GaAs et figure expérimentale de l'échantillon 20 nm de Ni/GaAs après dépôt**

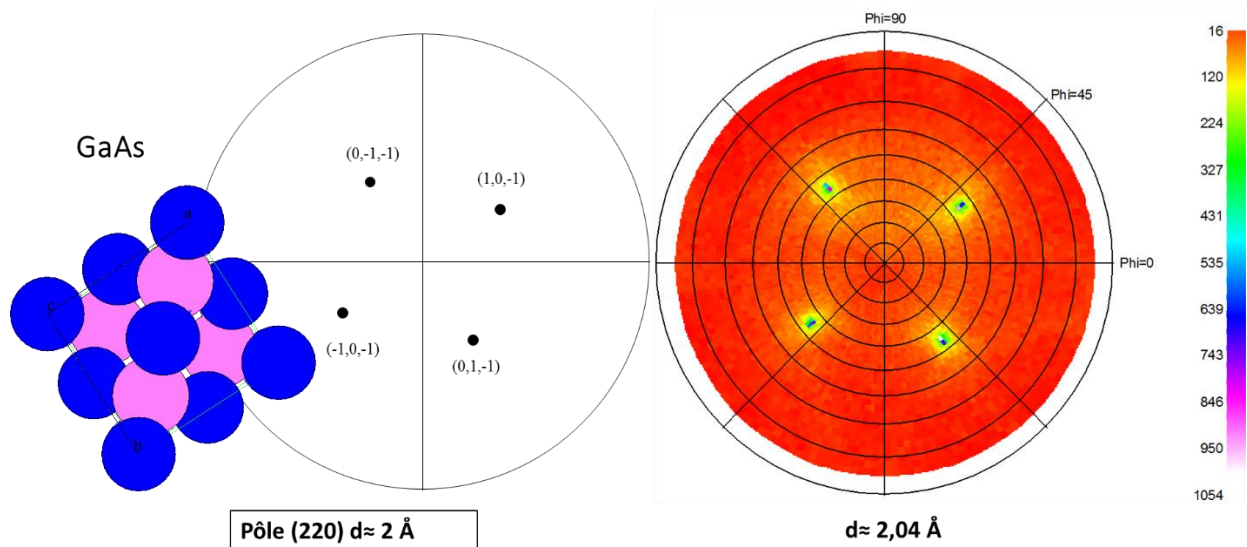
La Figure 39 montre l'ensemble des simulations ce qui permet de les comparer avec la figure expérimentale. Nous avons trouvé que les pôles situés à  $\psi \approx 44^\circ$  et  $55^\circ$  correspondent aux pôles (220) du substrat GaAs et (111) du Ni CFC respectivement. Le pôle central peut correspondre aux pôles (200) de la couche de TiN. Ces mesures montrent que le film de Ni est en épitaxie avec le substrat GaAs selon la définition de la texture « épitaxie » vue dans le Chapitre II (§1.2). La relation d'épitaxie entre le film de Ni et le substrat de GaAs est :

$$(001) \text{ Ni} // (001) \text{ GaAs} \text{ et } [111] \text{ Ni} // [110] \text{ GaAs}$$

La Figure 40 montre une figure de pôle de l'échantillon de 100 nm de Ni après dépôt avec sa simulation. Comme précédemment, elle a été effectuée à la position angulaire du pôle de Ni dans cet échantillon à  $d=2,03\text{\AA}$  ( $2\theta=44,6^\circ$ ). Nous n'observons sur cette figure que la présence de quatre pôles à  $\varphi \approx 40, 130, 220$  et  $310^\circ$  situés à  $\psi$  entre  $42$  et  $45^\circ$ , correspondant aux pôles (220) du substrat GaAs (Figure 40 à droite).



Aucun pôle ne correspond aux pôles du Ni. Donc le Ni est diffusé partout ce qui revient à dire que les grains sont orientés de manière aléatoire (Chapitre II (§1.2)). Cela traduit qu'il n'y a aucune texture pour les films épais.



*Figure 40 : Simulation des figures de pôle du substrat GaAs et figure expérimentale de l'échantillon 100 nm de Ni/GaAs après dépôt*

Ainsi les mesures de DRX montrent qu'il y a une différence de texture des films de Ni entre les faibles et les plus grandes épaisseurs.

## B. Discussion :

Pour ce système, nous avons déterminé les épaisseurs de Ni déposées des trois échantillons, elles sont de : 21 nm, 109 nm et 512 nm de Ni. En général, le Ni déposé a une structure cubique à face centrée (CFC) et il est texturé selon l'orientation (111) [86–88].

Nos observations diffèrent des travaux d'Ohtake et al.[89] qui montrent que lorsque le Ni a une faible épaisseur (de l'ordre de 1 à 2 nm), il présente une structure cubique centrée (CC), et lorsqu'ils augmentent l'épaisseur (<40 nm), le Ni existe sous deux formes : une phase de structure CC qui croît en épitaxie avec le substrat GaAs et au-dessus, une phase de structure CFC toujours épitaxiée. Donc, lorsque l'on considère la croissance d'un film de faible épaisseur de Ni puis celle d'un film de plus grande épaisseur sur un substrat de GaAs (100), nous remarquons que la structure à faible épaisseur est de type CC et qu'elle évolue vers une structure CFC à plus grande épaisseur. En premier lieu, nous pouvons supposer qu'un cristal de Ni de type CC germe sur le substrat GaAs, cette structure métastable est maintenue grâce à son épitaxie avec le substrat.

Quand nous augmentons l'épaisseur du film, une déformation du film apparaît à cause de la différence de paramètre de maille, mais elle peut être en partie compensée par l'introduction de défauts planaires. L'accumulation de ces défauts conduit à l'apparition de la structure CFC de l'interface Ni/GaAs jusqu'à la surface du film de Ni. Il en résulte que le film de Ni est constitué de deux couches une couche tampon de type CC, et une deuxième plus stable de structure CFC. Cependant, nos mesures des figures de pôles montrent que le film de Ni est uniquement de structure CFC, et qu'il est en épitaxie avec le substrat. C'est d'ailleurs, pour ça que nous ne l'avons pas observé sur le diagramme de DRX (Figure 37). D'après ces résultats sur les échantillons de 20 nm et 100 nm de Ni, nous pouvons conclure que la couche de Ni est de structure CFC mais qu'elle est en épitaxie à faible épaisseur et que pour les grandes épaisseurs, les grains sont orientés aléatoirement. Une image de METHR de ces couches de Ni pourrait nous permettre de confirmer cette hypothèse. Il semble donc exister une épaisseur de transition au-delà de laquelle la couche ne peut plus croître en épitaxie, comprise entre 20 et 100 nm.

Dans le système Ni/GaAs, pour les trois échantillons, les caractérisations utilisées ne montrent pas la présence de phase intermétallique. Ceci signifie que la phase  $Ni_xGaAs$  n'a pas trouvé l'énergie nécessaire pour germer pendant la seule phase du dépôt.

#### **Résumé :**

*En conclusion, dans cette partie nous avons concentré l'étude sur l'analyse de l'état initial des échantillons du système Ni/GaAs. Ce système ne présente aucune phase intermédiaire. Nous avons observé que le Ni est déposé avec la structure CFC et qu'il est en épitaxie avec le substrat de GaAs selon la relation  $(001) Ni // (001) GaAs$  et  $[111] Ni // [110] GaAs$  pour la plus faible épaisseur de Ni alors que pour les plus grandes épaisseurs, le Ni n'est plus en épitaxie. Les épaisseurs initiales du Ni mesurées par la RRX et sur les images de MEB pour les trois échantillons sont respectivement : 21 nm, 109 nm et 512 nm (mais pour des raisons de simplification, nous continuerons à appeler les échantillons 20 nm, 100 nm et 500 nm).*

### **III.1.2 La croissance des phases :**

Après avoir étudié l'état initial des échantillons élaborés, nous allons maintenant présenter l'étude lors de recuits. La réaction à l'état solide entre un film mince de Ni et un substrat de GaAs (100) conduit à la formation d'un premier composé de type  $Ni_xGaAs$ . Selon la littérature, il peut s'agir soit de la phase  $Ni_2GaAs$ [37] soit  $Ni_3GaAs$ [38].

Nous allons identifier cette phase, voir l'effet de l'épaisseur sur sa formation, son évolution en fonction de la température et sa cinétique de formation. Nous avons caractérisé les trois échantillons principalement par DRX *in-situ*.

## A. Résultats de DRX pour 20 nm de Ni/GaAs :

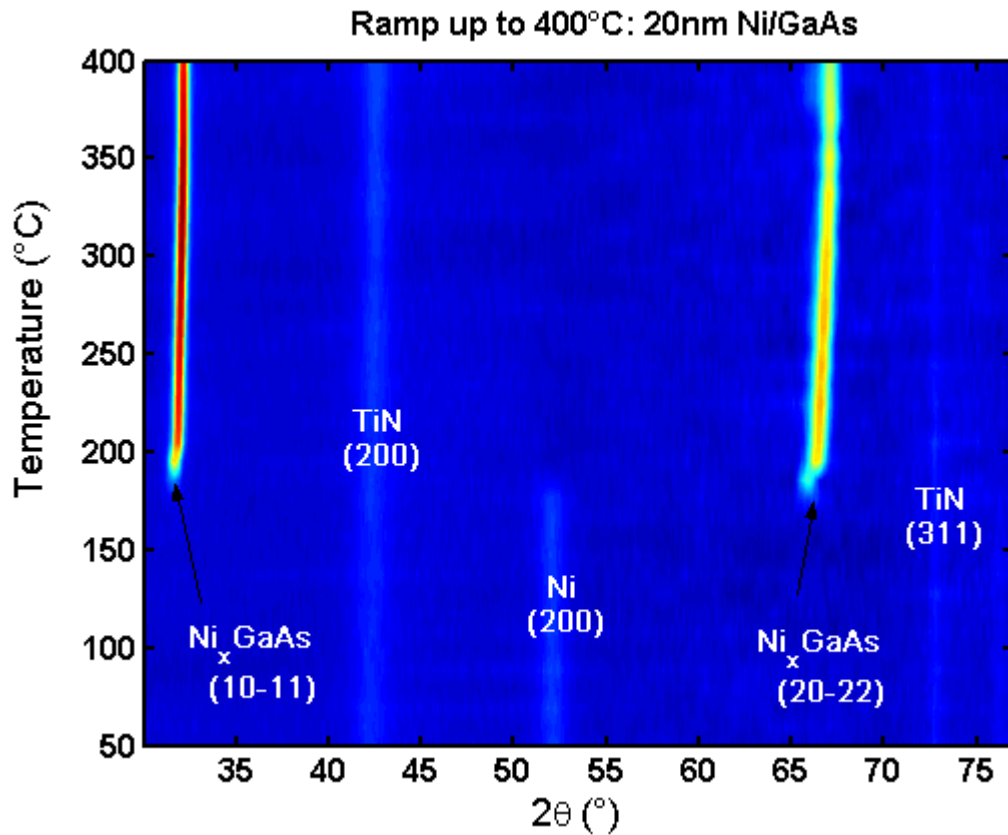
### a. Caractérisation par DRX *in-situ* :

Nous allons examiner en premier lieu la croissance des phases présentes dans l'échantillon de 20 nm de Ni déposé sur GaAs (100). Pour suivre l'évolution des phases qui se forment au cours d'un recuit, nous avons utilisé la DRX *in-situ*. Le suivi de la formation des phases lors d'un recuit par paliers tous les 10°C entre 50 à 400°C est représenté sur une cartographie de la Figure 41. Cette expérience a été effectuée avec le diffractomètre Philips X'Pert MPD équipé de la chambre en température Anton-Paar TTK450, sous vide secondaire, pour éviter toute oxydation malgré la présence de la couche de protection de TiN. La cartographie des mesures de DRX est une série des diagrammes de DRX en vue planaire qui permet une vue tridimensionnelle des diagrammes : l'axe des abscisses représente l'angle de diffraction  $2\theta$ , l'axe des ordonnées représente la température, et enfin, l'intensité diffractée est caractérisée par les nuances de couleurs en allant du bleu au rouge représentant respectivement les intensités des plus faibles aux plus fortes. Nous avons reporté tous les diagrammes obtenus, pour une gamme angulaire comprise entre 30° et 77°.

A la température ambiante, nous retrouvons deux pics situés à  $2\theta=42,4^\circ$  et à  $72,6^\circ$  correspondant aux plans (200) et (311) de la couche de protection TiN. Et nous n'observons qu'un seul pic de Ni situé à  $52,1^\circ$ , d'orientation (200) correspondant à la structure CFC en épitaxie sur GaAs. De 50°C jusqu'à 190°C, nous n'observons que la présence des pics de Ni et TiN. A partir de 190°C, nous observons l'apparition de deux pics situés à  $31,6^\circ$  et  $65,9^\circ$  caractéristiques de la phase  $Ni_xGaAs$ . Ces deux pics peuvent correspondre respectivement aux plans  $(10\bar{1}1)$  et  $(20\bar{2}2)$  d'une structure hexagonale de type NiAs de groupe d'espace  $P6_3mmc$  que ce soit  $Ni_2GaAs$ [37] ou  $Ni_3GaAs$ [38].

La présence de deux pics uniquement, qui appartiennent à la même famille de plans  $\{10\bar{1}1\}$  suggère une relation d'épitaxie entre cette phase et le substrat GaAs. Au moment de l'apparition de la nouvelle phase vers 190°C, nous observons la disparition du pic de Ni, qui correspond à la consommation totale de Ni pour former la phase  $Ni_xGaAs$ , dans la limite de détection de la DRX.

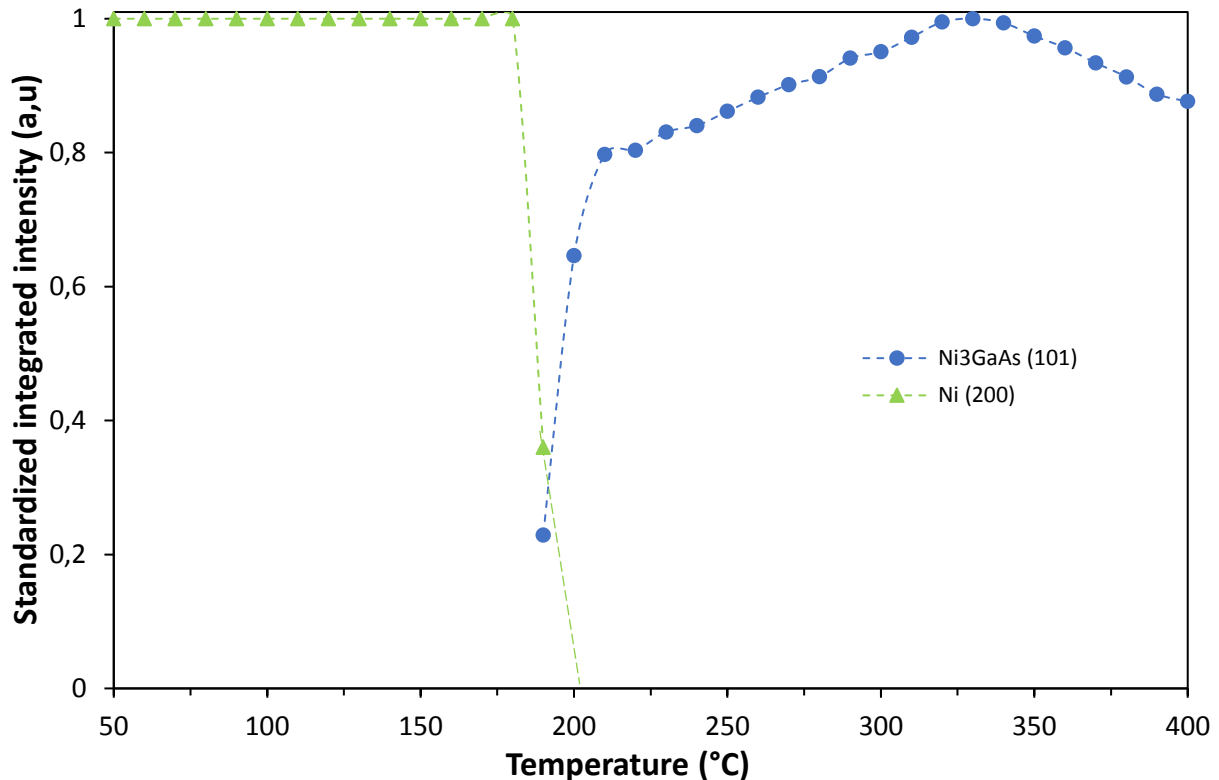
En outre, nous observons un déplacement des pics de la phase vers les grands angles juste après la disparition du pic de Ni (vers  $T=200^{\circ}\text{C}$ ).



*Figure 41 : Mesures de DRX in situ par paliers, tous les 10°C de 50 à 400°C obtenues lors de la réaction d'un film de 20 nm de Ni avec un substrat de GaAs pour un temps de comptage de chaque Figure 41diagramme de 8 minutes (50,2 s/pas)*

A l'aide d'un programme développé sur MATLAB, nous avons fitté les pics de chaque diagramme de DRX pour suivre l'évolution des intensités et la largeur à mi-hauteur de chaque pic présent dans la cartographie de DRX. Nous avons suivi l'évolution des intensités intégrées normalisées des pics du Ni et de la phase formée en fonction de la température de recuit (Figure 42). Nous supposons que l'intensité intégrée diffractée de chaque pic est proportionnelle au volume de la phase correspondante au cours du recuit.

L'intensité intégrée correspond à l'aire du pic. Et nous prendrons comme valeur l'intensité maximale multipliée par la largeur à mi-hauteur. A des fins de comparaison, nous normaliserons les valeurs obtenues par les intensités maximales pour les tracer sur la même figure.

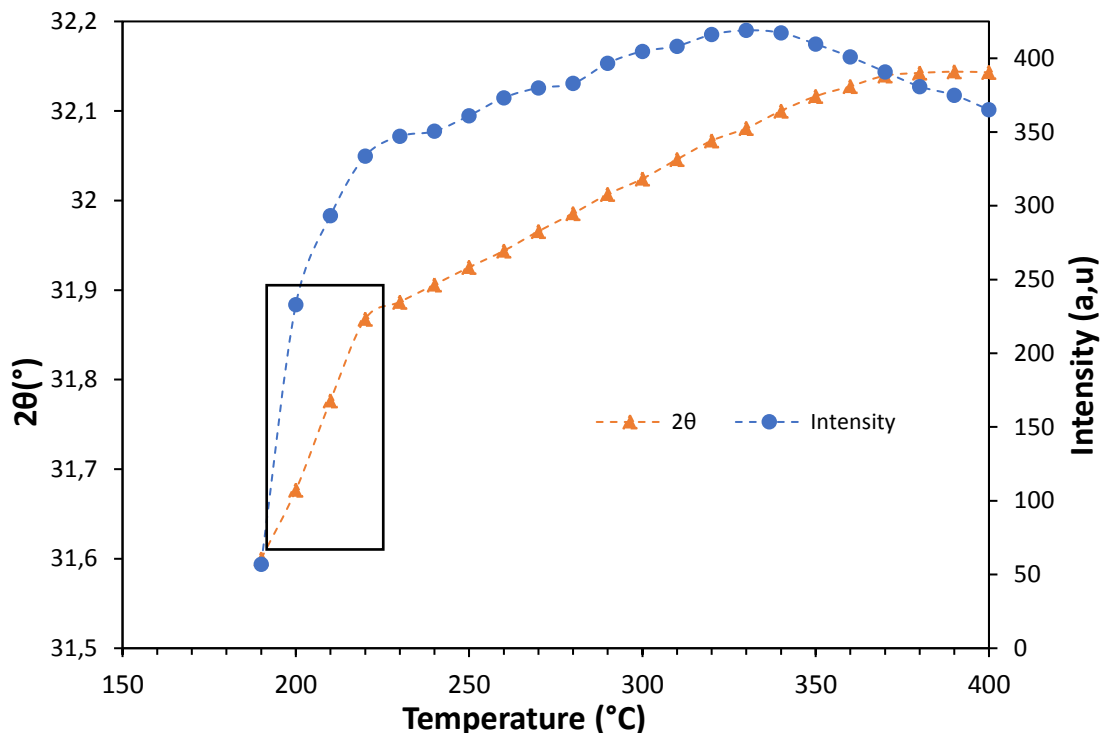


**Figure 42: Représentation des intensités intégrées normalisées des pics de diffraction correspondant à chaque phase de l'échantillon de 20 nm Ni/GaAs (100)**

Sur la Figure 42, l'intensité du Ni est très faible comme nous pouvons déjà le voir sur la Figure 41. Nous avons donc utilisé une valeur moyenne de l'intensité pour tracer son intensité intégrée normalisée et éviter de trop grandes variations relatives non significatives. Nous remarquons ainsi que, de 50°C jusqu'à 180°C, les intensités des pics du Ni sont relativement stables et nous supposons que dans cette gamme de température, nous n'avons pas de réaction entre Ni et GaAs. A partir de 180°C, nous observons une diminution rapide de l'intensité de Ni, et à partir de 190°C, nous voyons l'augmentation de l'intensité d'un nouveau pic qui correspond à la phase  $Ni_xGaAs$ . Nous pouvons supposer que le Ni a disparu à une température un peu supérieure à 190°C, mais que la résolution de la DRX ne nous permet pas de le voir. A T=200°C, après la disparition totale du Ni, nous observons une augmentation brutale de l'intensité de la phase formée. Cette augmentation s'accompagne d'un déplacement des pics de cette phase vers les grands angles (Figure 43).

Sur cette Figure 43, nous observons que l'intensité augmente d'une valeur de 50 à 250 (u.a.), et en même temps les angles de diffraction se décalent vers les grands angles. Au-delà de cette température de 200°C, nous observons l'augmentation de l'intensité correspondant à la phase  $Ni_xGaAs$  malgré l'absence de Ni.

Ceci pourrait être expliqué par une croissance des grains. A partir de  $T=320^{\circ}\text{C}$ , nous observons une diminution de l'intensité de la phase. L'absence de pic d'une nouvelle phase ne permet pas d'expliquer pourquoi l'intensité de la phase  $\text{Ni}_x\text{GaAs}$  diminue.



**Figure 43 :** Représentation de l'intensité et de la position angulaire  $2\theta$  du pic  $(10\bar{1}1)$  de la phase  $\text{Ni}_x\text{GaAs}$  en fonction de la température, de l'échantillon de 20 nm  $\text{Ni}/\text{GaAs}$  (100)

Pour résumer, la réaction entre une couche mince de Ni et GaAs d'orientation (100) lors d'un recuit de  $50^{\circ}\text{C}$  à  $400^{\circ}\text{C}$  permet la formation d'une phase hexagonale  $\text{Ni}_x\text{GaAs}$  à partir de  $190^{\circ}\text{C}$ . Juste après la consommation totale du Ni à  $200^{\circ}\text{C}$ , les pics de diffraction de cette phase se décalent vers les grands angles et leur intensité augmente. De plus, au-delà de  $320^{\circ}\text{C}$ , l'intensité de la phase diminue sans la mise en évidence d'une nouvelle phase. Nous allons discuter ces observations dans les paragraphes suivants.

## B. Caractérisations ex-situ :

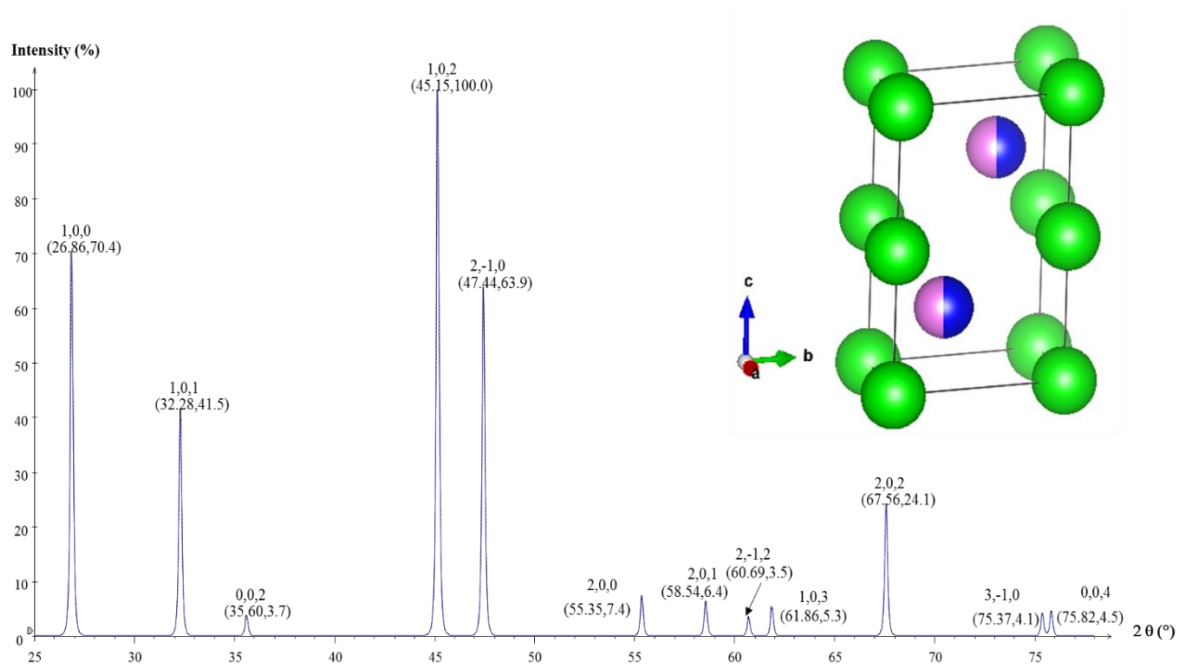
Nous allons discuter et expliquer toutes les remarques précédentes dans les paragraphes suivants.

### a) Identification de la première phase :

Nous allons dans un premier temps identifier la phase hexagonale  $\text{Ni}_x\text{GaAs}$ , qui est la première phase à se former. Cette phase, d'après la littérature (voir chapitre I) est, soit la phase  $\text{Ni}_2\text{GaAs}$ [37,39] soit  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$ [38,90].

Ces deux phases ont une structure de même symétrie hexagonale de type NiAs. Toutefois, leurs paramètres de maille diffèrent ainsi que l'occupation des sites par les atomes de Ni (plus nombreux dans Ni<sub>3</sub>GaAs que dans Ni<sub>2</sub>GaAs). Ainsi, nous cherchons à lever l'ambiguïté sur la composition chimique, qui existe dans la littérature à partir des mesures structurales.

En l'absence de diagrammes de référence (issus des bases de données ICDD ou COD) de la phase Ni<sub>2</sub>GaAs, nous avons simulé un diagramme de DRX avec CaRIne Crystallography (Figure 44). Pour la simulation, nous nous sommes basés sur les informations structurales mentionnées dans les travaux de Lahav et al[39].



**Figure 44 : Diagramme de DRX de la phase Ni<sub>2</sub>GaAs simulé par CaRIne Crystallography et sa représentation structurale : en vert Ni, en bleu Ga et en rose As**

Les positions 2θ ne correspondent pas exactement aux positions expérimentales 2θ de la phase formée, car les pics des plans (10 $\bar{1}$ 1) et (20 $\bar{2}$ 2) de la phase Ni<sub>2</sub>GaAs sont situés à 2θ= 32,28° et 67,56°, au lieu de 31,59° et 65,85° pour les pics expérimentaux de la phase Ni<sub>x</sub>GaAs à température ambiante.

Nous avons aussi comparé les positions angulaires de la phase formée avec une fiche JCPDS correspondant à la phase Ni<sub>3</sub>GaAs[91]. Nous avons trouvé que les pics de cette phase peuvent correspondre aux pics (101) et (202) de la fiche JCPDS de Ni<sub>3</sub>GaAs, mais avec un petit décalage vers les grands angles.

Ces comparaisons montrent que la phase formée lors de la réaction entre Ni et GaAs a une structure hexagonale de type NiAs sans pouvoir déterminer la composition de cette phase. De plus, nous avons observé des déplacements des pics de diffraction au cours du recuit. Les positions des pics sont trop similaires pour que nous puissions conclure sans ambiguïté sur la nature de la phase formée. Le Tableau 3 montre la comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques des positions des pics de diffraction pour les phases connues Ni<sub>2</sub>GaAs et Ni<sub>3</sub>GaAs, ce qui ne permet pas d'identifier sans ambiguïté la phase formée lors de la réaction entre le Ni et GaAs.

**Tableau 3 : Comparaison entre nos données expérimentales et la littérature**

	<i>Plan (10<math>\bar{1}1</math>)</i>	<i>Plan (20<math>\bar{2}2</math>)</i>	<i>Volume de la maille (m<sup>3</sup>)</i>
	<i>2<math>\theta</math></i>	<i>2<math>\theta</math></i>	
<i>Notre expérience</i>	31,6°	65,9°	/
<i>Ni<sub>2</sub>GaAs [50]</i>	32,28°	67,56°	6,40.10 <sup>-29</sup>
<i>Ni<sub>3</sub>GaAs[91]</i>	31,95°	66,93°	6,54.10 <sup>-29</sup>

Pour aller plus loin, nous nous sommes servis des épaisseurs des phases mesurées par différentes méthodes expérimentales pour calculer les rapports volumiques  $V_{Ni_xGaAs} / V_{Ni}$  [66].  $V_{Ni_xGaAs}$  est le volume atomique de la phase formée Ni<sub>x</sub>GaAs et  $V_{Ni}$  le volume atomique du Ni consommé pour former la phase intermétallique. Dans la phase Ni<sub>x</sub>GaAs, il y a x atomes de Ni et nous connaissons le volume d'un atome de Ni (car son paramètre de maille est connu[85]). Donc, pour former un volume de la phase Ni<sub>x</sub>GaAs, il faut que x volumes de Ni réagissent avec un volume de GaAs (le volume de GaAs étant aussi connu[92]). De ce fait, il y a un rapport entre le volume du Ni consommé et le volume de la phase Ni<sub>x</sub>GaAs formée. Nous avons trouvé que pour former la phase Ni<sub>2</sub>GaAs, il faut que le rapport de l'épaisseur de la phase formée sur celle du Ni consommé soit égal à trois ( $V_{Ni_2GaAs} / V_{Ni}=3$ ) alors que pour la phase Ni<sub>3</sub>GaAs, il faut que ce rapport soit égal à 2 ( $V_{Ni_3GaAs} / V_{Ni}=2$ ) voir annexe I.

D'après les mesures de RRX que nous avons effectuées sur l'échantillon de 20 nm de Ni juste après dépôt et après un recuit à 400°C (Figure 45), nous avons pu déterminer les épaisseurs des deux échantillons.



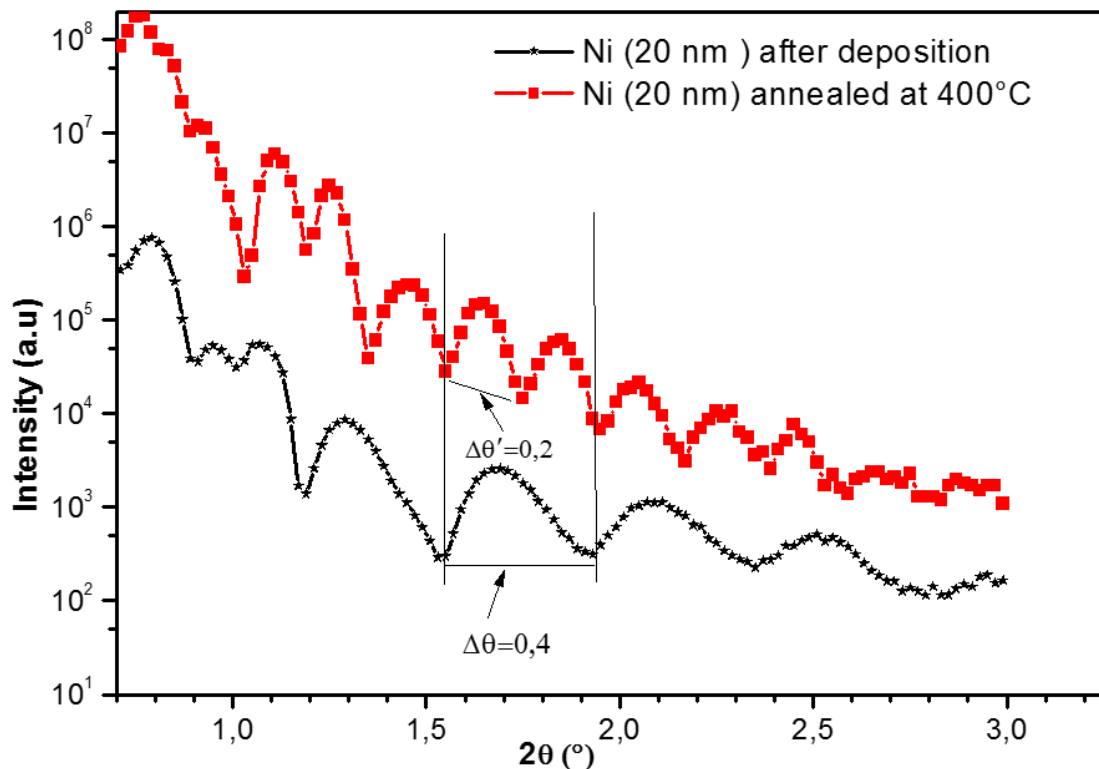


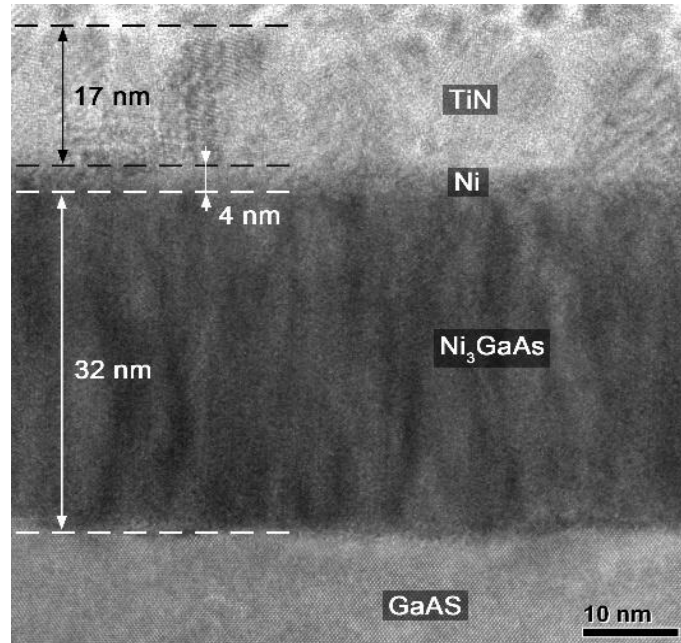
Figure 45 : Diagrammes de réflectivité des rayons X expérimentaux pour les échantillons 20 nm Ni/GaAs, juste après dépôt et après recuit à 400°C

Les épaisseurs sont respectivement pour la couche de TiN, de Ni et de Ni<sub>x</sub>GaAs : 17±1 nm, 21±1 nm et 43±1 nm. Nous supposons ici d'après les résultats de DRX qu'une seule phase est présente à la fin du recuit de 400°C et que la totalité du Ni a été consommée. Donc, nous voyons que  $V_{\text{Ni}_x\text{GaAs}} / V_{\text{Ni}} = 2$ , ce qui veut dire que l'épaisseur de la phase formée est deux fois plus grande que l'épaisseur de la couche de Ni initiale consommée. Ceci permet d'identifier la phase comme étant Ni<sub>3</sub>GaAs.

Afin de vérifier que la nature de la première phase formée entre Ni et GaAs n'évolue pas avant la consommation complète du Ni, une autre expérience de DRX *in situ* a été réalisée de 50°C à 150 °C. A cette température de 150 °C, l'échantillon se trouve avant le déplacement des pics de la phase intermétallique vers des valeurs supérieures de 2θ et avant la consommation complète du film de Ni. Cette expérience s'est déroulée dans le même diffractomètre et dans les mêmes conditions expérimentales exceptées le temps de comptage 3 fois supérieur à l'expérience précédente 24 min par scan (100 s/pas).

D'après la Figure 42 (représentant les intensités intégrées normalisées des pics de diffraction pendant le recuit jusqu'à 400°C), on s'attendait à ce qu'il y ait très peu de phase formée et qu'il reste la plus grande partie du Ni pour un recuit à 150°C.

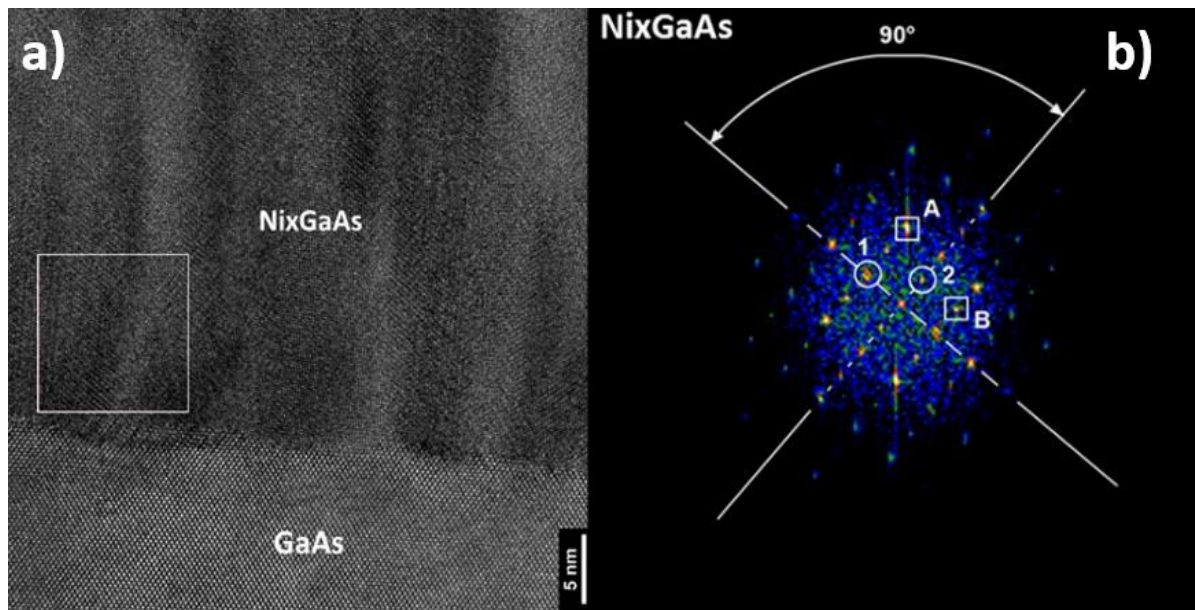
Mais en fait, la couche de Ni a été presque consommée totalement du fait que l'expérience a duré plus longtemps (temps de comptage plus long). L'épaisseur de la phase intermétallique formée dans ce cas a été déduite à partir de la caractérisation par MET d'une coupe transversale, comme le montre la Figure 46.



**Figure 46 : Coupe transversale de MET de l'échantillon 20 nm de Ni/GaAs après recuit à 150°C**

Sur cette image, nous pouvons voir que l'interface intermétallique / GaAs est homogène et avec une consommation importante du Ni (seulement 4 nm de Ni restant). Nous mesurons une épaisseur de 32 nm de phase formée. Le rapport volumique entre cette phase formée par rapport au Ni consommé donne une valeur de 2 qui correspond à la formation de Ni<sub>3</sub>GaAs (ici à 150 ° C). Donc, à cette température de recuit intermédiaire, la phase ainsi formée est confirmée comme étant Ni<sub>3</sub>GaAs. En outre, le contraste observé dans cette phase, avec une alternance de zones claires et sombres allongées dans la direction perpendiculaire à l'interface, suggère que la croissance des grains est colonnaire.

Nous avons fait une autre expérience *in-situ* dans les mêmes conditions que l'expérience précédente (50 à 150°C) mais cette fois-ci, le recuit a été réalisé de 50 à 180°C. Nous voulions observer les changements associés au déplacement des pics de diffraction de la phase intermétallique. La Figure 47a) montre une image METHR de cet échantillon où il est possible de distinguer les colonnes atomiques dans le substrat GaAs et dans la phase Ni<sub>x</sub>GaAs.



**Figure 47 :** a) Image de METHR de l'interface  $Ni_xGaAs$  /GaAs après recuit à 180 °C de 20 nm de Ni / GaAs (100) et b) FFT de la zone encadrée dans l'image de METHR.

La Figure 47b) montre la transformée de Fourier rapide (FFT) calculée pour la région encadrée correspondant à une portion de la phase  $Ni_xGaAs$ . Les réflexions correspondant à différentes familles de plans atomiques sont bien visibles sur la FFT. La distance entre deux tâches d'une même réflexion donnée dans le réseau réciproque permet de déduire la distance inter-réticulaire entre plans d'une même famille. Dans le Tableau 4 sont reportées les valeurs expérimentales de l'angle  $\theta$  entre les réflexions 1 et 2 (réflexions encadrées), et les distances inter-réticulaires  $d_{hkl}(1)$  et  $d_{hkl}(2)$  des familles de plan associées à ces réflexions.

**Tableau 4 :** Comparaison des distances inter-réticulaires et des angles mesurés expérimentalement sur la FFT présentée sur la figure 12 avec les données cristallographiques des phases  $Ni_3GaAs$  et  $Ni_2GaAs$  orientées selon la direction  $[2110]$ .

<i>Mesures expérimentales de FFT</i>		<i>Données cristallographiques</i>		
-	-	<i>(hkl)</i>	<i>Ni<sub>3</sub>GaAs</i> [91]	<i>Ni<sub>2</sub>GaAs</i> [37]
$d_{hkl}(1)$	$(3,36 \pm 0,04) \text{ \AA}$	$(01\bar{1}0)$	$3,352 \text{ \AA}$	$3,326 \text{ \AA}$
$d_{hkl}(2)$	$(5,05 \pm 0,06) \text{ \AA}$	$(0001)$	$5,03 \text{ \AA}$	$4,96 \text{ \AA}$
$\theta_{hkl}$	$90^\circ$		$91,4^\circ$	$91,4^\circ$

La comparaison de ces valeurs aux valeurs théoriques des phases connues permet d'identifier  $Ni_3GaAs$  comme étant la phase formée lors de la réaction entre Ni et GaAs (Tableau 4). Toutefois, la mesure des valeurs de  $d_{hkl}$  est beaucoup moins précise par imagerie METHR que par DRX.

Il est à noter que le rapport volumique calculé à partir des données fournies par Ogawa [37] (110 nm de Ni déposé forme 230 nm de phase intermétallique) donne une valeur de deux, correspondant à la formation de la phase Ni<sub>3</sub>GaAs. Cependant, Ogawa a identifié la phase formée comme la phase Ni<sub>2</sub>GaAs. L'origine de cette divergence est peut-être due à des erreurs systématiques dans la quantification AES (spectroscopie électronique Auger) sur laquelle se sont appuyés les auteurs ou bien à l'existence d'une large gamme de composition [41] présentée par la phase Ni<sub>3</sub>GaAs.

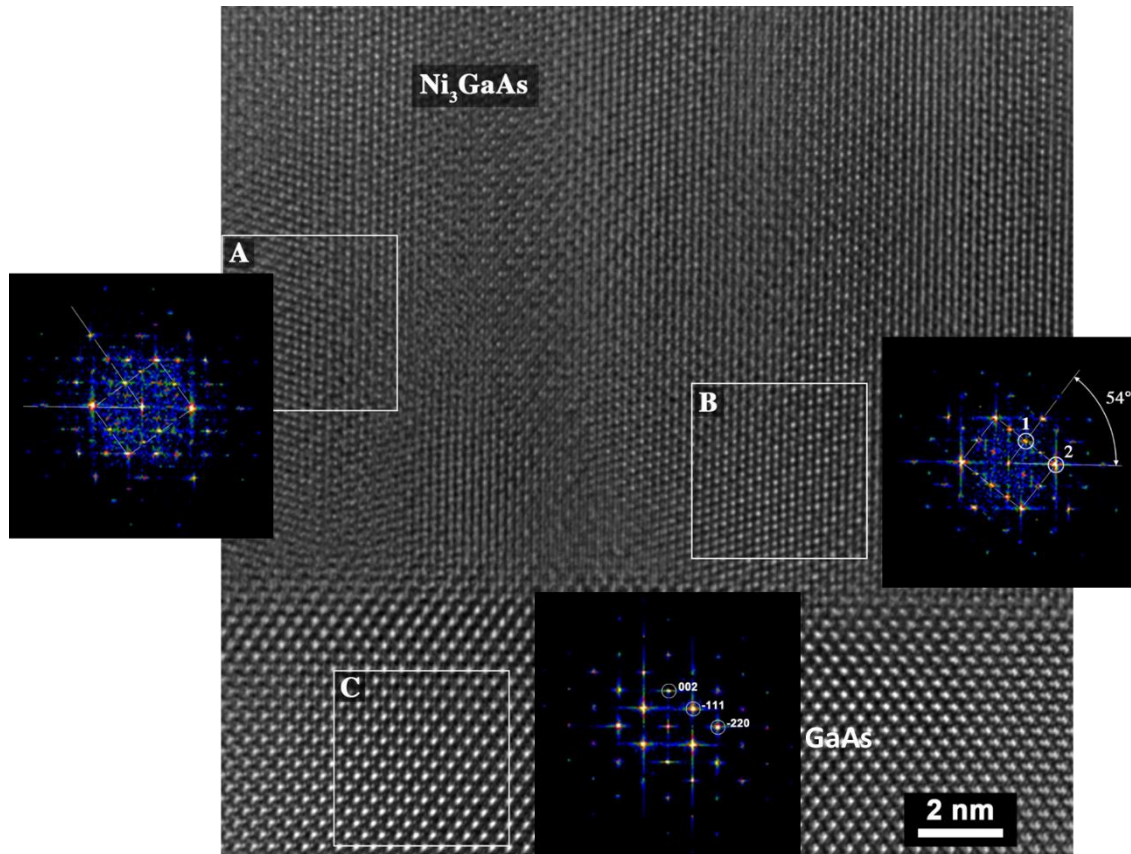
En résumé, nos expériences (DRX, RRX et METHR) montrent la formation d'une phase unique qui reste stable jusqu'à 400 °C correspondant à Ni<sub>3</sub>GaAs après la réaction d'un film mince de Ni avec le substrat GaAs. Cette phase est de structure hexagonale de type NiAs, et ses paramètres de maille sont  $a=3,36\text{\AA}$  et  $c=5,05\text{\AA}$ .

#### ***b) Texture de l'intermétallique :***

Comme nous l'avons dit auparavant, la présence de seulement deux pics, qui appartiennent en fait à la même famille de plans  $\{10\bar{1}1\}$  de Ni<sub>3</sub>GaAs, suggère une relation d'épitaixie entre cette phase et le substrat GaAs.

La Figure 48 présente une coupe transversale obtenue par METHR et les FFT de l'échantillon après recuit à 180 °C de 20 nm de Ni / GaAs (100). Les calculs de FFT reposant sur les images de METHR permettent d'identifier les relations d'orientation des grains de la phase intermétallique formée par rapport au substrat.

L'indexation de plusieurs réflexions sur les motifs FFT dans les régions B et C montre que les plans de la famille  $\{200\}$  et  $\{220\}$  de GaAs coïncident respectivement avec les plans de la famille  $\{10\bar{1}1\}$  et  $\{10\bar{1}2\}$  de Ni<sub>3</sub>GaAs (respectivement les points 1 et 2 de la **Figure** 48 de la FFT du cadre B). Ainsi, une relation d'orientation entre le substrat et le composé intermétallique peut être établie entre tous ces plans. De même, une seconde variante a été observée comme indiqué dans le cadre A de la **Figure** 48 où les plans  $\{111\}$  et  $\{220\}$  de GaAs coïncident respectivement avec les plans  $\{10\bar{1}0\}$  et  $\{01\bar{1}2\}$  de la phase Ni<sub>3</sub>GaAs. Par conséquent, les FFT dans les trois zones encadrées montrent que ces deux orientations sont symétriques par rapport aux plans  $\{110\}$  du substrat GaAs, perpendiculaires à l'interface (plans parallèles au faisceau d'électrons).



**Figure 48 :** Image de coupe transversale obtenue par METHR après recuit à 180 °C de 20 nm de Ni / GaAs (100), les zones A et B appartiennent à la phase Ni<sub>3</sub>GaAs et la zone C au substrat GaAs. Ces zones sont celles où les calculs de FFT ont été faits.

En tenant compte de la symétrie d'ordre 4 du substrat, nous pouvons prévoir que 4 variantes d'orientation du Ni<sub>3</sub>GaAs présentent la même relation d'épitaxie avec le substrat (voir Figure 49 a) et b)). Les grains de Ni<sub>3</sub>GaAs peuvent donc adopter deux orientations, avec la relation épitaxie suivante :

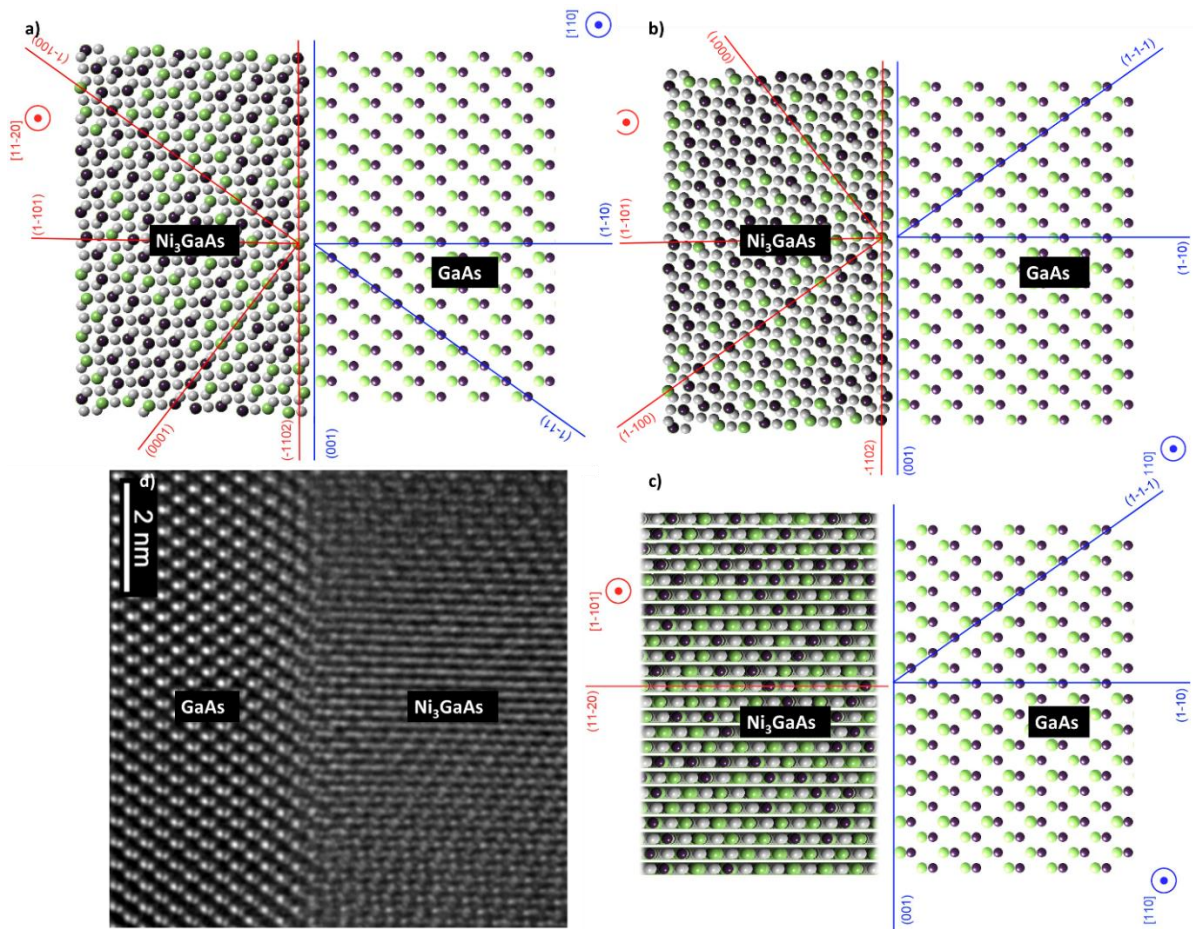
$$(111) \text{ GaAs} // (0001) \text{ Ni}_3\text{GaAs}$$

Et

$$[\bar{1}\bar{1}0] \text{ GaAs} // [1\bar{1}\bar{2}0] \text{ Ni}_3\text{GaAs}$$

Cette relation d'épitaxie est identique à la relation déterminée par Lahav [39] sur la phase Ni<sub>2</sub>GaAs et à celle déterminée pour Ni<sub>3</sub>In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As par Zhiou [7]. Il a appelé cette relation comme une texture de type B (l'intermétallique croit avec son axe c parallèle à l'axe [111] du substrat GaAs).





**Figure 49 :** a) et b) Représentations des deux variantes possibles pour la relation d'épitaxie  $(111)$  GaAs //  $(0001)$  Ni<sub>3</sub>GaAs et  $[1\bar{1}0]$  GaAs //  $[11\bar{2}0]$  Ni<sub>3</sub>GaAs (vues sur la Figure 48) c) et d) HRTEM image de coupe de METHR de l'échantillon 20 nm de Ni/GaAs (100) recuit à 180 °C et la représentation correspondante.

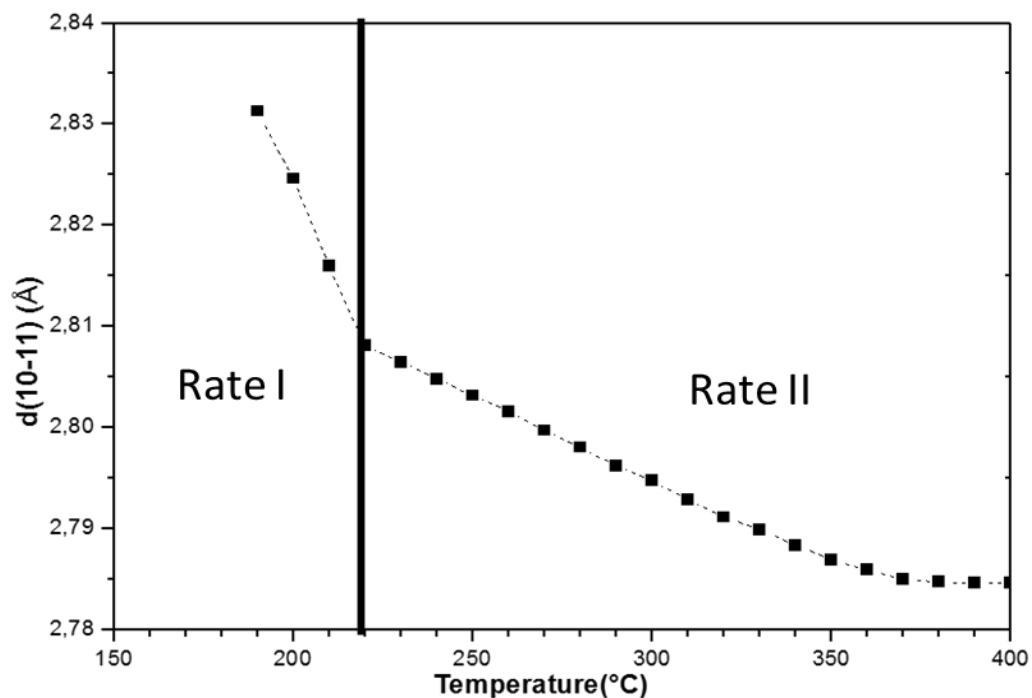
La Figure 49 c) montre la deuxième orientation où nous voyons les plans de type  $\{11\bar{2}0\}$  de Ni<sub>3</sub>GaAs parallèles au faisceau d'électrons orientés de la même façon que les plans  $\{1\bar{1}0\}$  de GaAs. N'ayant pas observé de différence entre les images de METHR des échantillons avant et après le déplacement des pics de diffraction, nous avons cherché une autre explication qu'un changement de texture au cours de la formation de la phase intermétallique.

### c) Déplacement des pics de DRX de la phase Ni<sub>3</sub>GaAs :

Juste après la disparition de la couche de Ni, nous observons un déplacement des pics de la phase Ni<sub>3</sub>GaAs ainsi qu'une augmentation de leur intensité (Figure 43). Sachant que la loi de Bragg relie les positions angulaires avec les distances inter-réticulaires ; quand la position angulaire change, la distance change de manière inversement proportionnelle à  $2\theta$ .

Donc, dans le cas de la compression, la distance inter réticulaire diminue, ce qui veut dire que les pics se décalent vers les grands angles, et dans le cas de la dilatation, la distance inter réticulaire ' $d_{hkl}$ ' augmente, ce qui se traduit par le déplacement des pics vers les petits angles. De ce fait, à partir des mesures de DRX *in-situ* de 50 à 400°C, l'évolution des distances interplanaires des pics (10 $\bar{1}1$ ) avec la température de recuit est présentée sur la Figure 50. Sur cette figure, nous observons que la distance interplanaire diminue avec la température et qu'il existe deux régimes différents.

Un premier régime « rapide » existe de l'apparition de la phase à 190°C jusqu'à 220°C, puis un second régime « plus lent » apparaît à partir de 220 °C. Nous proposons différentes approches pour comprendre le déplacement des pics de la phase et les deux régimes observés.

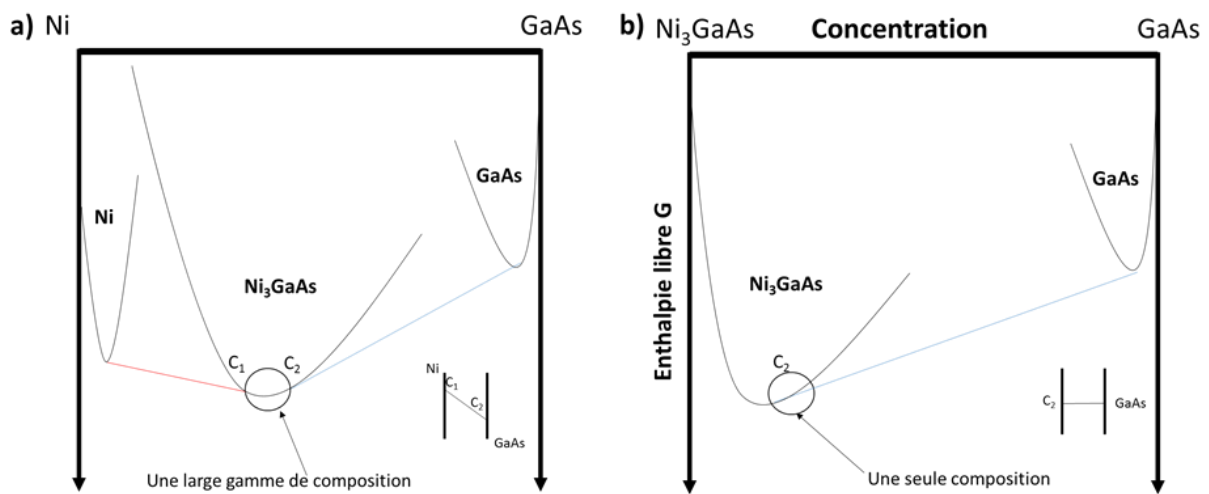


**Figure 50 : Evolution des distances interplanaires des pics (10 $\bar{1}1$ ) de la phase intermétallique avec la température de recuit déduite des diagrammes de DRX *in-situ* de 50°C à 400°C de l'échantillon 20 nm Ni/GaAs(100)**

Le premier régime a lieu à la fin de la consommation du film de Ni, il pourrait correspondre à la relaxation des contraintes de la couche. Cependant, le substrat GaAs et l'intermétallique ont le même volume [93], ainsi la relaxation de la contrainte de réseau est peu probable pour ce premier régime. D'autre part, il est prévu que la phase Ni<sub>3</sub>GaAs accepte un écart de composition dans le diagramme de phase [94]. Donc lorsqu'elle se forme à l'interface entre Ni et GaAs (Figure 51a)), un gradient de composition doit apparaître.

Une fois que le film de Ni est totalement consommé, le gradient de composition devrait disparaître pour ne laisser subsister qu'une seule composition (équilibre entre  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$  et GaAs). Cette évolution des compositions pourrait expliquer le déplacement des pics de DRX avec la température.

Pour mieux comprendre cela, nous avons cherché à schématiser les enthalpies libres des phases présentes dans notre système sur la Figure 51 a) et b). Deux cas se présentent: l'un en présence de Ni et l'autre lorsque la totalité de la couche de Ni a été consommée. Comme entre Ni et GaAs,  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$  présente un gradient de composition ( $\Delta C = C_2 - C_1$ ), nous représentons deux équilibres locaux dans la Figure 51 a: un du côté riche en Ni, soit Ni /  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$  et l'autre du côté moins riche en Ni :  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$  / GaAs.



**Figure 51 : Diagrammes des enthalpies libres schématisés avec (a) et sans la présence de Ni (b)**

Lorsque le film de Ni est totalement consommé, le système évolue vers un seul équilibre entre  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$  et le substrat GaAs (Figure 51b)), entraînant une homogénéisation de la composition de  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$  et donc un changement de composition pour tendre vers  $C_2$ , qui se traduit par un déplacement des pics de diffraction de cette phase au cours du recuit. Pour le premier régime, comme la diffusion de Ni dans  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$  est plus élevée par rapport à la diffusion de Ga et As dans la phase, l'homogénéisation dans le profil de concentration de Ni peut être obtenue rapidement. Le ralentissement observé pour le deuxième régime pourrait correspondre au fait que la diffusion de As et Ga dans  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$  pour homogénéiser leur profil est plus lente que celle du Ni. Nous pouvons donc expliquer la différence entre les deux régimes d'évolution de la structure de l'intermétallique par l'évolution des deux équilibres thermodynamiques locaux différents, en lien avec la composition chimique de la phase.



*d) Croissance de la phase :*

Nous avons remarqué un autre phénomène concernant l'augmentation de l'intensité du pic de diffraction de la phase intermétallique : à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics, nous avons cherché à estimer la taille des grains ' $d_G$ '.

Nous avons utilisé la relation de Scherrer [80] :

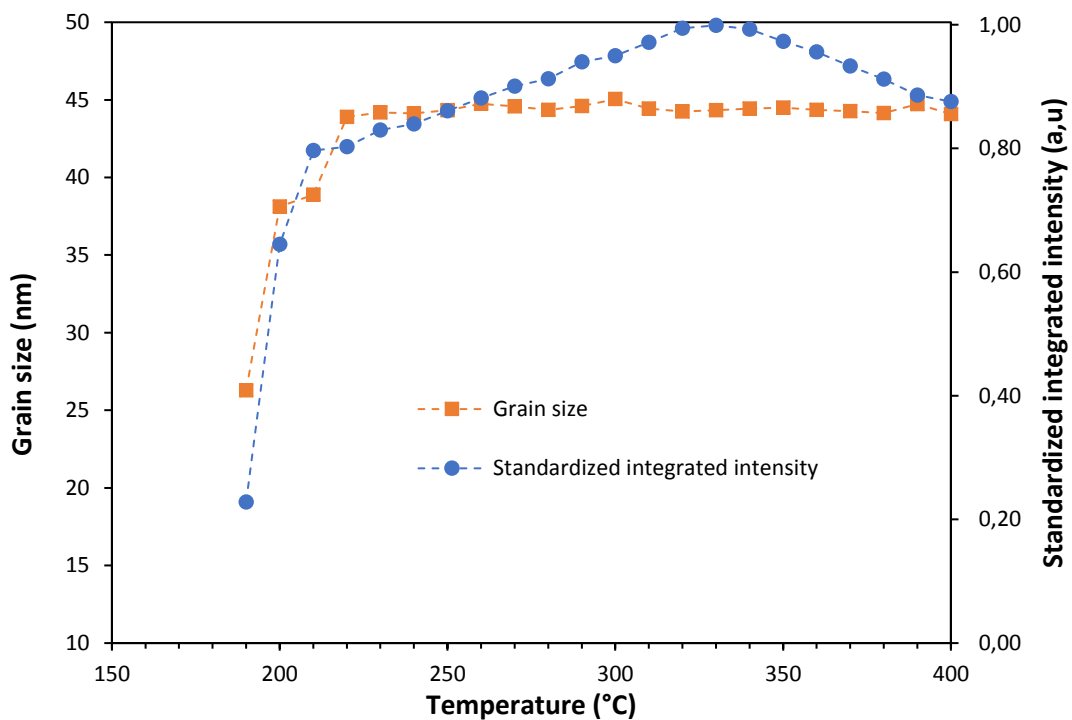
$$d_G = \frac{k\lambda}{FWHM \cos \theta} \quad (33)$$

Avec  $\lambda$  : la longueur d'onde  $1.54\text{\AA}$ , FWHM : la largeur à mi-hauteur en (rad) et  $\theta$  : la moitié de l'angle de diffraction et où  $k$  est un facteur de forme.

Ce facteur  $k$  est de 0,89; c'est le rapport entre largeur à mi-hauteur et la largeur intégrale pour un profil de pic « typique » de forme gaussienne [95,96].

D'après cette formule, plus les cristallites sont petites, plus les pics sont larges. Mais dans le cas de films minces, elle n'est valable que dans le cas où nous avons une croissance colonnaire. D'après la Figure 46 de MET, nous observons que la forme des grains de la phase  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$  est bien colonnaire. En appliquant l'équation 1 avec un facteur  $k = 0,89$ ; nous pouvons estimer l'évolution de la taille des grains de la phase en fonction de la température.

Sur la Figure 52, nous avons représenté la taille des grains et l'intensité intégrée normalisée du pic  $(10\bar{1}1)$  de la phase  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$  en fonction de la température.



*Figure 52 : Représentation de la taille des grains et de l'intensité intégrée normalisée de la phase  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$  en fonction de la température d'après les diagrammes de DRX in-situ de  $50^\circ\text{C}$  à  $400^\circ\text{C}$  de l'échantillon  $20\text{ nm Ni/GaAs}(100)$*

Cette croissance des grains correspond à la croissance de la phase dans la direction perpendiculaire à la surface. Nous voyons d'après cette figure que la taille des grains à la fin de la réaction est la même que celle que nous avons déduite par la RRX, correspondant à l'épaisseur de la couche formée, elle est de  $42 \pm 1$  nm. Nous remarquons aussi que la taille des grains de la phase croît jusqu'à 220°C. Nous pouvons donc imaginer que le Ni n'est vraiment consommé totalement qu'à 220°C et non à 190°C. Mais, qu'à cause de son faible volume, nous ne pouvons pas détecter la présence du Ni par la DRX. Pour la suite, nous supposons que le Ni est encore présent jusqu'à 220°C.

Ainsi, d'après la Figure 52), nous observons que l'intensité de la phase Ni<sub>3</sub>GaAs augmente malgré la consommation totale de Ni. Pour expliquer cette augmentation jusqu'à 330°C, nous avons émis l'hypothèse que cela était lié à la croissance de la taille des grains en lien avec le changement de la stœchiométrie de la phase Ni<sub>3</sub>GaAs. Cependant, comme la taille des grains déduite des valeurs de FWHM reste stable (Figure 52), cette explication ne peut pas justifier l'augmentation de l'intensité.

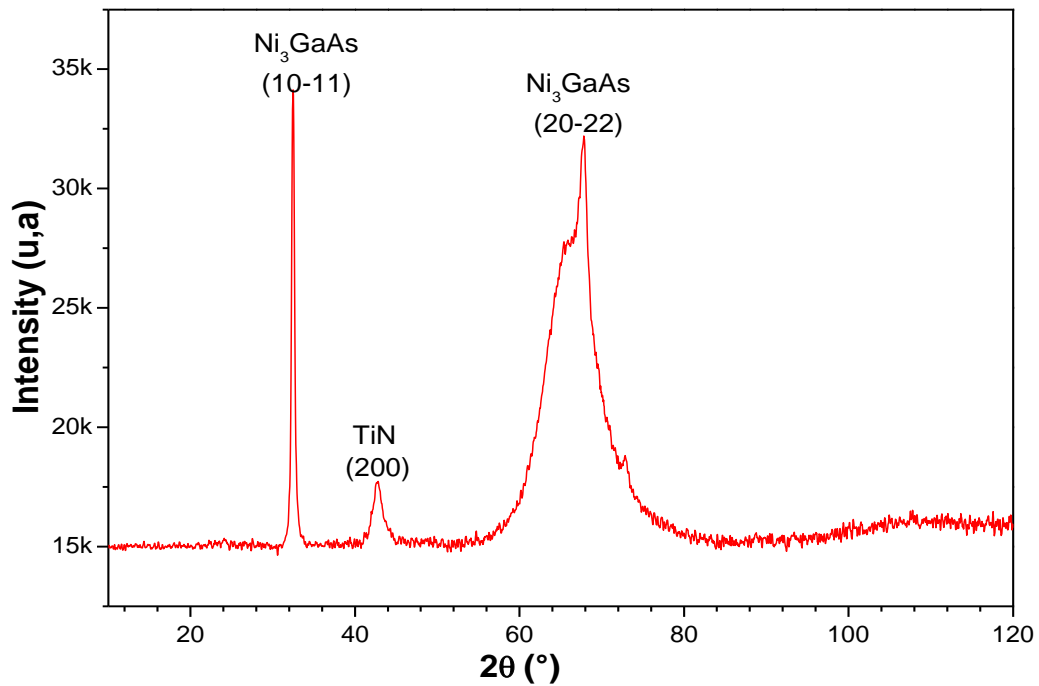
Une autre explication peut être liée à notre méthode expérimentale pour mesurer cette intensité : comme la géométrie utilisée pour la DRX ne sonde que les plans atomiques parallèles à la surface du substrat GaAs, il est envisageable qu'au fur à mesure du recuit, une légère inclinaison des grains se produise permettant une augmentation de la quantité de matière de la phase Ni<sub>3</sub>GaAs se trouvant dans les conditions de Bragg.

Cela a été observé dans les travaux de Richard and al [97], sur les films de Pd déposés sur Si (001). Ils ont observé que la phase formée Pd<sub>2</sub>Si a quatre variants d'orientation et une grande inclinaison de l'axe c par rapport à la normale à la surface. D'après ces auteurs, cette orientation initiale particulière peut avoir pour origine l'abaissement de l'énergie interfaciale avec le substrat cristallin de Si (001) [98].

#### ***e) Décomposition de la première phase formée :***

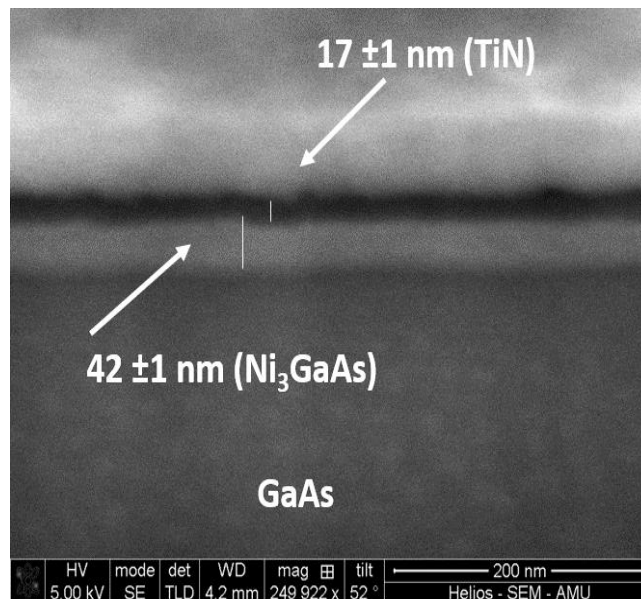
A partir de 330°C (Figure 52), nous avons vu la diminution de l'intensité des pics de diffraction de la phase Ni<sub>3</sub>GaAs en parallèle avec un ralentissement du déplacement angulaire de ces pics. Si le déplacement des pics peut être expliqué par un changement de composition, cela ne justifie pas la variation d'intensité des pics. Pour être sûr que nous n'avons aucune phase qui se forme à la fin du recuit, nous avons caractérisé à nouveau l'échantillon de 20 nm de Ni/GaAs(100) après le recuit à 400°C par DRX *ex-situ*, en élargissant la gamme angulaire.

La Figure 53 montre le diagramme *ex-situ* de DRX où aucun autre nouveau pic n'apparaît : seuls sont présents les pics de la phase ternaire (10 $\bar{1}$ 1) et (20 $\bar{2}$ 2) et le pic de la couche de TiN. Le pic de la phase à 65,9° se superpose au pic du substrat GaAs du plan (400).



**Figure 53 : Diagramme de DRX *ex-situ* de l'échantillon de 20 nm de Ni/GaAs(100) recuit à 400°C pour une acquisition de 40 minutes (100 s/pas)**

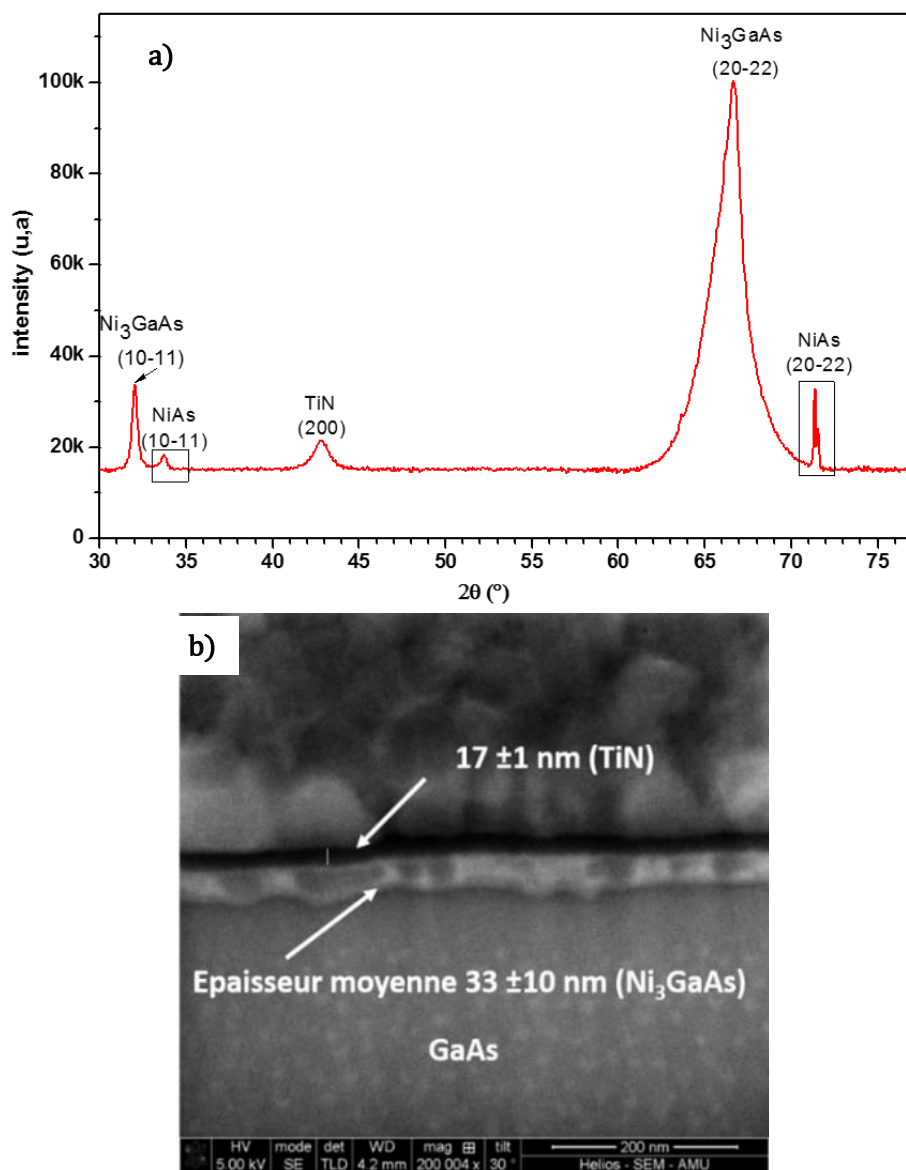
En complément, l'image de MEB de la Figure 54 montre une interface légèrement rugueuse entre la phase et le substrat de GaAs comme s'il y avait de petits germes en cours de formation. Ceci est un argument en faveur du début de formation d'une nouvelle phase.



**Figure 54 : Image de MEB de l'échantillon de 20 nm de Ni/GaAs(100) recuit à 400°C avec un facteur de correction 1,27 appliqué aux mesures d'épaisseur**

Afin de chercher à mettre en évidence cette nouvelle phase, nous avons réalisé un recuit *ex-situ* dans un four sous vide à 420°C pendant deux heures de l'échantillon de 20 nm de Ni/GaAs(100). La température de recuit a ainsi été augmentée de 20°C par rapport aux températures de recuit *in-situ* précédentes. Nous avons caractérisé cet échantillon par la DRX *ex-situ* avec un long temps de comptage (400 s/pas) et par MEB.

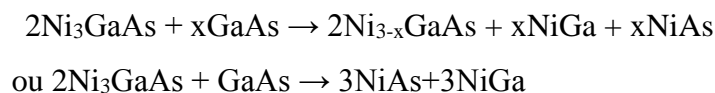
La Figure 55 a) montre la présence de deux nouveaux pics à 33° et 71° qui caractérisent une nouvelle phase. Sur la Figure 55 b), nous observons que l'interface entre la phase et le substrat est nettement plus rugueuse que pour l'échantillon recuit à 400°C. Une différence de contraste semble de plus indiquer que la composition chimique est inhomogène. L'épaisseur mesurée est alors une valeur moyenne pour toute la couche.



**Figure 55 : a) Diagramme de DRX *ex-situ* de l'échantillon de 20 nm de Ni/GaAs(100) recuit à 420°C pendant 3h pour une acquisition longue de 400s/pas et b) Image de MEB avec un facteur de correction 1,27 appliqué aux mesures d'épaisseur**

Nous avons donc la confirmation de la formation d'une nouvelle phase qui croit en consommant la phase Ni<sub>3</sub>GaAs ce qui explique la diminution de l'intensité de la première phase au cours du recuit. Nous avons vu dans la littérature que la phase Ni<sub>x</sub>GaAs (2 ≤ x ≤ 4) se décompose à partir de 400°C [37–39,99].

Soit la décomposition conduit à une phase ternaire moins riche en Ni et à des phases binaires NiGa ou/et NiAs, soit la décomposition conduit à des phases binaires NiGa et NiAs seules de même structure hexagonale que NiAs. Il est possible que ces phases existent en faible quantité :



D'après la comparaison avec les fiches JCPDS des phases binaires, nous avons trouvé que les deux pics apparus à 33° et 71° correspondent à la famille de plan {10 $\bar{1}$ 1} de la phase binaire NiAs[100] de structure hexagonale où a=3,57Å et c=5,1Å mais nous n'observons pas de traces de NiGa de structure cubique [43]. Il est possible aussi que seul NiAs se forme et que le Ga s'évapore (29,76 °C à 9,31×10<sup>-6</sup> Pa).

### **Résumé :**

*La réaction à l'état solide entre Ni et GaAs(100) permet la formation d'une seule phase hexagonale Ni<sub>3</sub>GaAs en épitaxie avec le substrat suivant la relation : (111) GaAs // (0001) Ni<sub>3</sub>GaAs et [1 $\bar{1}$ 0] GaAs // [11 $\bar{2}$ 0] Ni<sub>3</sub>GaAs (type B).*

*Cette phase reste stable jusqu'à 400 °C et présente une large gamme de composition. Après la consommation totale du Ni estimée autour de 220°C, l'équilibre thermodynamique est modifié et cela conduit à deux régimes de changement de composition avec la température. Ceci expliquerait l'allure du déplacement des pics de diffraction que nous avons observé. De plus, nous avons supposé une légère inclinaison des grains au cours du recuit pour expliquer l'augmentation de l'intensité des pics de diffraction malgré l'absence de consommation du Ni (Ni déjà totalement consommé). Enfin, nous avons mis en évidence la décomposition de la phase intermétallique avec l'augmentation de la température après recuit à 420 °C. Ainsi, il apparaît deux phases de même structure hexagonale que nous supposons être la phase Ni<sub>3</sub>GaAs et la phase binaire NiAs.*

### III.1.3 Effet de l'épaisseur sur la formation des phases :

Après avoir identifié les phases formées lors d'un recuit du système Ni/GaAs, nous allons dans ce qui suit, observer l'effet de l'épaisseur sur la formation de la phase Ni<sub>3</sub>GaAs et comment elle se comporte au cours de recuits pour deux autres épaisseurs 100 et 500 nm de Ni.

#### A. Séquence de formation des phases 'DRX in-situ' :

Nous avons effectué les mêmes expériences de DRX que celles réalisées avec l'échantillon de 20 nm de Ni. Nous avons réalisé des rampes de 50 à 400°C avec un pas de 10°C sur les échantillons de 100 et 500 nm de Ni. Les résultats sont représentés sur les Figure 56 a) et b) respectivement. Les deux pics de diffraction caractéristiques du Ni à 44,6° (111) et 52,1° (200) de la structure CFC sont bien présents. L'échantillon de 500 nm de Ni se distingue car contrairement à l'échantillon de 100 nm de Ni, pour lequel les pics de Ni disparaissent vers 200°C, le Ni est présent jusqu'à la fin du recuit à 400°C.

Au-delà de 140°C pour les deux échantillons, nous observons l'apparition de deux pics de DRX à 31,6° et 65,9° de la famille de plans  $\{10\bar{1}1\}$  d'une structure hexagonale, correspondant aux mêmes positions que pour la phase observée dans l'échantillon 20 nm de Ni. De la même façon que précédemment, nous pouvons conclure que ces pics correspondent donc à la phase hexagonale Ni<sub>3</sub>GaAs et que cette phase croît aussi sur le GaAs en épitaxie avec la même relation d'épitaxie : **(111) GaAs// (0001) Ni<sub>3</sub>GaAs et  $[1\bar{1}0]$  GaAs//  $[11\bar{2}0]$  Ni<sub>3</sub>GaAs.**

Toutefois, pour la plus faible épaisseur, la phase commence à se former à plus haute température (perceptible à partir de 190°C par DRX *in-situ*).

Au-delà de 360°C et 330°C pour les deux échantillons 100 nm et 500 nm respectivement, nous observons l'apparition d'un pic à 71° qui correspond à la phase binaire NiAs comme nous l'avons déjà identifié pour l'échantillon de 20 nm de Ni.

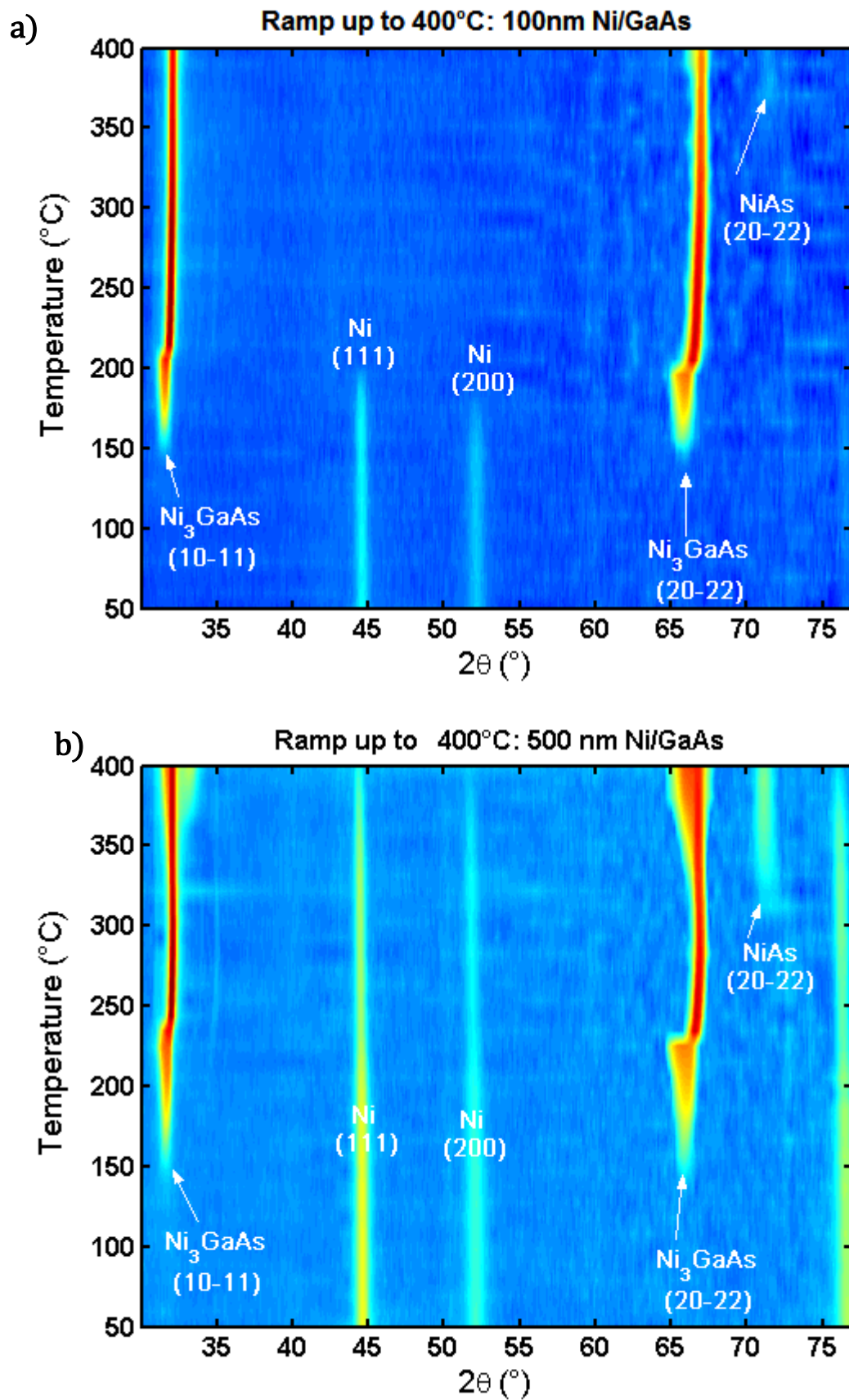
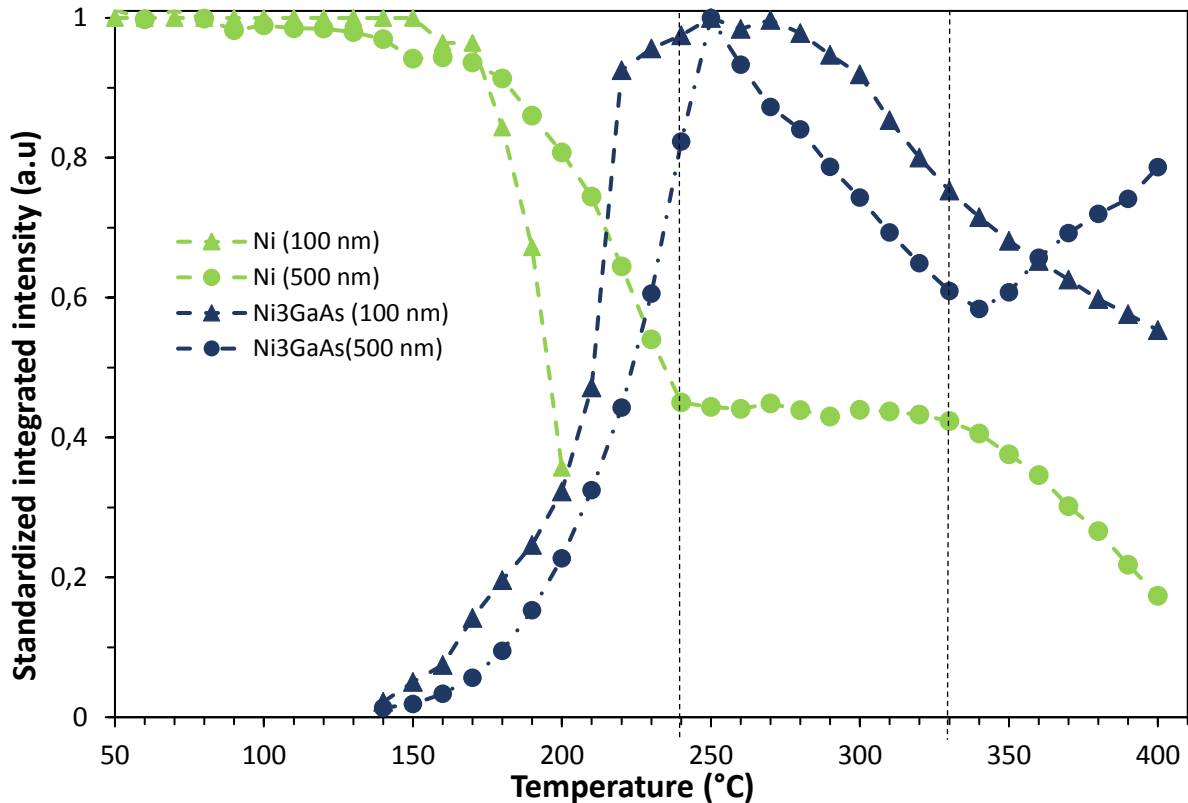


Figure 56 : Mesures de DRX in situ en température de 50 à 400°C obtenues lors de la réaction d'un film de 100 nm a) et 500 nm b) de Ni avec un substrat de GaAs (100)

Toujours dans le but de mieux interpréter les cartographies de DRX, et de comprendre le comportement des phases formées lors des recuits, nous avons superposé les valeurs des intensités intégrées et normalisées des deux échantillons, en fonction de la température de recuit, sur la même courbe pour pouvoir les comparer (Figure 57).



**Figure 57 : Représentation des intensités intégrées normalisées des pics de diffraction correspondant à chaque phase de l'échantillon 100 nm Ni et 500 nm Ni**

Le suivi de l'évolution de la phase intermétallique au cours du recuit est représenté sur la Figure 57 en traçant les intensités intégrées normalisées des pics : Ni (111) et du pic  $(10\bar{1}1)$  de la phase  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$ . De 50 à 130°C, nous voyons que l'intensité de Ni diminue faiblement. A 140°C, la phase  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$  apparait. De 140°C à 220°C et 250°C, respectivement pour 100 et 500 nm de Ni, nous observons une consommation rapide du Ni en parallèle avec une croissance rapide de la phase  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$  pour les deux échantillons.

Cependant, les comportements des deux échantillons sont différents : Pour l'échantillon de 100 nm de Ni, nous voyons la disparition du signal du Ni à partir de 200°C. D'après nos observations précédentes, nous pouvons supposer que la couche de Ni est totalement consommée pour une température un peu supérieure, mais que la résolution de la DRX ne nous permet pas de le voir.

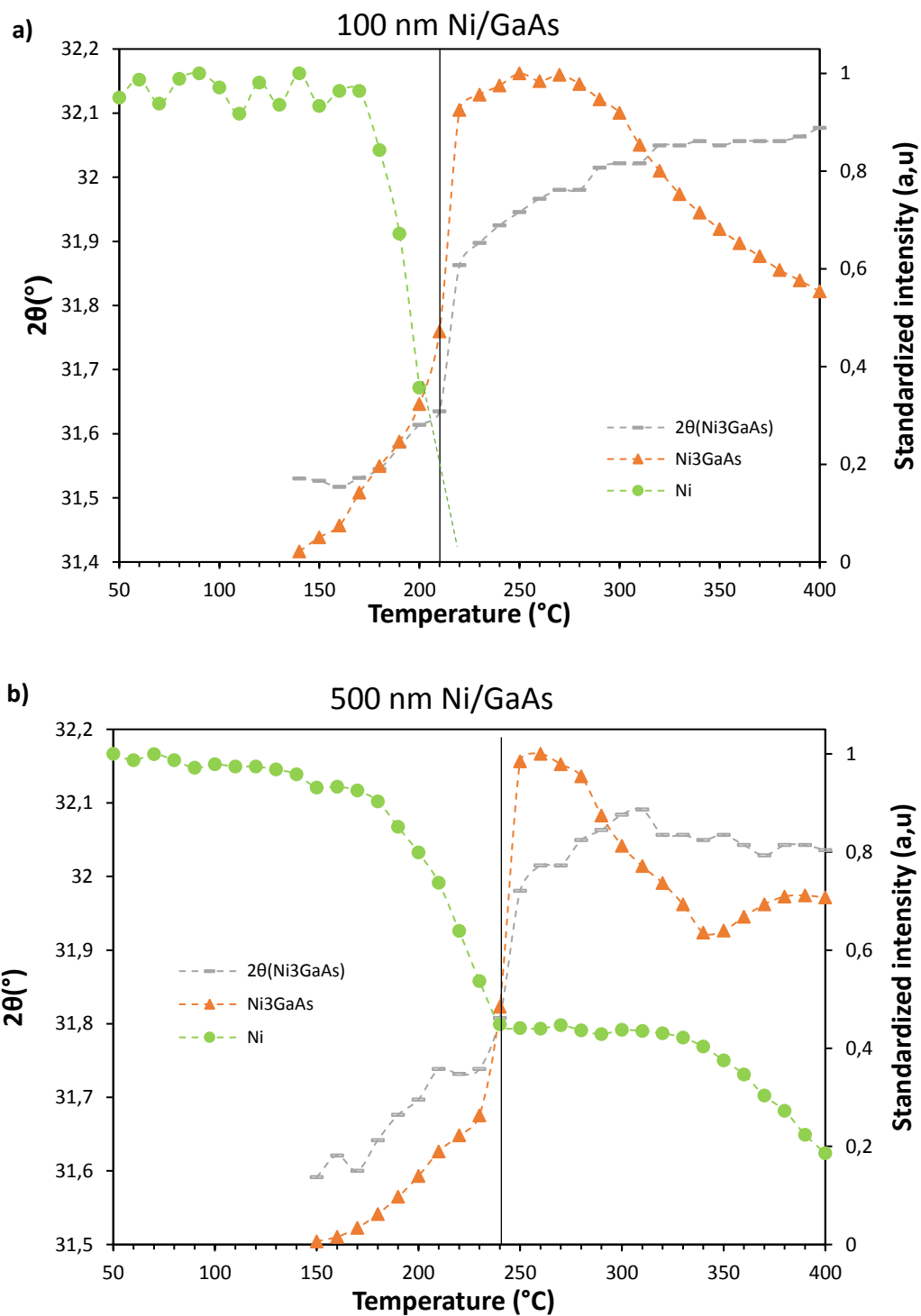


Après la consommation totale du Ni, nous observons une augmentation brutale de l'intensité de la phase formée. Cette augmentation s'accompagne d'un déplacement des pics de cette phase vers les grands angles. Nous avons aussi remarqué que le déplacement des pics de diffraction s'accompagne d'une augmentation de l'intensité des pics de la phase Ni<sub>3</sub>GaAs (Figure 58(a)).

Pour l'échantillon de 500 nm de Ni (Figure 57), nous n'observons pas la consommation totale du Ni. De plus, de 240°C à 330°C, nous observons un blocage de sa consommation. En parallèle, pour cet échantillon, nous observons sur la Figure 58 (b) une augmentation de l'intensité accompagnée d'un déplacement des pics de la phase intermétallique vers les plus grands angles juste après le début du blocage de la consommation du Ni. Ces déplacements, comme détaillé précédemment, sont expliqués par l'homogénéisation de la composition de la phase.

Dans le cas de l'échantillon de 100 nm de Ni, et comme pour l'échantillon de 20 nm de Ni, l'absence de traces de pic de diffraction de Ni peut s'expliquer par le fait que nous avons une quantité de Ni qui n'est pas encore consommée mais non visible en DRX. Pour appuyer cette hypothèse, nous notons que le dernier signal de DRX pour le pic du Ni correspond à une quantité non consommée de Ni de 35 nm, soit moins de la moitié de la couche initiale de l'échantillon de 100 nm de Ni. Par ailleurs, pour l'échantillon de 500 nm de Ni, l'augmentation de l'intensité du pic de la phase intermétallique jusqu'à 250°C, suit quasiment la consommation du Ni.

Pour l'échantillon de 100 nm de Ni et pour celui de 500 nm, respectivement à partir de 220°C et 250°C, nous observons ensuite que l'intensité du pic de la phase diminue sans voir ni la consommation de Ni (pour 500 nm de Ni, il reste pourtant du Ni non consommé), ni l'apparition d'une nouvelle phase. Enfin, à partir de 340°C, le signal de la phase intermétallique augmente de nouveau pour l'échantillon le plus épais. Il faut rester cependant prudent quant à l'identification de la phase liée à ce pic car il peut appartenir à une phase de même symétrie hexagonale mais de composition différente. De plus, comme le montre la Figure 56, de nouveaux pics appartenant à la phase hexagonale NiAs apparaissent à 360°C et 330°C pour les échantillons de 100 nm et 500 nm de Ni respectivement.



**Figure 58 :** Représentation de l'intensité normalisée des pics de diffraction du Ni et de  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$  et des positions angulaires  $2\theta$  du pic de la phase  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$  en fonction de la température de recuit pour les deux échantillons 100 nm de Ni (a) et 500 nm de Ni (b)

## B. Discussion :

### a) Caractérisation ex-situ : Décomposition de la première phase

La Figure 59 a) montre le diagramme de DRX de l'échantillon de 100 nm de Ni après le dernier recuit à 400°C.

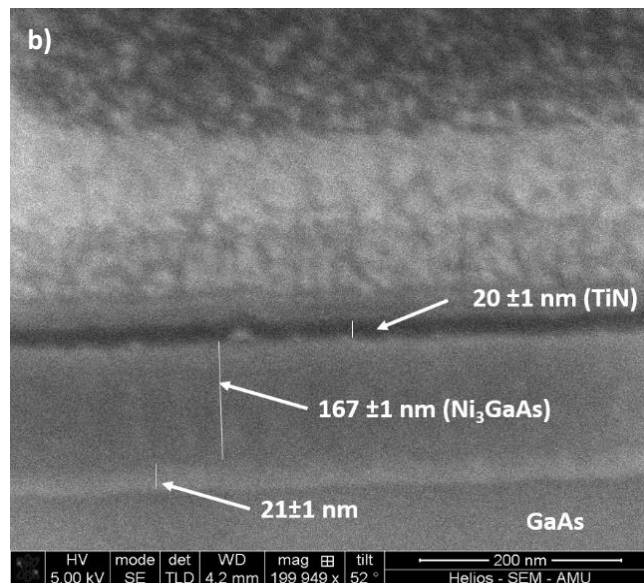
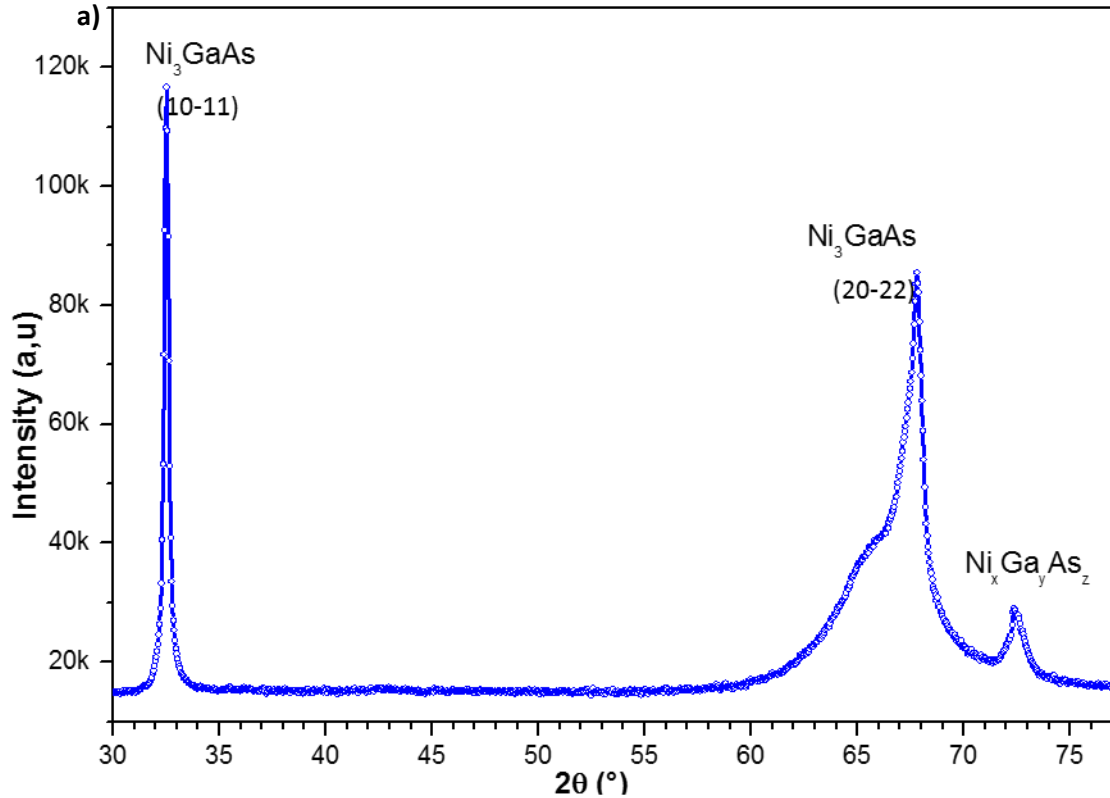


Figure 59 : a) Diagramme de DRX de l'échantillon de 100 nm Ni/GaAs(100) après recuit à 400°C avec un temps de comptage de 200 s/pas et b) Image de MEB du même échantillon avec un facteur de correction de 1,27 appliqué aux mesures d'épaisseur

Nous avons fait cette mesure en DRX dans la géométrie « Bragg-Brentano », sur une gamme angulaire plus large que dans le cas des recuits *in situ* (de 10 à 120°), de la même manière que sur l'échantillon de 20 nm de Ni. Aucun pic n'apparaît cependant en dehors de la gamme de 30° à 77° que nous avons choisi de représenter sur la Figure 59 a). Nous observons la présence d'un nouveau pic à 72,1° de faible intensité.

Comme précédemment (pour l'échantillon de 20 nm), ce pic peut être attribué à la phase NiAs pour les plans (20 $\bar{2}$ 2), avec un paramètre de maille différents (plus petit). Cette hypothèse est appuyée par le fait que nous voyons clairement sur l'image de MEB de la Figure 59 b) la présence d'un changement de contraste qui pourrait être une couche de faible épaisseur à l'interface entre la phase ternaire et le substrat GaAs correspondant à une nouvelle phase. L'absence du pic à 33,6° (pour les plans (10 $\bar{1}$ 1) dans l'échantillon de 100 nm peut s'expliquer par le fait que son intensité est trop faible par rapport au bruit de fond du diagramme de DRX.

En résumant, malgré la différence d'épaisseur entre les deux échantillons (100 et 500 nm), nous avons vu que la phase Ni<sub>3</sub>GaAs commence à se former à la même température de 140°C, et qu'une phase identifiée comme la phase NiAs apparaît à la fin du recuit. Ce qui diffère entre les deux échantillons est la température de la décomposition de la phase intermétallique en NiAs et une autre phase ternaire. De plus, dans l'échantillon de 500 nm, la couche de Ni n'est jamais totalement consommée.

### ***b) Le mécanisme de croissance de Ni<sub>3</sub>GaAs :***

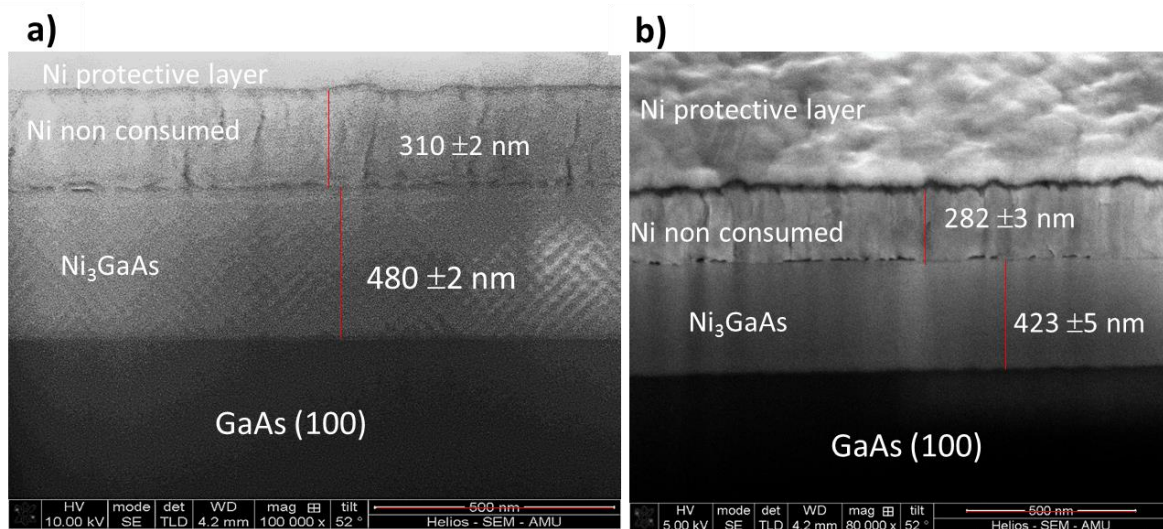
Pour comprendre les phénomènes mis en jeu dans l'échantillon de 500 nm de Ni, nous avons fait deux expériences de DRX *in-situ* : l'une de 50 à 230°C pendant la consommation du Ni et avant le déplacement des pics de la phase Ni<sub>3</sub>GaAs vers les grands angles et l'autre de 50 à 310°C pendant le blocage de la consommation du Ni. Ces deux expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions de recuit que l'expérience initiale de 50 à 400°C. Les deux échantillons ont ensuite été protégés par une couche de Ni de 100 nm d'épaisseur pour faciliter la visualisation de l'interface par MEB.

La Figure 60 a) montre l'image de MEB pour l'échantillon après le recuit à 230°C c'est-à-dire avant le déplacement du pic de diffraction de la phase intermétallique. Au sommet, nous voyons la présence de la couche de Ni de protection, puis la couche de Ni non consommée et enfin, la couche de la phase intermétallique.

Cette dernière est homogène et régulière d'épaisseur 480 nm. La visualisation de la couche de protection de TiN est difficile, mais l'épaisseur de la couche de Ni non consommée est de 310 nm. Une quantité importante de porosités est visible à l'interface entre le Ni et la phase formée. L'interface phase/GaAs apparaît comme plane et régulière.

En outre, nous remarquons que la phase formée présente une structure très particulière visible juste après nettoyage, composée de lignes perpendiculaires les unes par rapport aux autres et formant un angle de 45° avec l'interface. Nous avons mesuré les épaisseurs des différentes couches apparaissant sur la Figure 60.

Les calculs des ratios volumiques à partir de ces épaisseurs ne vérifient pas l'hypothèse de la présence de la phase Ni<sub>3</sub>GaAs ce qui laisse supposer que la composition de la phase a changé à cette température de recuit.



**Figure 60 :** a) Image de MEB de l'échantillon de 500 nm de Ni/GaAs(100) après un recuit de 50 à 230°C et b) après un recuit de 50 à 310°C avec un facteur de correction 1.27 appliqué aux mesures d'épaisseur

La Figure 60 b) montre une coupe transversale de l'échantillon de 500 nm de Ni après un recuit de 50 à 310°C. Dans cette image, nous observons que l'épaisseur de la phase formée est plus faible qu'à 230°C ce qui est en accord avec l'intensité du pic de DRX mesurée, et nous n'avons pas observé la structure particulière de la phase à 310°C.

Nous observons aussi que l'épaisseur de la couche de Ni a diminué entre les deux recuits de 35±5 nm. Cette image montre aussi que l'interface entre la couche de Ni et la phase est plus poreuse que dans l'image précédente ce qui rend la mesure exacte de l'épaisseur de Ni plus délicate, cette dernière n'étant pas régulière.

La Figure 61 montre le diagramme de DRX de l'échantillon de 500 nm de Ni après le dernier recuit à 400°C. Nous observons la présence des deux nouveaux pics à  $2\theta=33,6^\circ$  et  $72,1^\circ$  correspondant à la phase NiAs pour la famille de plans  $\{10\bar{1}1\}$ .

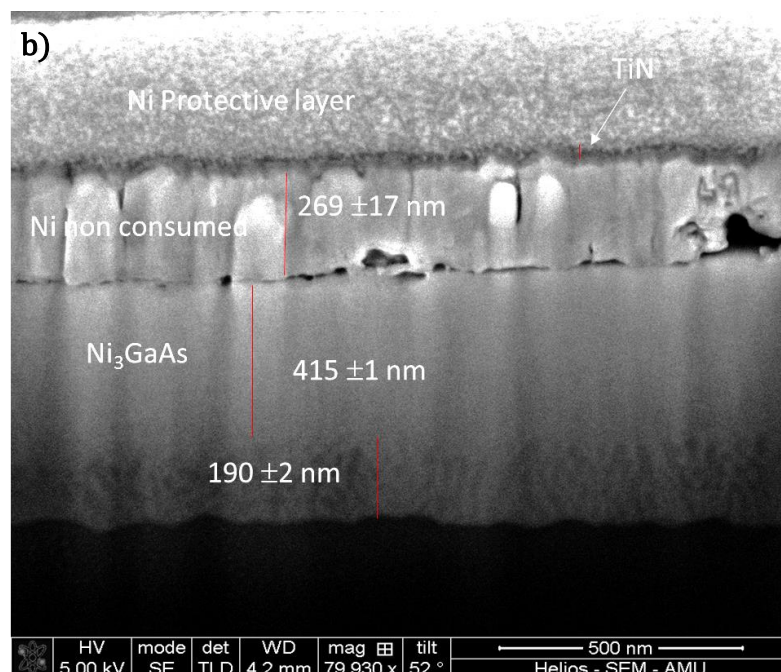
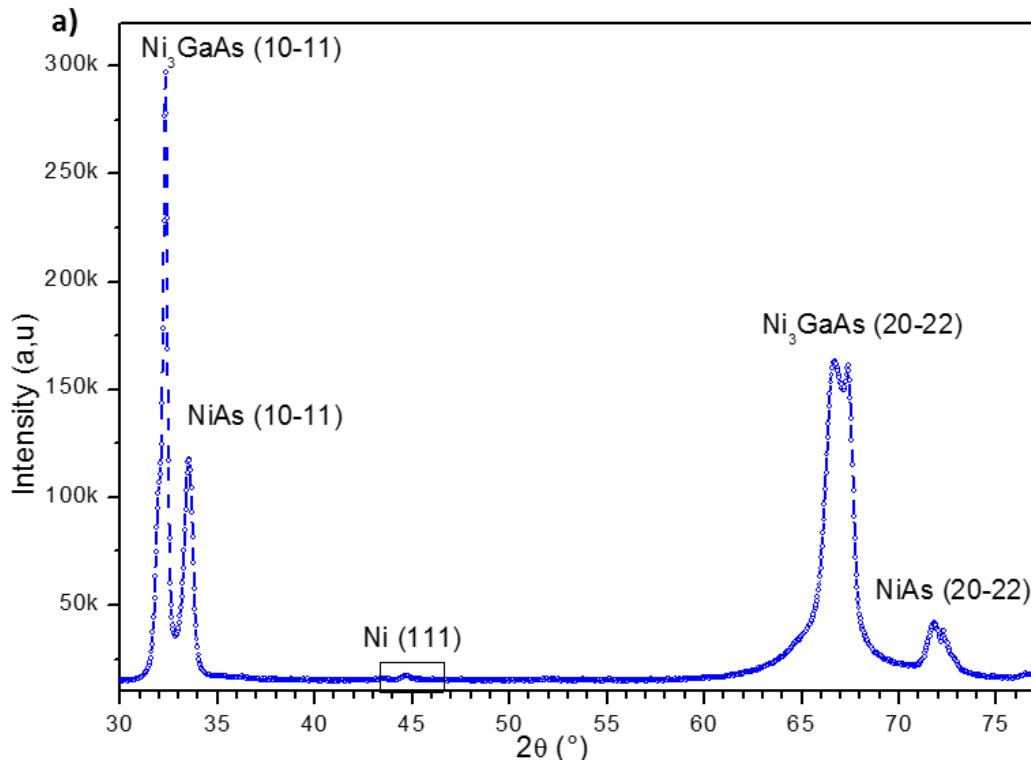
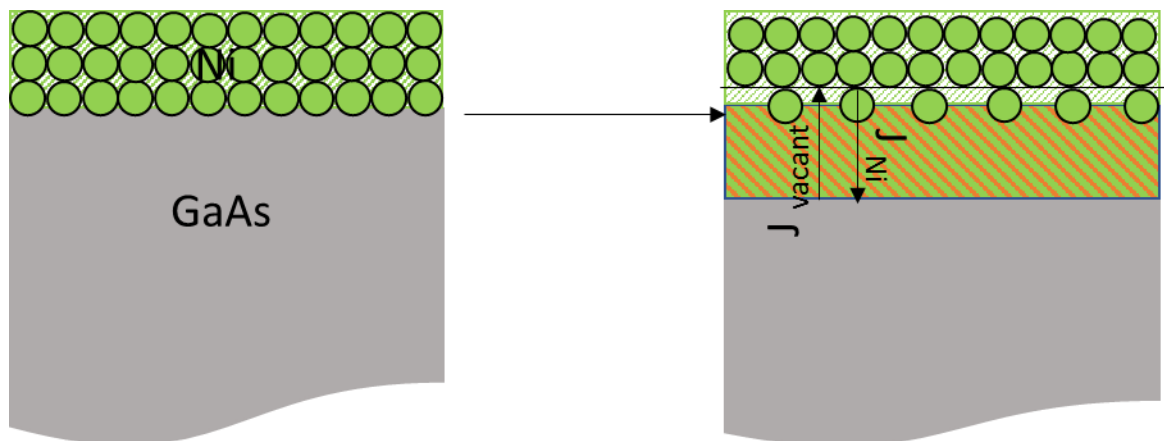


Figure 61 : a) Diagramme de DRX de l'échantillon de 500 nm de Ni/GaAs(100) après recuit à 400°C et b) Image de MEB du même échantillon avec un facteur de correction 1,27 appliqué aux mesures d'épaisseur

De plus, sur la Figure 61 b) l'image MEB de l'échantillon de 500 nm de Ni après recuit à 400°C montre la présence de plusieurs couches distinctes. Nous retrouvons la couche de Ni de 269 nm d'épaisseur, avec toujours plus de porosités, localisées principalement à l'interface Ni/phase intermétallique. La phase intermétallique (415 nm) paraît moins homogène et il apparaît un nouveau contraste sur une couche inhomogène d'environ 190 nm d'épaisseur en contact avec GaAs. Cette phase contient des « tâches » semblant indiquer que la composition chimique de cette couche n'est pas uniforme. Il est possible qu'il s'agisse de la décomposition de la phase Ni<sub>3</sub>GaAs en une nouvelle phase ternaire comme Ni<sub>2</sub>GaAs (moins riche en Ni) et/ou de deux phases binaires NiAs et NiGa, comme nous l'avons proposé dans le cas de l'échantillon de 20 nm de Ni. Une autre observation intéressante dans cette figure est la présence de porosités à l'interface entre la phase Ni<sub>3</sub>GaAs et le Ni. La présence de ces porosités peut expliquer le blocage de la consommation de Ni.

*c) Le blocage cinétique :*

Nous allons maintenant présenter une explication du blocage de la cinétique de la consommation du Ni observée lorsque l'épaisseur de Ni est supérieure à environ 285 nm. Le scénario que nous avons imaginé est basé sur l'**effet Kirkendall**[101,102]. Ce processus mis en évidence par Ernest Kirkendall, décrit le mouvement de l'interface entre deux couches (comme dans notre cas le mouvement de l'interface entre la phase intermétallique et Ni).



*Figure 62 : Schéma illustrant l'effet Kirkendall*

Nous savons que le Ni est l'espèce qui diffuse majoritairement dans l'intermétallique. Si on suppose que le mécanisme de diffusion de Ni dans le Ni<sub>3</sub>GaAs est lacunaire alors un flux lacunaire va vers l'interface Ni/Ni<sub>3</sub>GaAs.

Et ces lacunes s'accumulent pour former des pores à l'interface. Dans ces pores, l'oxygène s'accumule dans la couche de Ni non consommé à cause du mouvement de l'interface Ni/ Ni<sub>3</sub>GaAs. De ce fait, l'oxygène réagit avec le Ni pour former une couche d'oxyde de Ni en formant une barrière de diffusion. Quand on augmente la température de recuit (330-400°C), nous avons observé une faible consommation de Ni et la formation d'une nouvelle phase à l'interface. Ceci est sans doute lié à la dégradation de la couche d'oxyde.

***d) L'effet de l'épaisseur sur la température de l'apparition de la première phase :***

La comparaison entre les trois recuits par rampe réalisés sur les échantillons de 20, 100 et 500 nm montre la formation de la même phase Ni<sub>3</sub>GaAs. Toutefois, la température de formation est différente entre la plus faible épaisseur par rapport aux deux autres. Ainsi nous avons observé que pour la plus faible épaisseur, la phase a besoin de davantage d'énergie pour se former (à 190°C) que pour les deux épaisseurs de 100 et 500 nm pour lesquelles la même phase se forme à plus basse température (140°C). Ceci peut s'expliquer par la nature de l'interface initiale de germination de la phase. Comme nous avons déjà vu, la texture de Ni n'est pas la même entre les faibles épaisseurs et les grandes épaisseurs (§III.1.1.A). Or, comme mentionné dans le premier chapitre (§III.3.1) il nous faut dépasser une barrière de germination  $\Delta G^*$ , qui est liée à l'énergie de l'interface  $\gamma$  pour germer une phase à cette interface :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V - \Delta G_S)} \quad 34$$

Où  $(\Delta G_V - \Delta G_S)$  est la force motrice liée à la formation de la même phase.

$\gamma$  est la différence entre l'énergie d'interface après la formation de la phase et l'énergie d'interface initiale :

$$\gamma = \Delta \gamma_{\text{phase/GaAs}} = \underbrace{(\gamma_{\text{phase/GaAs}} + \gamma_{\text{phase/Ni}})}_{\text{Après formation}} - \underbrace{\gamma_{\text{Ni/GaAs}}}_{\gamma \text{ initiale}}$$

Nous savons que l'énergie d'une interface cohérente est plus faible que l'énergie d'une interface incohérente  $\gamma_{\text{épitaxie}} \ll \gamma_{\text{incohérente}}$ . De plus, l'énergie de l'interface phase/GaAs est toujours la même quelle que soit l'épaisseur de Ni (car la phase est en épitaxie sur GaAs), donc l'énergie d'activation  $\Delta G^*$  dépend uniquement de l'énergie d'interface initiale de Ni/GaAs.

Et comme le Ni est en épitaxie (interface cohérente) avec le substrat GaAs (§III.1.1) pour les faibles épaisseurs, dans ce cas, le système fournit plus d'énergie  $\Delta G^*_{\text{épitaxie}}$  pour germer une nouvelle phase (le bilan d'énergie d'interface est plus grand).



Alors que pour l'interface incohérente, la barrière de germination  $\Delta G^*$  est faible ce qui rend la germination de la phase facile, grâce à l'énergie d'interface initiale  $\text{Ni}_{\text{incohérente}}/\text{GaAs}$  qui minimise le bilan d'énergie d'interface ( $\gamma$ ). Ceci correspond aux cas des grandes épaisseurs, expliquant que la phase  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$  apparaît à une température plus basse de  $140^\circ\text{C}$ . Donc, c'est l'état initial de l'interface qui permet d'expliquer le décalage en température de la formation de la première phase.

#### **Résumé :**

*La réaction entre 100 nm et 500 nm de Ni avec GaAs permet la formation de la phase  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$  à partir de  $140^\circ\text{C}$ . Cette phase croît en épitaxie et vérifie la même texture et relation d'épitaxie que l'échantillon de 20 nm de Ni. Il n'y a donc aucun effet de l'épaisseur sur la nature de la première phase. Toutefois, la composition chimique de la phase formée est modifiée selon la température de recuit et selon les évolutions des équilibres thermodynamiques, c'est-à-dire de la fin de la consommation du Ni. Un blocage après la consommation d'environ 250 nm de Ni pour former la phase intermétallique a été mis en évidence sur l'échantillon de 500 nm. Ceci est expliqué par la présence de porosités à l'interface lié à l'effet Kirkendall limitant la diffusion de Ni.*

*Pour toutes les épaisseurs, à la fin du recuit (maximum de  $420^\circ\text{C}$ ), la phase intermétallique  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$  se décompose en une phase de type  $\text{NiAs}$  de même structure et de même texture  $\{10\bar{1}1\}$  en présence de  $\text{Ni}_2\text{GaAs}$  et/ou  $\text{NiGa}$ .*

### **III.1.4 Cinétique de formation de la première phase intermétallique dans le système Ni/GaAs :**

#### **A. Résultats :**

La croissance (ou la consommation) des phases dépend du bilan matière aux interfaces, qui lui-même dépend des flux de plusieurs espèces dans les phases en croissance. Cette étape nécessite un bon contrôle de la formation des phases, de leur cinétique et des phénomènes impliqués, pour apporter une réponse globale et prédictive à la réalisation des transistors avec un nouveau matériau. Les caractéristiques (cinétique, séquence ...) lors des réactions qui se produisent dans les films minces présentent des différences avec celles des réactions dans les matériaux massifs, différences qui sont essentiellement liées à l'épaisseur des films et à la présence de nombreuses interfaces[103][104] par rapport au volume des films considérés.

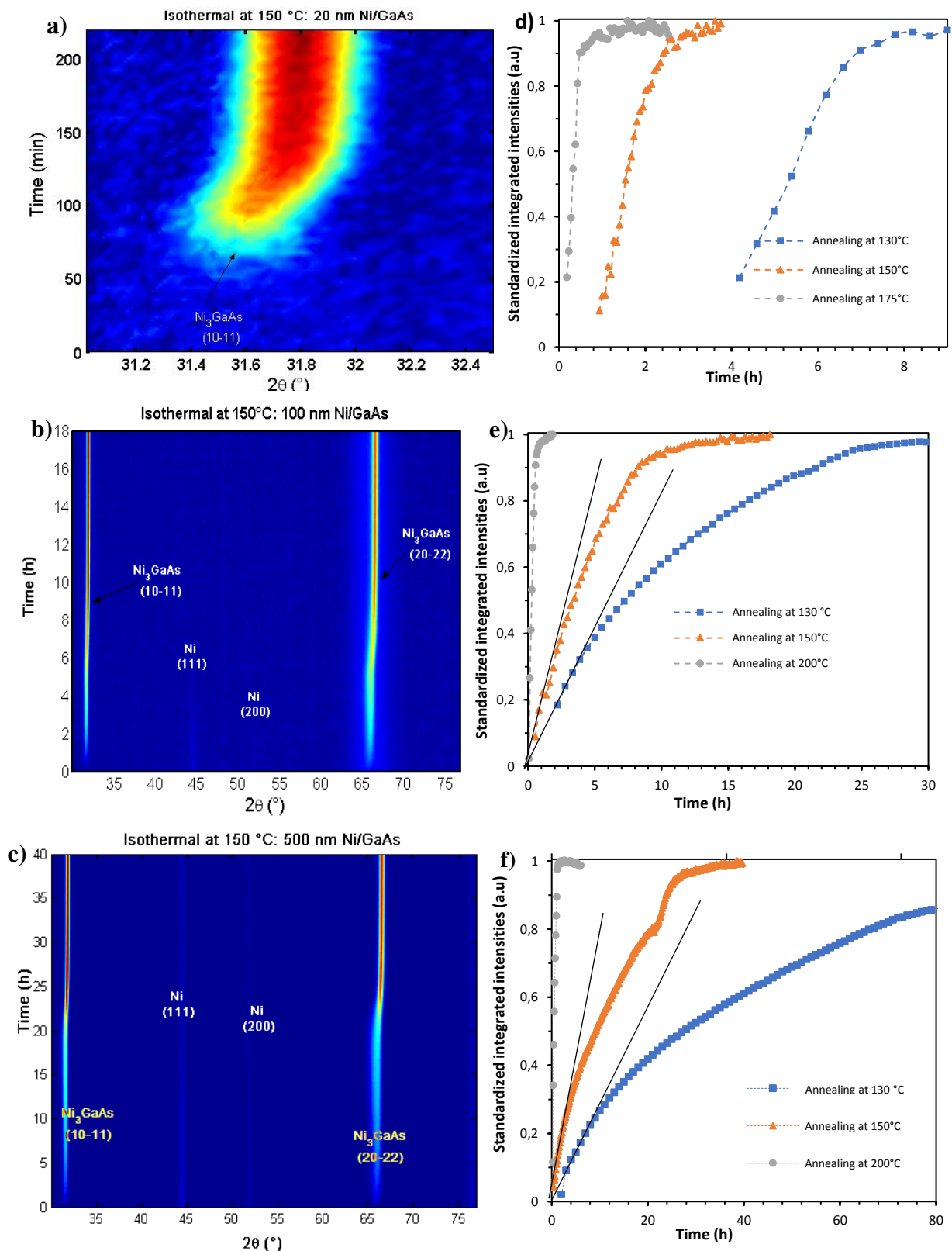
Nous avons identifié dans la partie précédente (§III.1.2) les phases formées lors d'un recuit par rampe dans le système Ni/GaAs. Nous avons vu que pour ce système, quelle que soit l'épaisseur de Ni déposé, la phase  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$  est la première phase formée.

Dans cette partie, nous allons étudier la cinétique de formation de cette phase, autrement dit, nous allons chercher à identifier les phénomènes qui contrôlent la formation de la phase  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$ . Nous savons que la formation d'une phase lors d'un recuit dépend de la cinétique de réaction à l'interface et de la diffusion atomique mais l'un de ces processus est plus lent que l'autre, c'est lui qui va piloter la croissance de la phase. Donc l'évolution de l'épaisseur de chaque phase en fonction de temps permet de déterminer le phénomène qui contrôle sa croissance.

La Figure 63 regroupe l'ensemble des mesures de DRX *in-situ* lors des recuits isothermes à plusieurs températures pour connaître les phénomènes qui prédominent et déduire les paramètres cinétiques de la formation de cette phase. Pour les trois échantillons (Figure 63), nous avons fait trois expériences à trois températures. Une gamme angulaire de mesure très réduite, comprise entre  $31^\circ$  et  $33^\circ$  a été choisie pour le 20 nm dans le but de bien suivre l'évolution de la croissance de la phase et aussi pour obtenir un nombre maximum de mesures dans un temps limité. Ainsi, nous avons choisi de suivre l'évolution du premier pic de la phase  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$  pour les plans  $(10\bar{1}1)$ . Le choix de ces températures (130, 150, 175 et  $200^\circ\text{C}$ ) a été fait pour être sûr que nous ayons formé uniquement une seule phase, à savoir la phase  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$ . Le temps de comptage est différent d'une expérience à l'autre. Pour toutes les expériences isothermes, nous avons arrêté le recuit quand nous avons vu que l'intensité du pic de l'intermétallique n'évoluait plus.

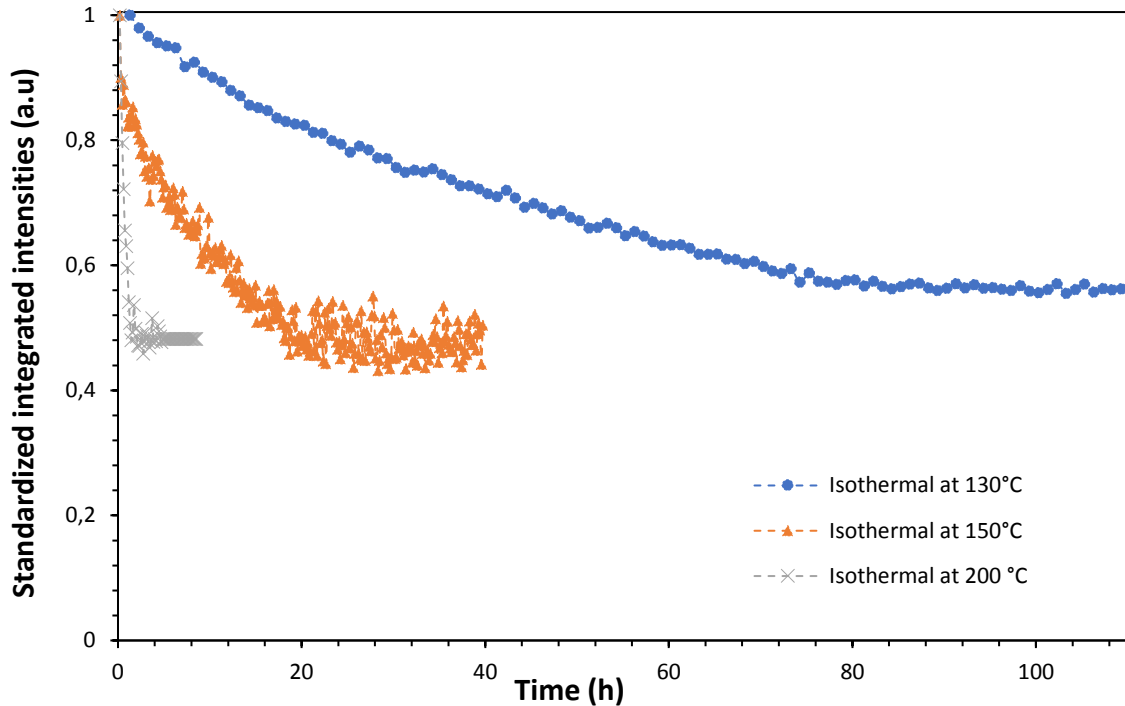
Dans les Figure 63 a), b) et c), nous ne montrons que trois cartographies de DRX à une même température de  $150^\circ\text{C}$  pour les échantillons de 20 nm, 100 nm et 500 nm de Ni respectivement. D'après ces cartographies, nous observons la présence de la phase  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$  uniquement. Après un certain temps, les pics de diffraction de cette phase se sont déplacés vers les grands angles comme dans le cas des recuits par rampe. Ce déplacement correspond soit à la disparition du Ni (pour les échantillons de 20 nm et 100 nm) soit au blocage de la consommation du Ni (pour l'échantillon de 500 nm de Ni). Lorsque nous représentons sur la Figure 63 d) l'intensité intégrée normalisée du pic  $(10\bar{1}1)$  de la phase  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$  pour l'échantillon de 20 nm de Ni, il apparaît clairement que l'intensité varie linéairement en fonction du temps au début du recuit puis elle se stabilise à une valeur constante.

En revanche, dans les Figure 63 e) et f) pour les échantillons de 100 nm et 500 nm de Ni, nous avons observé sur toute la durée de la croissance (avant la stabilisation) que l'intensité de la phase n'est plus linéaire avec le temps.



**Figure 63 :** Cartographies de DRX in-situ des expériences isothermes à 150°C pour les trois échantillons de a) 20 nm, b) 100 nm et c) 500 nm de Ni/GaAs et d) e) et f) Représentation des intensités intégrées normalisées du pic (10-11) de la phase intermétallique formée

D'après la Figure 64 qui représente les intensités intégrées normalisées du pic (111) du Ni de l'échantillon de 500 nm de Ni, nous remarquons que le pic de Ni reste visible jusqu'à la fin de chaque recuit isotherme (de 130 à 200°C). Pour les trois températures de recuit isotherme, l'arrêt de la consommation du Ni correspond à la consommation de la moitié de l'épaisseur de Ni initiale, soit environ 250 nm de Ni.



**Figure 64 :** Représentation des intensités intégrées normalisées du pic (111) de Ni pour l'échantillon de 500 nm de Ni/GaAs pour les 3 recuits isothermes à 130, 150 et 200°C

Pour la suite, nous allons nous baser sur ces données des recuits isothermes qui ont été réalisés par DRX *in-situ*, plus précisément sur les intensités intégrées des pics, en n'oubliant pas que ces résultats doivent être considérés avec prudence car l'évolution de la microstructure et les changements de texture peuvent en fausser l'interprétation. Nous supposons ainsi que la variation de l'intensité intégrée diffractée d'un pic qui caractérise une phase, est directement proportionnelle à la variation de son volume. Comme la surface diffractée de l'échantillon est constante, l'évolution de l'épaisseur sera proportionnelle à l'intensité intégrée diffractée en supposant que l'augmentation de volume de la phase considérée peut être assimilée à l'accroissement de son épaisseur  $e(t)$ .

$$e(t) = \left( \frac{I(t) * FWHM}{I_{int \max}} \right) e_{\max} \quad 35$$

Où :  $e_{\max}$  est l'épaisseur maximale de la phase considérée,  $I(t)$  l'intensité du pic de diffraction de la phase, FWHM est la largeur à mi-hauteur des pics de la phase et  $I_{\text{int max}}$  l'intensité intégrée maximale du pic de diffraction.

L'évolution de l'épaisseur de la phase en fonction du temps est donnée par deux expressions pour des recuits isothermes : une où l'on considère la réaction comme facteur limitant de la formation de la phase et une autre où l'on considère la diffusion comme facteur limitant.

Dans le cas de la réaction, l'épaisseur est exprimée par la relation suivante :

$$e(t) = K_r(t - t_0) + e_0 = K_r t + e_0 \quad 36$$

Où  $e_0$  est l'épaisseur initiale de la phase ;  $K_r$  est le taux de réaction à l'interface (en m. s<sup>-1</sup>) qui s'écrit sous la forme d'Arrhenius :

$$K_r = K_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad 37$$

Où  $K_0$  est le coefficient pré-exponentiel,  $K_B$  est la constante de Boltzmann égale à  $8.6 \cdot 10^{-5}$  eV/K,  $E_a$  est l'énergie d'activation de la réaction (en eV) et  $T$  est la température de recuit (en K)

Dans le cas de la diffusion, l'épaisseur est exprimée par cette équation :

$$e^2 = K_d(t - t_0) + e_0^2 = K_d t + e_0^2 \quad 38$$

$K_d$  est le taux de diffusion à l'interface (en cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) :

$$K_d = K_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad 39$$

$E_a$  est l'énergie d'activation de la diffusion (en eV)

D'après ces équations, l'allure de la courbe  $e(t)$  nous informe sur le phénomène qui contrôle la formation de la phase Ni<sub>3</sub>GaAs (diffusion ou réaction).

En traçant l'épaisseur ou l'épaisseur au carré en fonction du temps de recuit ( $e(t)$  ou  $e^2(t)$ ), la pente de la partie de courbe rendue linéaire permet de déduire les coefficients effectifs de réaction et/ou diffusion ( $K_r$  et/ou  $K_d$ ). L'épaisseur de la phase formée pour les trois séries d'expériences (20, 100 et 500 nm de Ni) est déduite des mesures de MET, MEB ou RRX :

$$e_{\max}(20 \text{ nm Ni}) = 42 \text{ nm}$$

$$e_{\max}(100 \text{ nm Ni}) = 200 \text{ nm}$$

$$e_{\max}(500 \text{ nm Ni}) = 500 \text{ nm}$$

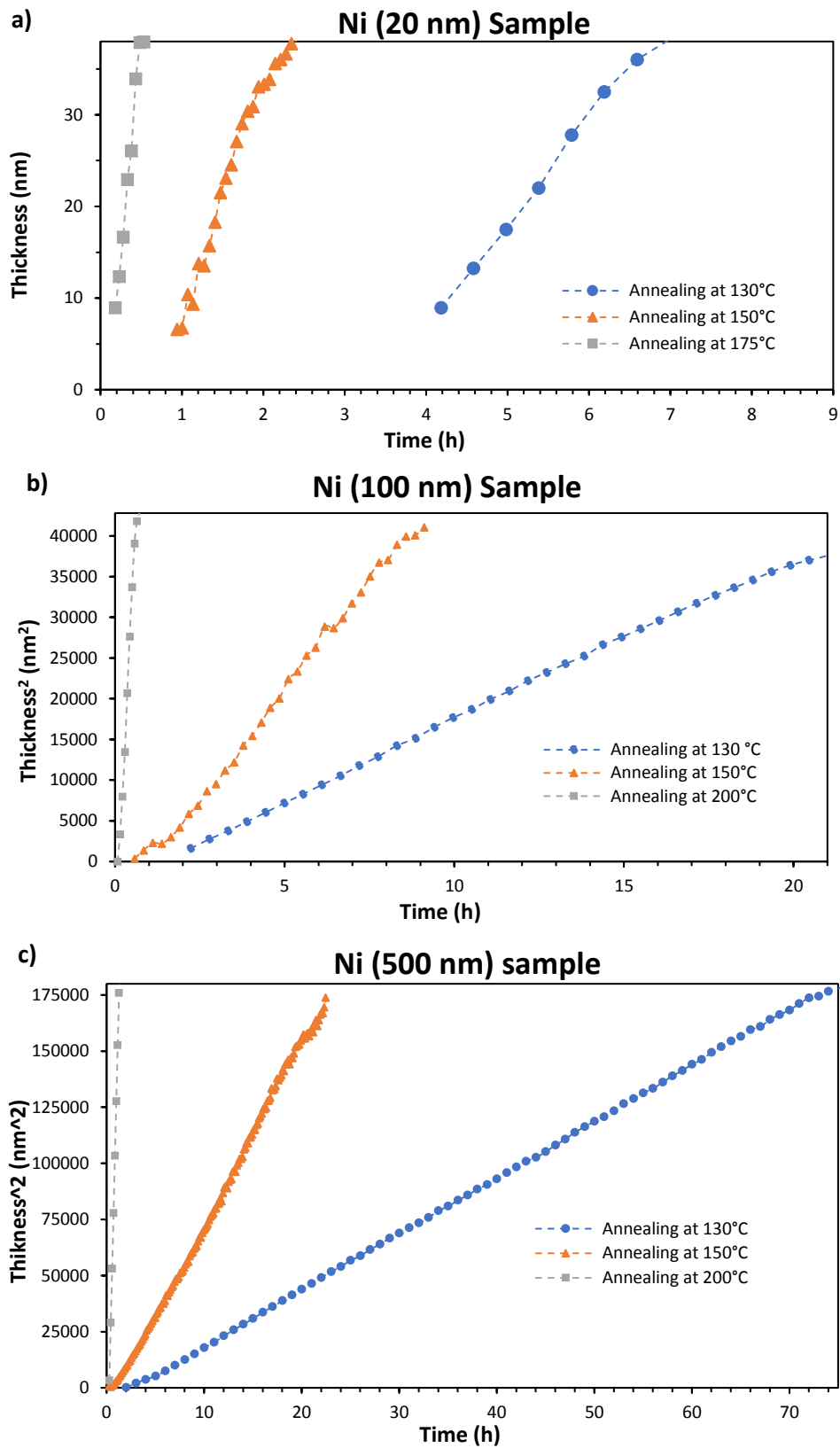
Figure 65 a) montre l'épaisseur de la phase Ni<sub>3</sub>GaAs en fonction du temps de recuit isotherme pour trois températures pour l'échantillon de 20 nm de Ni. Nous observons, avant la stabilisation de l'épaisseur de la phase Ni<sub>3</sub>GaAs, que l'épaisseur croît linéairement avec le temps pour les trois recuits ( $e \propto K_r t$ ). La croissance est donc limitée par la réaction et ces pentes correspondent aux taux de réaction.

Pour les deux échantillons de 100 et 500 nm de Ni, les épaisseurs au carré ont été représentées sur les

Figure 65 b) et c) respectivement. Pour les trois températures de recuit choisies, l'épaisseur au carré est linéaire avec le temps de recuit, ce qui correspond à une croissance limitée par la diffusion ( $e \propto \sqrt{K_d t}$ ). A partir des courbes des Figures 65 a), b) et c), nous avons déduit les paramètres cinétiques pour chaque échantillon et pour chaque température, c'est-à-dire les coefficients effectifs de réaction et de diffusion (Tableau 5).

**Tableau 5 : Valeurs des coefficients effectifs de réaction et de diffusion de la phase Ni<sub>3</sub>GaAs de chaque recuit pour chaque épaisseur**

Température	20 nm de Ni		100 nm de Ni		500 nm de Ni	
	$K_r \cdot 10^{-7}$ (cm.s <sup>-1</sup> )	$\Delta K_r \cdot 10^{-7}$ (cm.s <sup>-1</sup> )	$K_d \cdot 10^{-14}$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\Delta K_d \cdot 10^{-14}$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$K_d \cdot 10^{-14}$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\Delta K_d \cdot 10^{-14}$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
130°C	322.10 <sup>-5</sup>	2.10 <sup>-5</sup>	0,530	0,005	0,696	0,001
150°C	79.10 <sup>-4</sup>	3.10 <sup>-4</sup>	1,51	0,01	2,259	0,008
175°C	28.10 <sup>-3</sup>	1.10 <sup>-3</sup>		/		/
200°C	/	/	24,2	0,9	46,7	0,2



*Figure 65 : Evolution des épaisseurs en fonction du temps de recuit pour l'échantillon de 20 nm de Ni (a) et des épaisseurs au carré en fonction du temps de recuit pour les échantillons de (b) 100 nm Ni et (c) 500 nm Ni*

D'après les données du Tableau 5, nous représentons sur les Figure 66 a) et b) les coefficients de réaction et de diffusion effectifs des trois échantillons. Le tracé d'Arrhenius pour les coefficients  $K_r$  et  $K_d$  nous permet de déterminer l'énergie d'activation pour chaque type d'échantillon (équations 5 et 7). Pour cela, nous reportons le logarithme de ces coefficients en fonction de l'inverse de la température (équation 10) :

$$\ln(K_{r,d}) = \ln K_0 - \frac{E_a}{k_B T} \quad 40$$

Les échantillons (100 et 500 nm) permettent de suivre la croissance des épaisseurs supérieures à 40 nm. Alors que l'échantillon de 20 nm permet de mesurer la cinétique des faibles épaisseurs. Les résultats sont reportés dans le Tableau 6.

**Tableau 6 : Récapitulatif des énergies d'activation et des coefficients pré-exponentiels de la phase  $Ni_3GaAs$  pour chaque épaisseur**

20 nm de Ni		100 nm de Ni		500 nm de Ni	
$E_{a,r} (eV)$	$\Delta E_{a,r} (eV)$	$E_{a,d} (eV)$	$\Delta E_{a,d} (eV)$	$E_{a,d} (eV)$	$\Delta E_{a,d} (eV)$
0,75	0,04	0,91	0,04	1,00	0,04
$K_0 (cm.s^{-1})$	$\Delta K_0 (cm.s^{-1})$	$K_0 (cm^2.s^{-1})$	$\Delta K_0 (cm^2.s^{-1})$	$K_0 (cm^2.s^{-1})$	$\Delta K_0 (cm^2.s^{-1})$
0,7	0,8	0,001	0,001	0,02	0,02



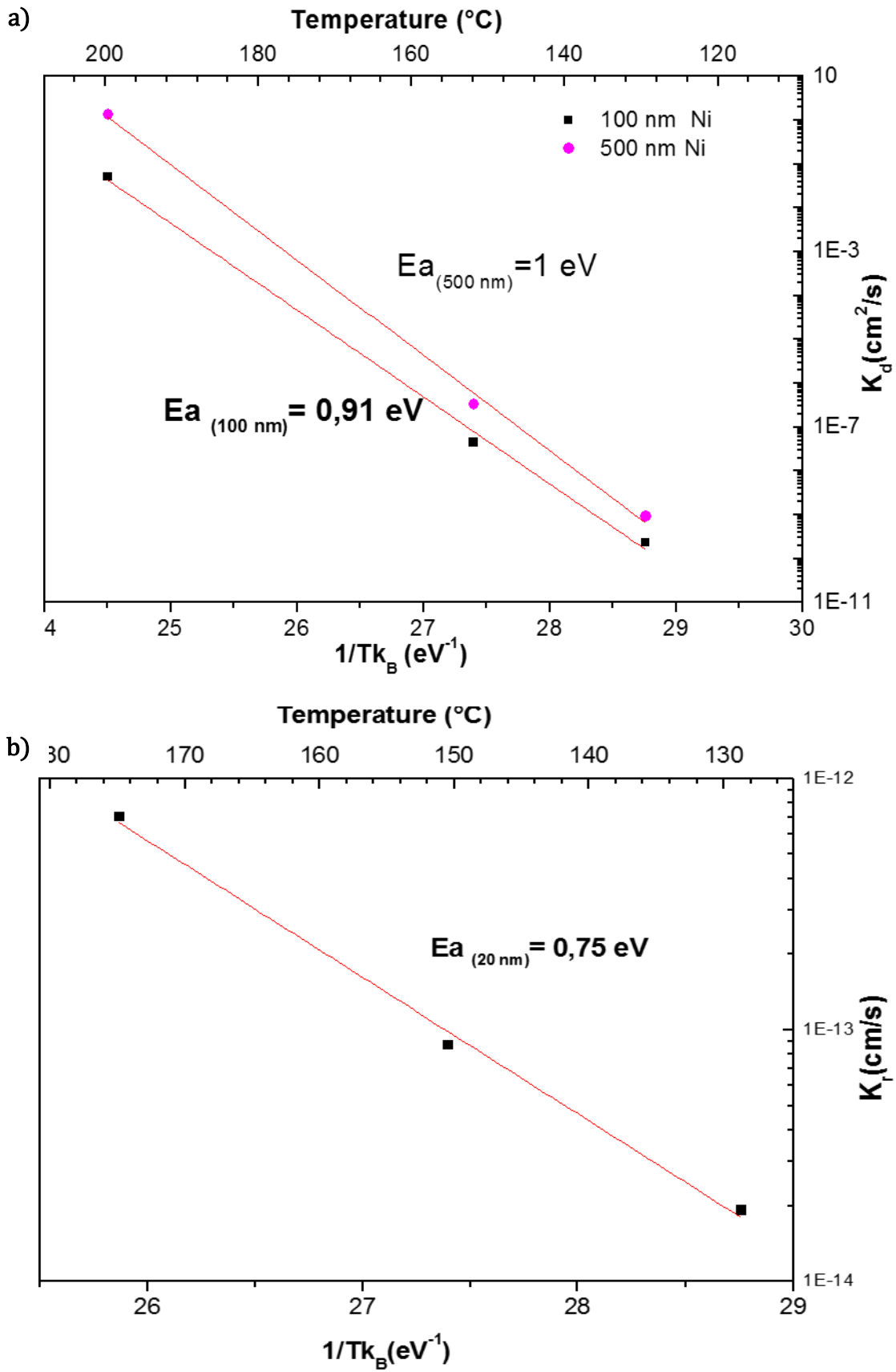


Figure 66 : Tracés des coefficients de réaction et de diffusion effectifs des trois échantillons de Ni/GaAs (a) 100 nm et 500 nm et (b) 20 nm

Pour l'échantillon de faible épaisseur (20 nm de Ni), les valeurs des coefficients de réaction effectifs sont comprises entre  $3 \cdot 10^{-3}$  et  $30 \cdot 10^{-3}$  nm/s entre 130°C à 175°C. Alors que pour les échantillons de 100 et 500 nm de Ni, les valeurs des coefficients de diffusion effectifs sont positionnées dans une gamme de 0,5 à 20 nm<sup>2</sup>/s entre 130 à 200 °C. Nous observons que les cinétiques de diffusion dans ces deux échantillons (100 et 500 nm) sont proches à T=130°C et un peu moins à 150°C mais globalement, la vitesse de diffusion dans l'échantillon de 500 nm est plus rapide que dans celui de 100 nm.

## B. Discussion :

### a) Comparaison des données cinétiques avec la littérature :

La cinétique de formation des phases ternaires Ni<sub>3</sub>GaAs dans les films minces n'a jamais été étudiée jusqu'à présent. Mais, Chen et al[40] ont étudié la cinétique de cette phase sous la forme de couples de diffusion. Ils ont effectué deux isothermes à 200 °C et à 300 °C (Figure 67). D'après cette figure, on observe que le taux de croissance du composé ternaire montre une allure linéaire en racine du temps, c'est donc un processus contrôlé par la diffusion.

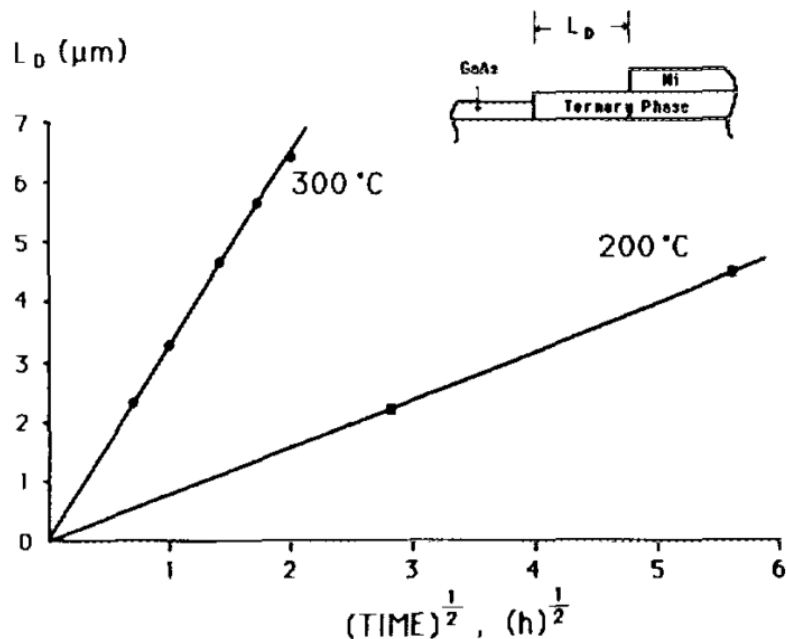


Figure 67 : Représentation de l'épaisseur de la phase Ni<sub>3</sub>GaAs en fonction de la racine carrée du temps pour des échantillons massifs de couples de diffusion recuits à 200 et 300 °C [40].

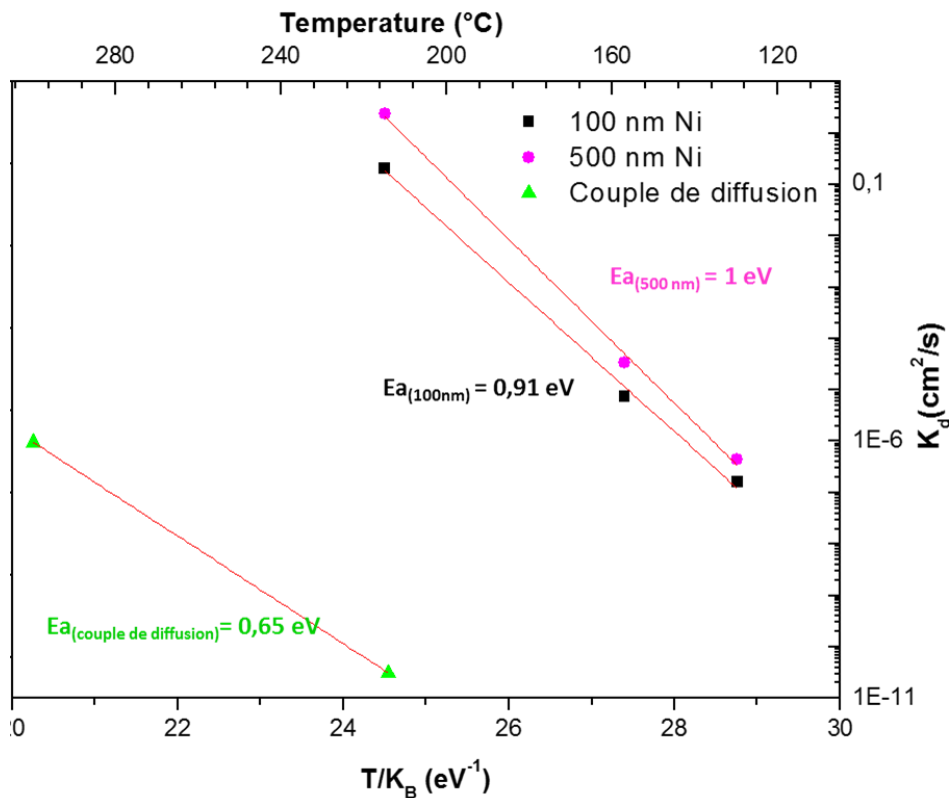
Les pentes de ces deux courbes nous permettent de déduire les deux coefficients effectifs de diffusion à 200 °C et 300 °C. Ces valeurs sont reportées dans le Tableau 7.

En comparant avec nos données en films minces, nous observons que les coefficients de diffusion effectifs extraits de nos expériences sont plus grands que ceux des expériences de Chen et al.

**Tableau 7 : Récapitulatif des coefficients effectifs de diffusion dans Ni<sub>3</sub>GaAs de chaque recuit issus des travaux de Chen et al [40] pour des couples massifs comparés à nos mesures en films minces**

Température (°C)	Couple de diffusion $K_d * 10^{-14}$ (cm <sup>2</sup> /s) [40]	100 nm de Ni $K_d * 10^{-14}$ (cm <sup>2</sup> /s)	500 nm de Ni $K_d * 10^{-14}$ (cm <sup>2</sup> /s)
130	/	0,530±0,005	0,696±0,001
150	/	1,51±0,01	2,259±0,008
200	0,0520	24,2±0,9	46,7±0,2
300	0,857	/	/

Les coefficients de diffusion effectifs des deux échantillons d'épaisseur différente et du couple de diffusion sont reportés dans la Figure 68. Nous observons que la cinétique de croissance en film mince est plus rapide de trois ordres de grandeur par rapport au couple de diffusion. Ceci peut être expliqué par l'injection de défauts ponctuels lors de la croissance en film mince ou par la densité plus importante des joints de grains[105].



**Figure 68 : Représentation des coefficients de diffusion effectifs des deux échantillons d'épaisseur différente 100 nm et 500 nm de Ni/GaAs et du couple de diffusion de la littérature[40].**

**b) Comportement de la phase au cours des isothermes :**

Nous avons remarqué que lors des recuits isothermes, les pics de diffraction de la phase  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$  se déplacent aussi vers les grands angles juste après la disparition de Ni pour 100 nm de Ni ou après blocage de sa diffusion comme dans le cas de l'échantillon de 500 nm de Ni. Les Figure 69 a) et b) montrent le lien entre la consommation du Ni et son blocage et le déplacement des pics de diffraction (diminution de la distance interréticulaire de la phase) ainsi que l'intensité du pic de diffraction de la phase formée et sa largeur à mi-hauteur pour les échantillons les plus épais.

Nous observons pour ces deux épaisseurs la présence de trois régimes d'évolution de la distance interréticulaire de la phase formée en fonction du temps de recuit. Le premier régime est lent, il est lié à la croissance des grains (en présence du Ni). Comme le montre la diminution de la largeur à mi-hauteur pour les deux échantillons, en même temps que l'augmentation de l'intensité du pic de diffraction. Le deuxième régime est plus rapide, il commence à partir de la fin de la consommation du film de Ni ou du début de blocage de sa consommation jusqu'à la stabilisation de l'intensité de la phase. A ce stade, nous observons une diminution rapide de la largeur à mi-hauteur et de la distance interréticulaire en même temps que l'augmentation de l'intensité diffractée malgré l'absence de consommation de Ni. Ces observations suggèrent une tendance à l'homogénéisation de la composition chimique dans la phase comme nous l'avons évoqué dans le cas des recuits par rampe. Ainsi, le dernier régime qui est plus lent, pourrait correspondre à la diffusion de As et/ou Ga, dans  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$ , plus lente (que celle du Ni) toujours dans le but de l'homogénéisation des concentrations. Dans ce dernier régime, l'intensité et la largeur à mi-hauteur sont stables ce qui suggère l'absence de croissance de la phase.

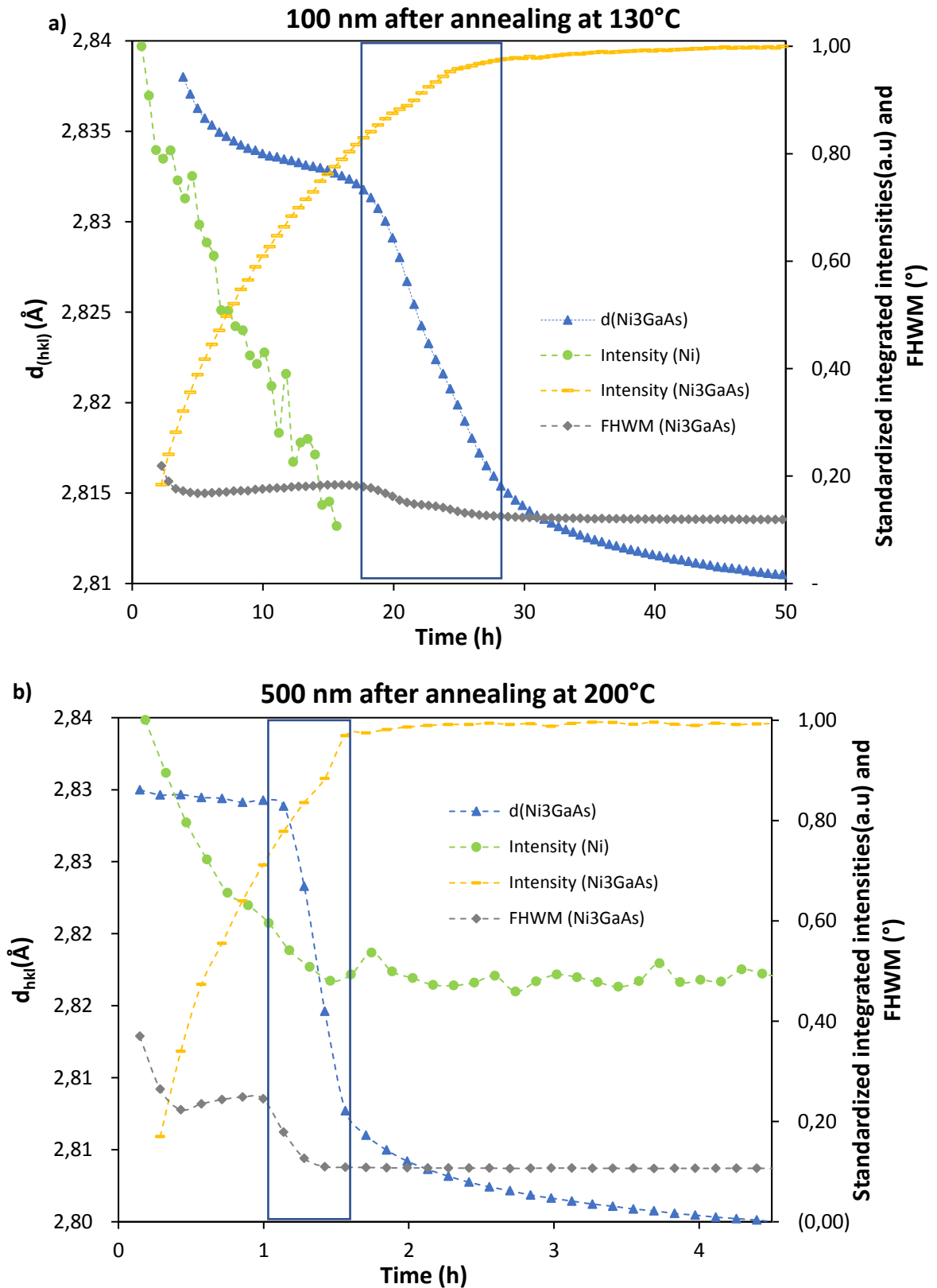


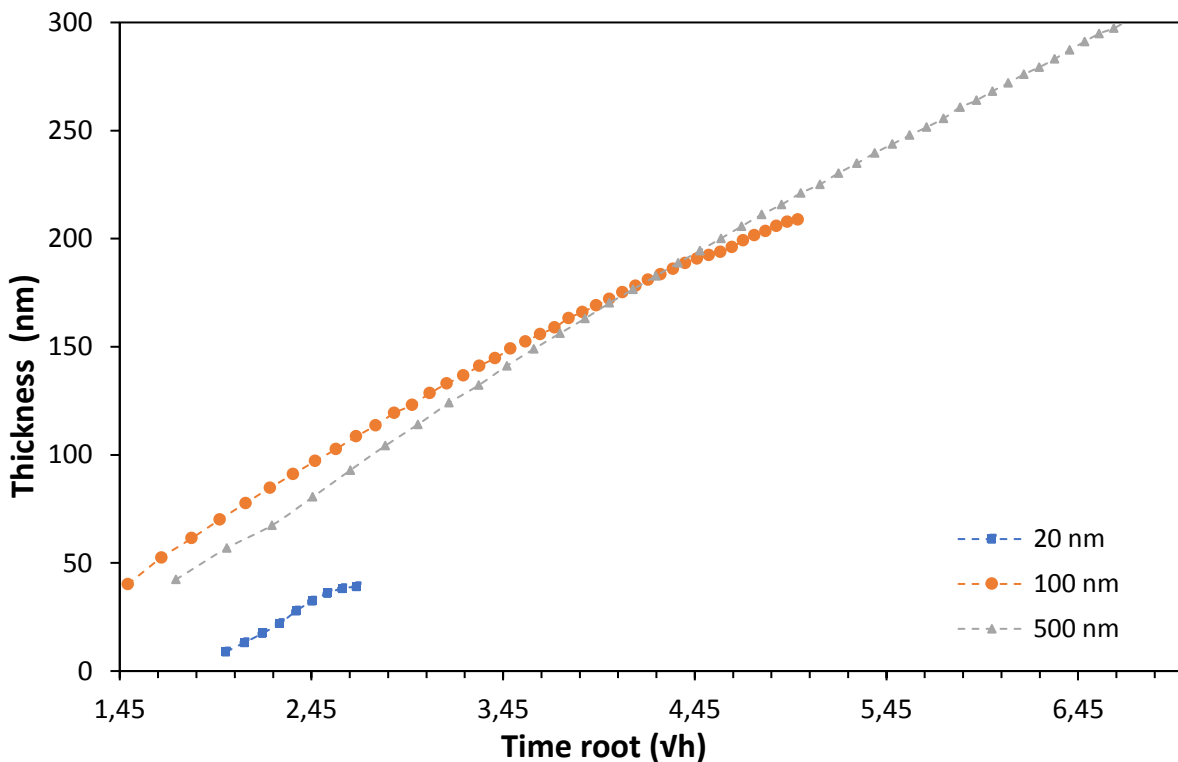
Figure 69 : Evolution de la distance interréticulaire liée au pic de diffraction ( $10\bar{1}1$ ) de la phase intermétallique, de sa largeur à mi-hauteur (FWHM) et de son intensité intégrée, ainsi que de l'intensité intégrée du pic de Ni en fonction du temps de recuit, des échantillons 100 et 500 nm de Ni/GaAs

**c) Transition entre faible et grandes épaisseurs :**

Nous allons chercher à faire le lien entre les deux régimes observés dans ces trois échantillons. La Figure 70 montre que pour l'échantillon de 20 nm de Ni, la phase n'apparaît qu'après un certain temps, supérieur à celui pour les échantillons de 100 et 500 nm de Ni. Ce temps peut être appelé temps d'incubation pour germer la phase, et correspond en fait au temps nécessaire pour la détection de la phase. Pour l'échantillon de 20 nm de Ni, nous pouvons déduire le temps d'incubation en utilisant l'équation 5, pour le recuit à 130°C :

$$e = K_r(t - t_0) + e_0$$

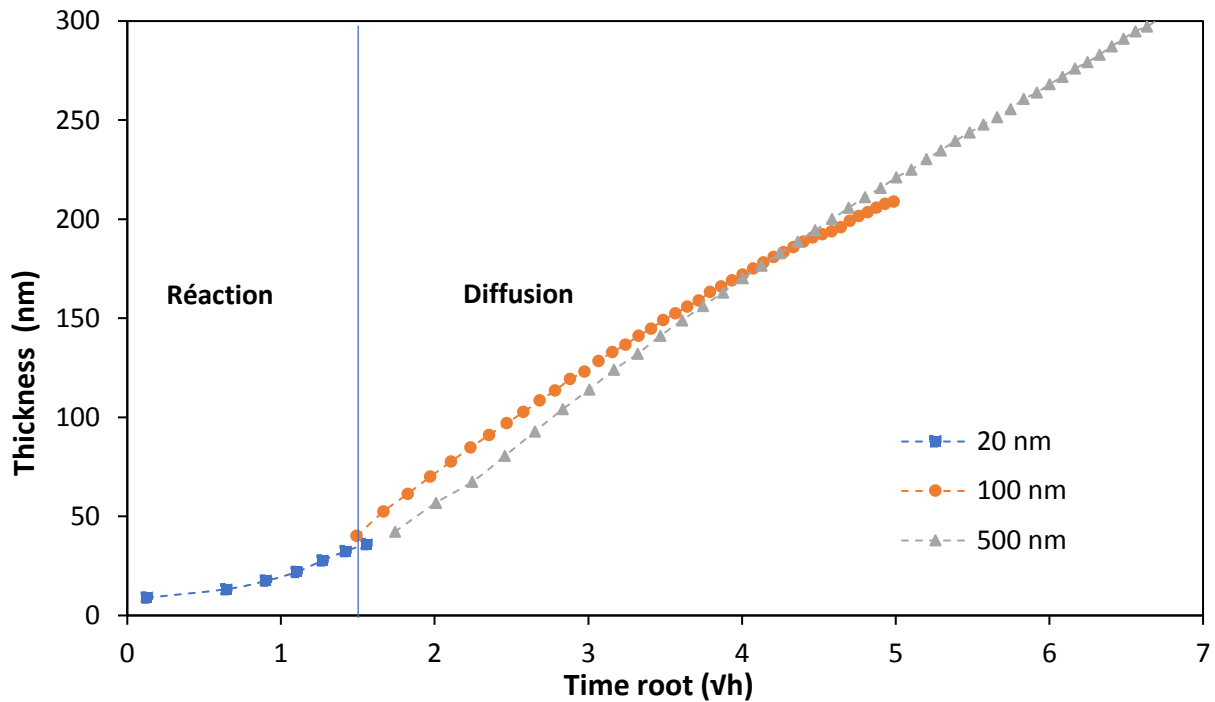
Comme  $K_r$  est connu (Figure 68), le temps obtenu est de 3,45h. La phase met donc environ trois heures et demie avant de germer à 130°C. En revanche, pour les échantillons de 100 et 500 nm de Ni/GaAs, le temps d'incubation est plus court. Ceci montre la difficulté de germination de la phase  $Ni_3GaAs$  pour les faibles épaisseurs en relation avec la nature de l'interface Ni/GaAs. Cette dernière étant en épitaxie pour les faibles épaisseurs de Ni.



**Figure 70 : Evolution de l'épaisseur de la phase formée en fonction de la racine carrée du temps de recuit pour les trois échantillons après un recuit à 130°C**

Sur la Figure 71, nous avons tracé les épaisseurs des trois échantillons en fonction de la racine carrée du temps de recuit mais sans prendre en compte le temps d'incubation dans l'expérience sur l'échantillon de 20 nm.

Dans cette figure, nous voyons que la courbe de l'échantillon de 20 nm complète les courbes pour 100 nm et 500 nm. Nous pouvons ainsi conclure que les premiers stades de formation de la phase quelle que soit l'épaisseur de la couche de Ni déposé, sont contrôlés par le mécanisme de réaction. Au fur à mesure que l'épaisseur de la phase augmente et dépasse les 40 nm, la diffusion devient plus lente et pilote l'évolution de la phase en croissance. Cette épaisseur pourrait correspondre à l'épaisseur de transition lors d'une croissance linéaire-parabolique.



**Figure 71 : Evolution de l'épaisseur de la phase formée en fonction de la racine carrée du temps de recuit pour les trois échantillons après un recuit à 130°C en soustrayant le temps d'incubation de l'échantillon de 20 nm de Ni/GaAs**

Ainsi, si la formation de la phase Ni<sub>3</sub>GaAs à faible épaisseur est contrôlée par la diffusion, nous trouvons que la durée nécessaire pour former 40 nm de Ni<sub>3</sub>GaAs est de l'ordre de 50 minutes au lieu de 4 heures de recuit à 130°C. En effet, nous avons utilisé le coefficient de diffusion effectif de l'échantillon 100 nm pour un recuit à 130°C  $K_d=0.53\text{nm}^2/\text{s}$ .

$$e^2=40^2=K_{d100\text{ nm}}*t \Rightarrow t=50\text{ min}$$

Cette différence de temps de croissance est liée à deux phénomènes : une difficulté de germination et une croissance lente contrôlée par la réaction.

**Résumé :**

La réaction entre 100 nm et 500 nm de Ni et GaAs permet la formation de la phase Ni<sub>3</sub>GaAs texturée selon {10 $\bar{1}$ 1}.

*Cette phase subit une diminution de ces distances interéculaires après la disparition du Ni ou du blocage de sa consommation, ce qui s'explique probablement par une homogénéisation de composition de cette phase. Ce changement est lié à une évolution des équilibres thermodynamiques. La formation de cette phase est contrôlée par la germination et la réaction pour les faibles épaisseurs ( $e < 40$  nm) et par la diffusion atomique, pour les plus grandes épaisseurs.*

*Nos mesures montrent que la croissance de la phase  $Ni_3GaAs$  en film mince est beaucoup plus rapide que celle en couple de diffusion, ce qui serait lié à une plus grande densité des défauts en film mince.*



## III.2 Etude de système Ni/InAs : Résultats et discussion

En complément de notre étude sur le système Ni/GaAs, nous allons étudier dans cette partie les premiers stades de formation du système Ni/InAs ainsi que les résultats obtenus après recuit afin d'identifier la ou les phase(s) formée(s), et de suivre l'évolution de(s) ces phase(s) formée(s). Pour ce deuxième système, nous avons travaillé sur des échantillons présentant une couche de Ni de 100 nm, déposée dans les mêmes conditions que précédemment sur un substrat d'InAs orienté (100) (Figure 72).

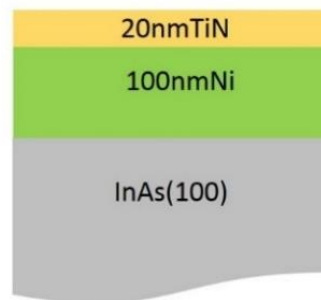


Figure 72 : Schéma illustrant l'échantillon étudié pour le système Ni/InAs

### III.2.1 Les premiers stades de formation du système Ni/InAs :

Le diagramme de DRX de l'échantillon de 100 nm Ni/InAs est représenté sur la Figure 73. Nous avons effectué la mesure dans la même géométrie et avec le même offset que le système Ni/GaAs mais dans une gamme angulaire plus large, de 20° à 100°.

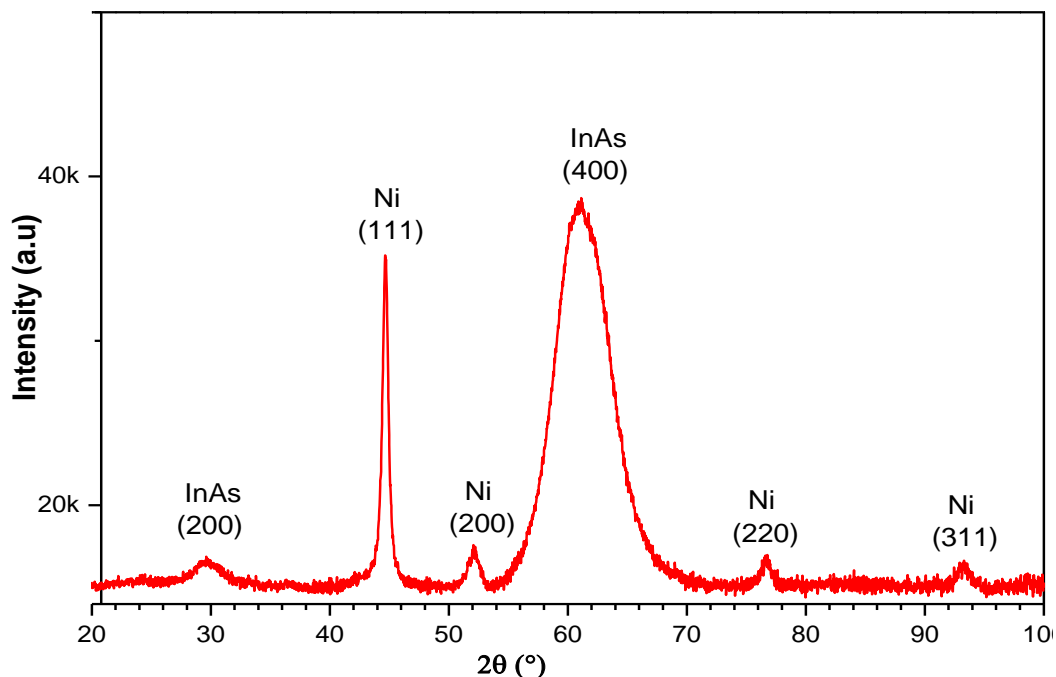
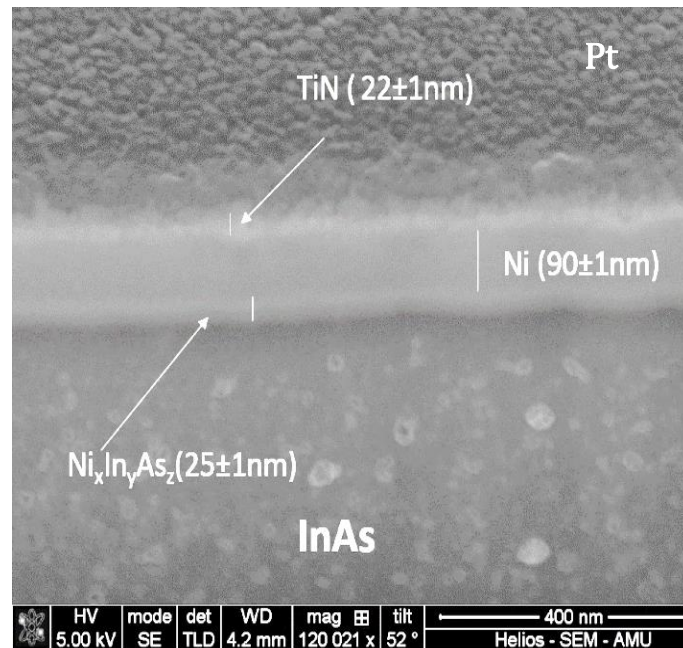


Figure 73 : Diagramme de DRX de l'échantillon de 100 nm de Ni/InAs après dépôt avec un temps de comptage de 200 s/pas

Nous observons malgré l'offset que nous appliquons, des pics de diffraction du substrat InAs à 29° et 61° correspondant respectivement aux orientations (200) et (400). D'autre part, l'échantillon est protégé par une couche de TiN, mais nous n'observons aucun pic qui correspond au TiN. Le plan (111) du film de Ni de structure CFC correspond au pic le plus intense à 44.5° et nous observons trois autres pics situés à 52°, 76° et 93° correspondant respectivement aux orientations (200), (220) et (311) de la couche de Ni. Ces mesures montrent que le film de Ni n'est pas texturé et présente une texture de poudre.

La Figure 74 présente l'analyse par MEB de l'échantillon de 100 nm de Ni sur InAs en coupe transverse ; cette coupe a été obtenue par FIB. Nous nous attendons à voir sur cette image quatre contrastes correspondant au substrat InAs, à la couche de Ni initialement déposée, à la couche de TiN et à la couche de protection de Pt. Or ce n'est pas le cas puisque nous observons en plus des couches attendues, la présence d'une couche intermédiaire à l'interface Ni/InAs que l'on va nommer  $Ni_xIn_yAs_z$ . L'image montre que l'interface entre cette phase et le substrat présente un peu de rugosité.

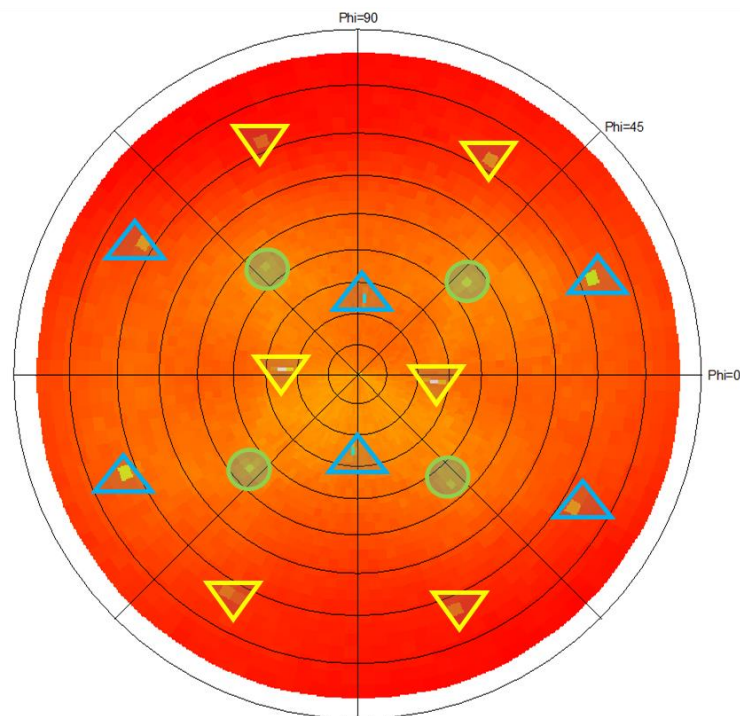


**Figure 74 : Image de MEB de l'échantillon de 100 nm de Ni/InAs juste après dépôt avec un facteur de correction 1,27 appliqué aux mesures d'épaisseur**

Les natures cristalline et chimique de cette phase sont difficiles à identifier d'autant plus qu'il y a peu d'informations dans la littérature sur le système Ni/InAs en couche mince.

Nous pouvons faire plusieurs hypothèses sur la nature de la phase présente : comme cette phase n'est pas présente sur le diagramme de DRX, cela peut s'expliquer soit parce que cette phase croît en épitaxie avec le substrat, soit parce qu'elle est amorphe.

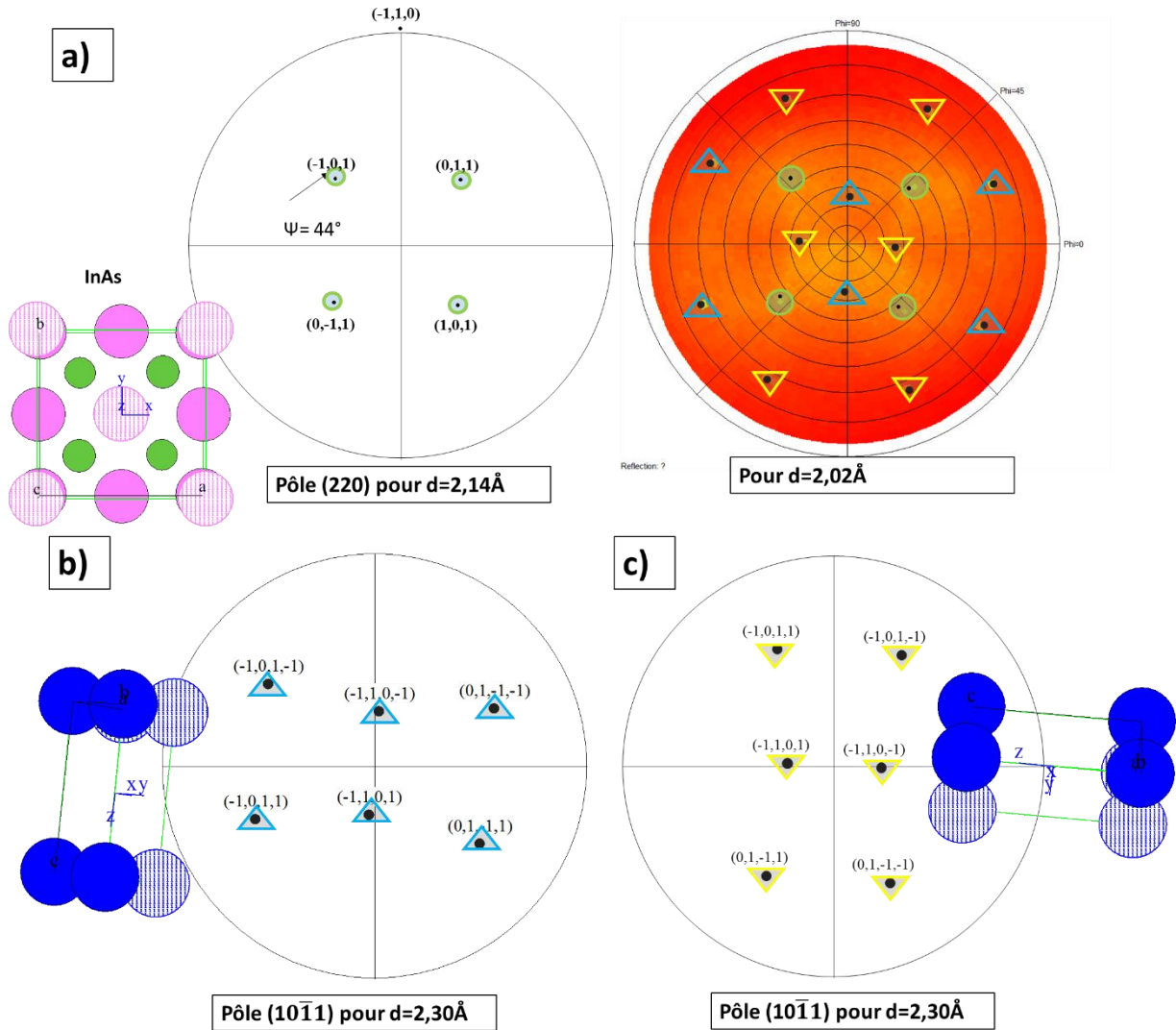
En effet, nous avons effectué une mesure d'une figure de pôle dans les mêmes conditions que l'échantillon du système précédent (20 nm de Ni/GaAs). La Figure 75 montre la mesure qui a été effectuée sur l'échantillon de 100 nm de Ni/InAs après dépôt, à la position angulaire du Ni  $2\theta=44,8^\circ$  ( $d=2,02\text{\AA}$ ). Les gammes angulaires sondées comprennent  $\varphi$   $[0^\circ, 360^\circ]$  et  $\psi$   $[0^\circ, 84^\circ]$ . Sur cette figure, nous observons des pôles qui encerclés de vert, présentent une symétrie cubique. Les pôles restant encadrées par des triangles jaune et bleu correspondent à une symétrie hexagonale (voir l'annexe II) [7]. Ceci montre donc la formation d'une phase de structure hexagonale en épitaxie avec le substrat.



**Figure 75 : Figure de pôles autour de la position du Ni (111) à  $d_{(hkl)}=2,02 \text{ \AA}$  ( $2\theta=44,8^\circ$ ) pour 100 nm Ni/InAs après dépôt**

Pour arriver à identifier les pôles encerclés en vert (de symétrie cubique), nous avons simulé les pôles de Ni CFC et de TiN, et nous n'avons trouvé aucun pôle correspondant à ces phases. Ceci confirme une texture de poudre pour ces deux phases, c'est-à-dire une distribution aléatoire des grains de ces deux phases. De ce fait les pôles encerclés en vert correspondent sans doute aux pôles du substrat InAs. La Figure 76 a) montre la simulation des pôles du substrat InAs comparée à la figure de pôle expérimentale.

D'après la comparaison, nous montrons que tous les pôles à  $\psi=44^\circ$  correspondent aux pôles (220) d'InAs.



**Figure 76 : Simulation des figures de pôle a) du substrat InAs et b et c) d'une structure hexagonale et de la figure expérimentale de l'échantillon 100 nm de Ni/InAs après dépôt**

Pour identifier les pôles restants caractérisés par la symétrie hexagonale, il nous faut les paramètres de maille  $a$  et  $c$  de cette structure hexagonale. D'après la littérature, comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I, la réaction entre Ni et InAs entraîne la formation soit d'une phase intermétallique de composition  $Ni_3InAs$  de structure orthorhombique  $Cmcm$  [60] soit une phase  $Ni_3In_{0,64}As_{0,36}$  de structure cubique [58]. Ici, nous écartons l'hypothèse de la phase orthorhombique, incompatible avec la figure de pôle. Cette texture est de type A comme ils ont montré pour les système Ni/InGaAs et nous supposons que la phase formée a une structure hexagonale de type NiAs comme dans les deux systèmes Ni/GaAs et Ni/InGaAs. Nous avons simulé les pôles d'une structure hexagonale primaire de paramètre de maille  $a=4\text{Å}$  et  $c=5\text{Å}$ .

Et nous avons projeté la maille selon le plan  $(10\bar{1}0)$  ; la simulation de pôles restants montre qu'ils correspondent à la même symétrie de plan  $(10\bar{1}1)$  : six pôles présentent le premier variant horizontal (Figure 76 b), et les six autres provient du deuxième variant vertical (Figure 76 c). En revanche, les pôles expérimentaux situés à  $\varphi = 0^\circ$  et  $90^\circ$  coïncident parfaitement avec les figures de pôle simulés, alors que les autres pôles sont décalés de  $10^\circ$  par rapport aux angles  $\psi$  de la figure simulée. Toutefois, aucune combinaison de paramètres  $a$  et  $c$  de la maille hexagonale ne conduisent aux valeurs expérimentales attendues.

### **Résumé :**

*Dans ce système, nous n'avons qu'un seul type d'échantillon avec une seule épaisseur de Ni de 100 nm déposée sur InAs. Le diagramme de DRX (Figure 73) montre la présence de Ni avec la structure CFC. Par ailleurs, les mesures de MEB (Figure 74) montrent la présence d'une couche intermédiaire à l'interface Ni/InAs d'épaisseur 25 nm, ce qui est confirmé par les mesures des figures de pôles (Figure 75) qui montrent la présence d'une phase hexagonale. Même si nous ne connaissons pas la nature chimique de la phase présente nous pouvons supposer que c'est un composé ternaire qui croit en épitaxie avec le substrat.*

## **III.2.2 La croissance des phases :**

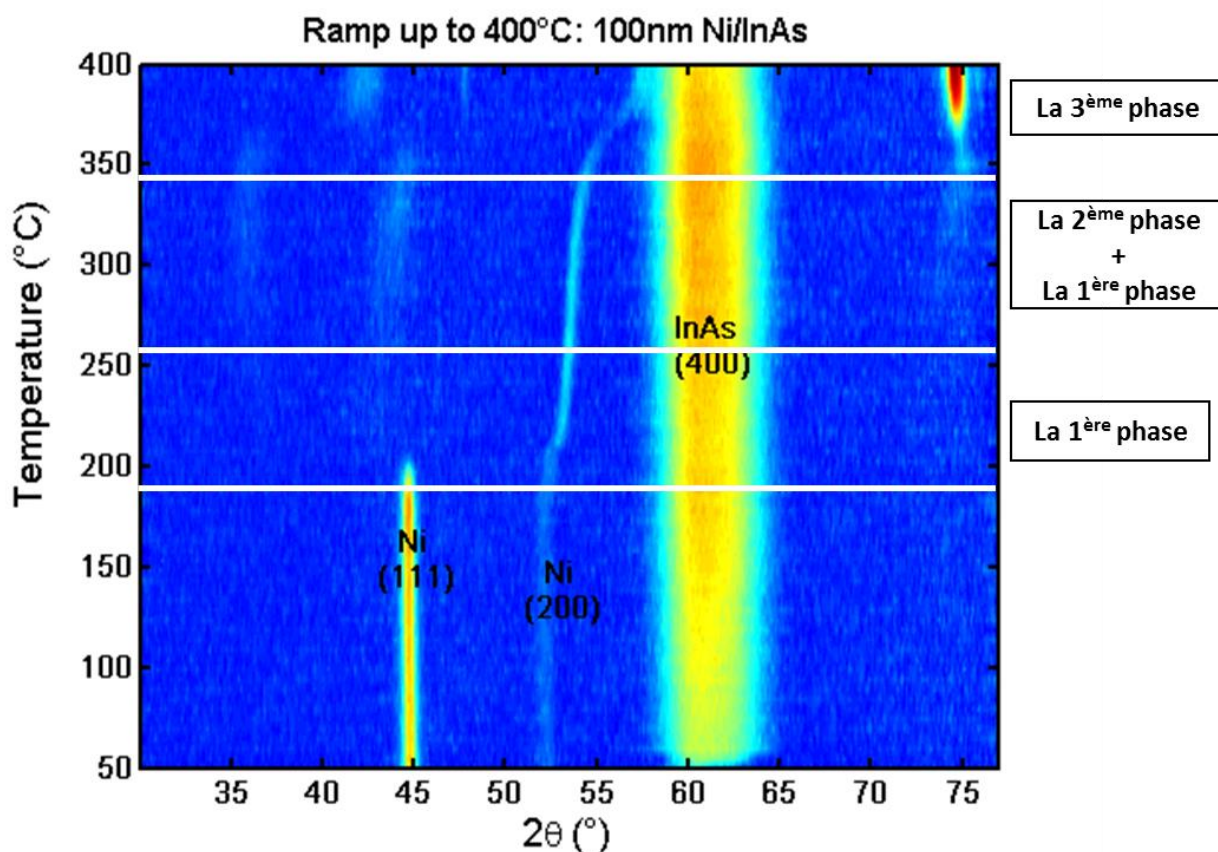
Il n'existe pas d'études sur la réaction à l'état solide entre un film mince de Ni et un substrat d'InAs (100). Nous avons cherché à caractériser l'échantillon principalement par DRX *in-situ*, en analysant ce qu'il se passe lors des recuits et en identifiant les phases existant dans le système.

### **A. Caractérisations par DRX in-situ :**

Comme pour le système Ni/GaAs, nous avons utilisé la DRX *in-situ* pour suivre l'évolution des phases qui se forment au cours d'un recuit. Le suivi de la formation des phases est représenté sur la Figure 77 lors d'un recuit par rampe tous les  $5^\circ\text{C}$  entre  $50$  à  $400^\circ\text{C}$ .

De  $50^\circ\text{C}$  à environ  $180^\circ\text{C}$ , seuls les pics positionnés vers  $44,6^\circ$  et  $52,1^\circ$  correspondant aux plans (111) et (200) du Ni de structure CFC et le pic correspondant au substrat InAs sont visibles. Vers  $190^\circ\text{C}$ , la réaction entre la couche de Ni et le substrat d'InAs avec la formation d'une phase caractérisée par un pic situé à  $52,9^\circ$  est mise en évidence. A partir de  $210^\circ\text{C}$ , aucun pic de Ni n'est visible, ce qui laisse supposer la consommation totale du film du Ni pour former la phase.





*Figure 77 : Mesures de DRX in situ en température de 50 à 400°C obtenues lors de la réaction d'un film de 100 nm de Ni avec un substrat d'InAs (100), temps de comptage de 50 s/pas*

En outre, nous observons aussi un déplacement du pic de la phase vers les grands angles juste après la disparition du pic de Ni (vers  $T=215^{\circ}\text{C}$ ) de  $52,9^{\circ}$  à  $53,1^{\circ}$ . Ce déplacement apparaît clairement sur la Figure 77.

Au-delà de  $250^{\circ}\text{C}$ , nous observons l'apparition de deux pics de faibles intensités à environ  $36,3^{\circ}$  et  $43,0^{\circ}$ . Ces deux pics peuvent correspondre à une deuxième phase et/ou peuvent être liés à la première. Etant de faibles intensités, ils n'apparaîtraient pas à  $190^{\circ}\text{C}$  comme le pic à  $52,9^{\circ}$  mais à plus haute température seulement. De  $250^{\circ}\text{C}$  à  $360^{\circ}\text{C}$ , nous observons un déplacement de ces trois pics vers les grands angles ( $36,3^{\circ}$  ;  $43,0^{\circ}$  et  $53,1^{\circ}$ ). Ce changement est sans doute lié à une évolution de la composition chimique.

A partir de  $370^{\circ}\text{C}$ , les trois pics précédents disparaissent et de nouveaux pics apparaissent à  $42,5^{\circ}$  ;  $47,6^{\circ}$  ainsi qu'un pic plus intense à  $74,7^{\circ}$  à partir de  $340^{\circ}\text{C}$ . Ces pics caractérisent probablement une troisième phase qui croît en consommant la ou les phase(s) précédente(s). Donc nous observons une croissance séquentielle pour ce système.

## B. Identification des phases formées :

Nous avons vu que la réaction entre un film de Ni et un substrat InAs lors d'un recuit de 50 à 400°C entraîne la formation séquentielle de trois phases. Ces phases peuvent être binaires ou ternaires.

Dans le but d'identifier les pics de chaque phase apparus dans l'expérience *in-situ*, nous avons effectué d'autres expériences de DRX *in-situ* en température dans les mêmes conditions que l'expérience précédente :

- Un recuit de 50 à 190°C : avant la consommation complète du Ni.
- Un recuit de 50 à 280°C : après la consommation complète du Ni.

Une fois le recuit terminé, pour les deux échantillons, nous avons fait des mesures en DRX en augmentant le temps de comptage (200 s/pas) sur une gamme angulaire plus grande (de 15° à 100°) pour observer les pics caractéristiques des phases formées.

### a) Identification de la première phase formée :

La Figure 78 représente le diagramme de DRX de l'échantillon après recuit jusqu'à 190°C. Nous voyons sur ce diagramme que malgré l'offset que nous appliquons, le substrat InAs (400) apparaît sous la forme d'un pic de diffraction autour de 61°.

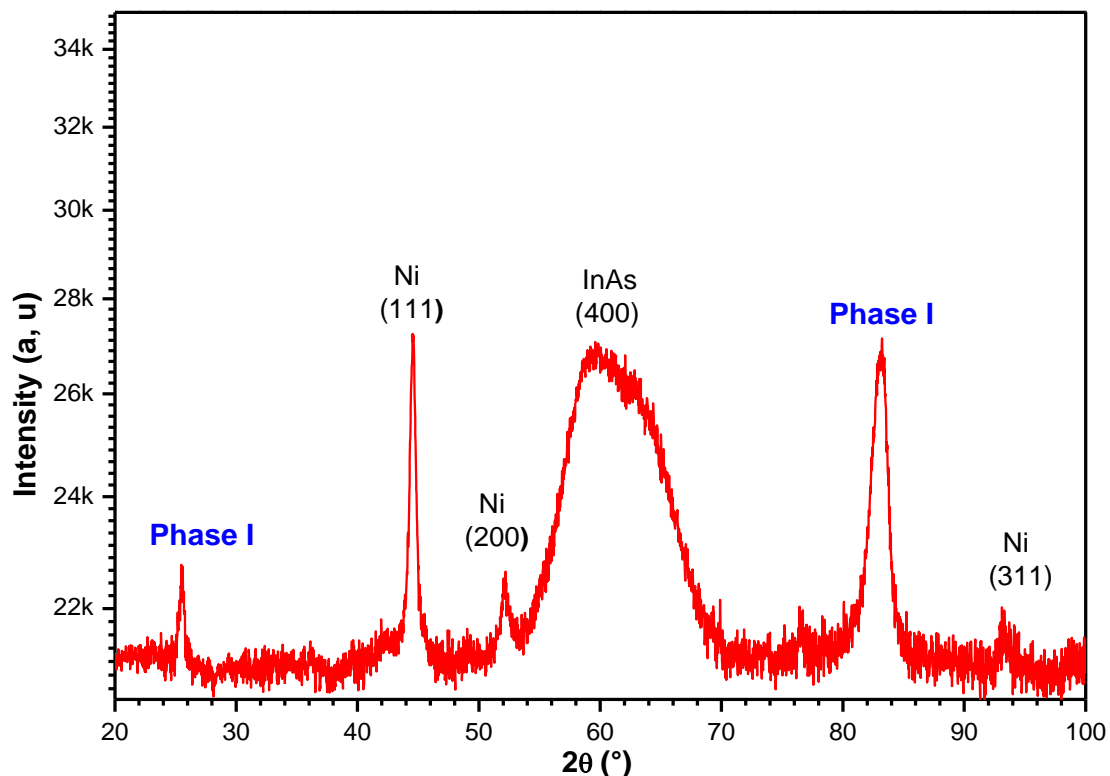
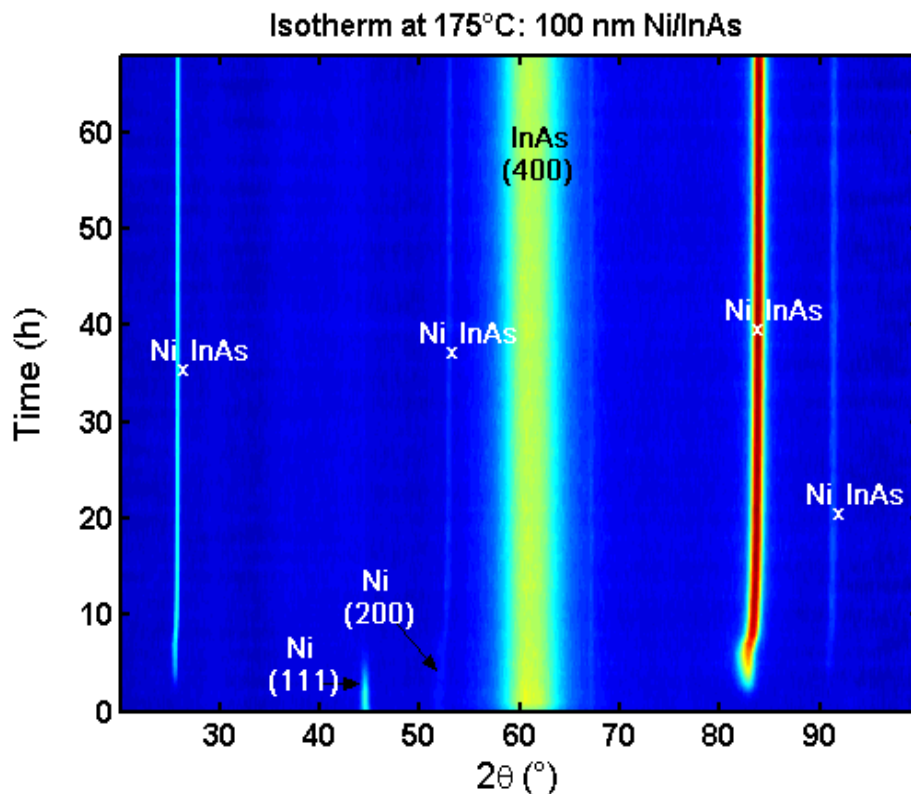


Figure 78 : Diagramme de DRX après recuit jusqu'à 190°C de l'échantillon de 100 nm de Ni/InAs avec un temps de comptage de 200 s/pas

Nous observons trois pics de diffraction du film de Ni ( $44,6^\circ$ ,  $52^\circ$  et  $93,6^\circ$ ) correspondant respectivement aux plans (111), (200) et (311). De plus, nous observons la présence de deux pics supplémentaires à  $25,6^\circ$  et  $83^\circ$ . Et comme nous avons réalisé le suivi de la réaction dans une gamme angulaire restreinte (de  $30$  à  $77^\circ$ ) (voir Figure 77), nous n'avons pas pu mettre en évidence l'apparition de ces deux pics.

Ces derniers pics ne sont pas présents juste après dépôt (Figure 73), mais ils correspondent sans doute à la première phase formée. Nous n'avons donc pas détecté le début de la formation de la phase que nous appellerons **phase « I »** mais elle a lieu à une température inférieure à  $190^\circ\text{C}$  et correspond au début de la consommation du Ni (à partir de  $185^\circ\text{C}$ ). Pour mieux étudier cette phase, nous avons fait un recuit isotherme à  $175^\circ\text{C}$  pendant 69 heures. La gamme angulaire choisie est comprise entre  $20^\circ$  et  $100^\circ$  (en  $2\theta$ ). L'expérience est représentée sur la Figure 79 nous n'observons aucune trace de TiN.



*Figure 79 : Mesures de DRX in situ obtenues lors de la réaction d'un film de 100 nm de Ni et d'un substrat InAs (100) pendant un recuit isotherme à  $175^\circ\text{C}$  avec un temps de comptage de 434 s/pas*

Les deux pics de diffraction caractéristiques du Ni à  $44,6^\circ$  et  $52,1^\circ$  de la structure CFC sont présents. Après environ trois heures de recuit, nous observons l'apparition des trois pics ( $25,5^\circ$  ;  $53,1^\circ$  et  $82,7^\circ$ ) de la première phase « **Phase I** » ainsi qu'un pic à  $90,94^\circ$ .



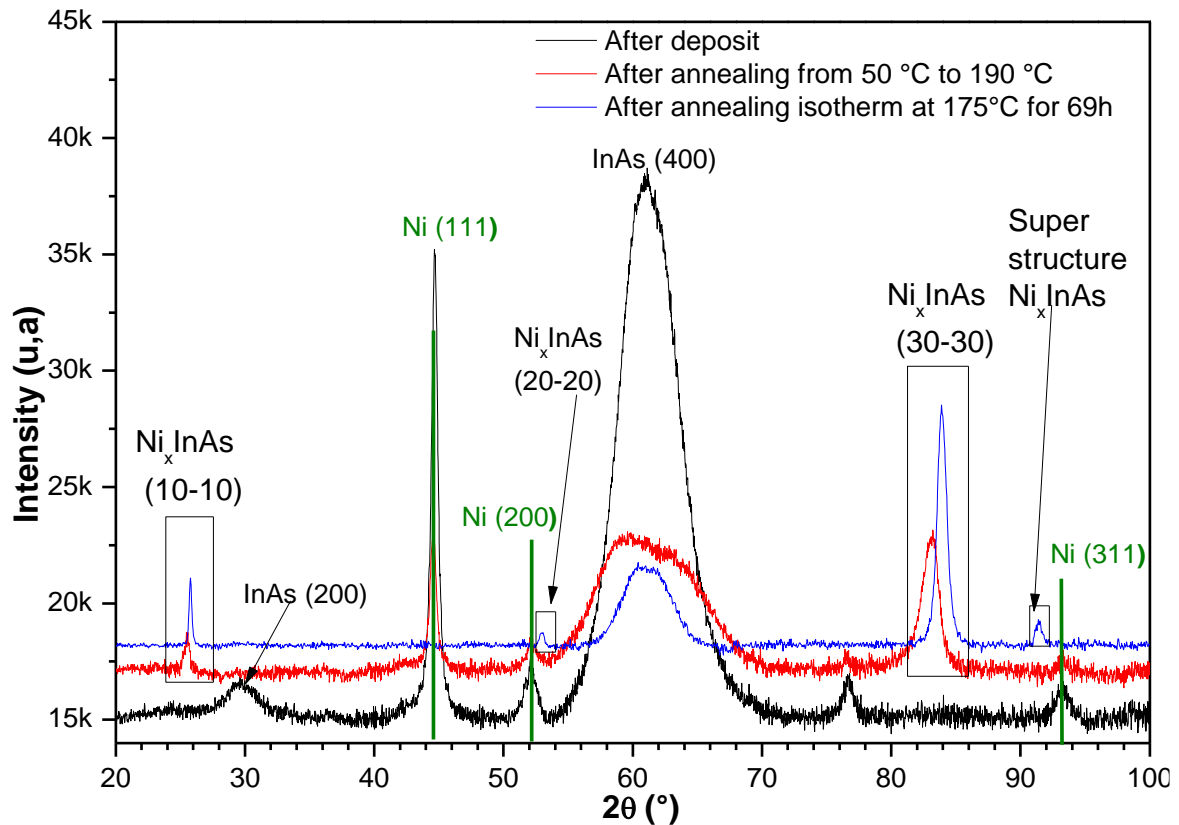
En outre, nous observons un déplacement des pics de cette phase vers les grands angles après la disparition des pics du Ni (après presque 7 heures de recuit). Comme dans le cas du système Ni/GaAs, nous proposons d'expliquer ces déplacements par un changement de composition de la phase formée.

Dans la première partie (§III.2.1), nous avons supposé que la phase formée a une structure hexagonale de type NiAs. Nous avons comparé les positions angulaires de ces pics avec le diagramme de DRX simulé par CaRIne Crystallography avec les paramètres de maille  $a=4\text{\AA}$  et  $c=5\text{\AA}$ . Avec ces paramètres, nous avons trouvé que les pics à  $\theta$ . Ainsi, les plans parallèles à la surface du substrat sont les plans de la famille  $\{10\bar{1}0\}$ . A partir des valeurs de  $d_{h00}$  mesurées d'après la DRX, nous pouvons déterminer la valeur expérimentale du paramètre de maille  $a_{\text{exp}} = 4,02 \pm 0,02 \text{ \AA}$ , nous n'avons malheureusement à ce stade pas d'informations sur la valeur du paramètre  $c$ .

Ensuite, nous avons regroupé les diagrammes de DRX pour l'échantillon après dépôt, après recuit jusqu'à  $190\text{ }^\circ\text{C}$  et après recuit isotherme à  $175\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 69 heures sur la Figure 80. Nous avons identifié les pics du Ni présents dans le diagramme après dépôt et après recuit à  $190\text{ }^\circ\text{C}$ . Et nous avons comparé les pics de la **phase I** présente dans les diagrammes de DRX des recuits à  $190\text{ }^\circ\text{C}$  et  $175\text{ }^\circ\text{C}$ .

Nous voyons que les pics (10-10) et (30-30) de la phase  $\text{Ni}_x\text{InAs}$  ont été décalés entre les deux recuits. Ceci peut s'expliquer par un changement de composition de cette phase entre les deux recuits. En effet pour l'échantillon après recuit à  $190\text{ }^\circ\text{C}$ , il subsiste toujours du Ni, donc la phase croit sans changement de composition, alors que pour l'échantillon après recuit isotherme  $175\text{ }^\circ\text{C}$ , le Ni est totalement consommé et les pics de la phase se déplacent vers les grands angles.

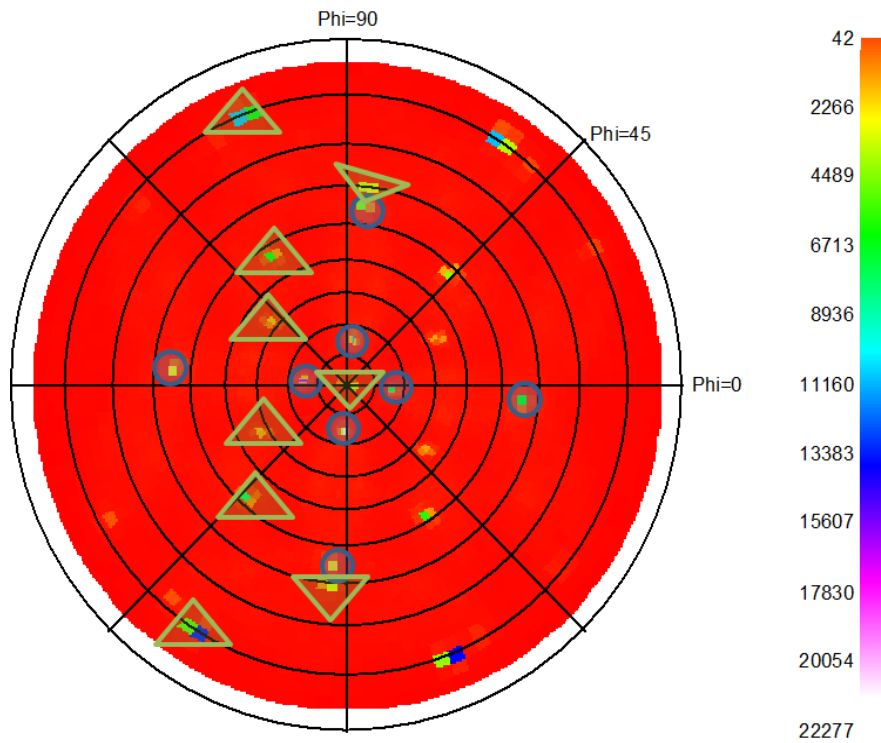
Concernant le pic à  $52,8^\circ$ , il est de faible intensité et très proche de celui du Ni, ce qui peut expliquer pourquoi nous ne le voyons pas lors des mesures *in-situ* à  $190\text{ }^\circ\text{C}$ . Ce pic à  $52,8^\circ$  correspond à l'orientation  $(20\bar{2}0)$  de la phase hexagonale (plans parallèles à la surface). Quant au pic à  $91,4^\circ$ , il correspond peut-être à une surstructure de la phase hexagonale.



**Figure 80:** Diagramme de DRX de l'échantillon de 100 nm de Ni/InAs après dépôt, recuit jusqu'à 190 °C et après un recuit isotherme à 175°C pendant 6 h

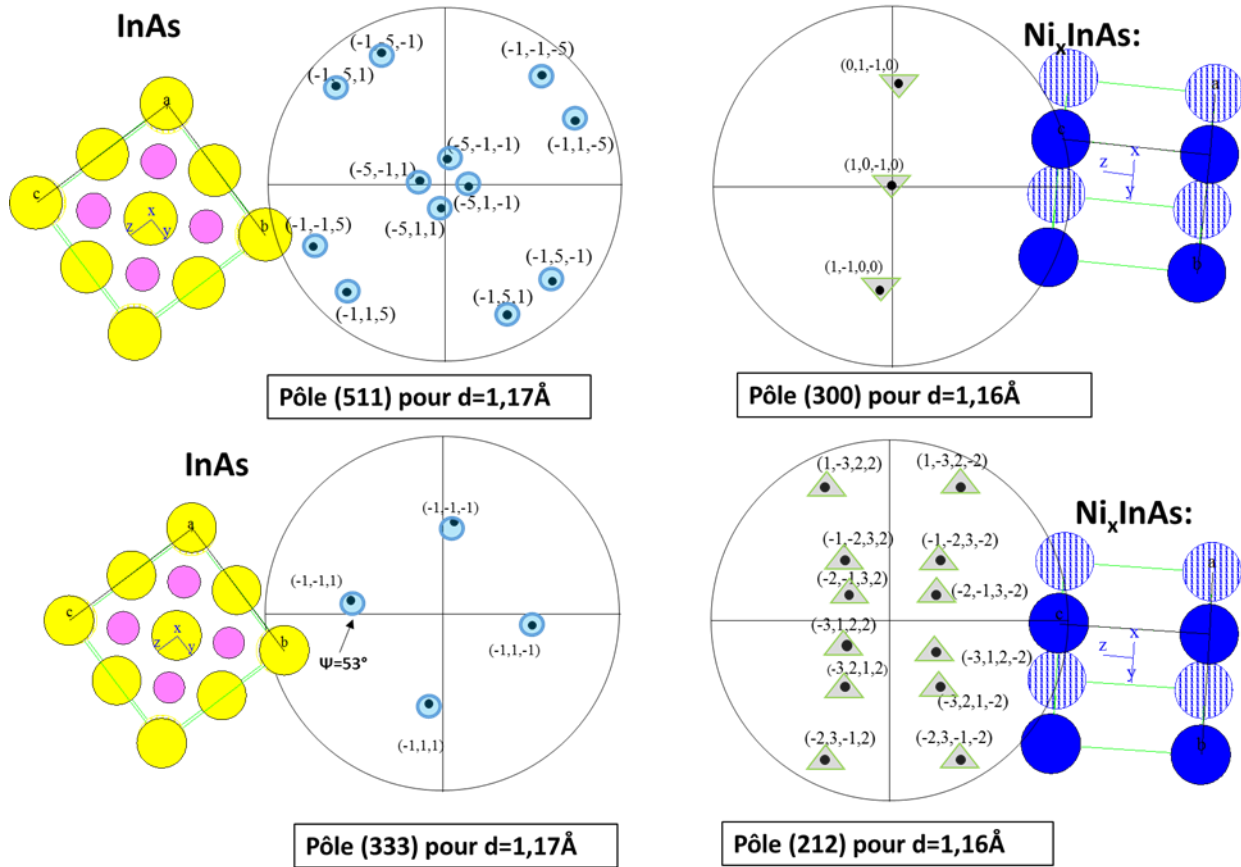
Pour aller plus loin dans la caractérisation structurale de la phase hexagonale, nous devons déduire le paramètre  $c$  de cette phase. Pour cela, nous avons effectué une mesure de figure de pôle sur cet échantillon. Cette figure (Figure 81) a été effectuée à  $d=1,15\text{\AA}$  ( $2\theta=83,89^\circ$ ), à la position angulaire des plans  $(30\bar{3}0)$  de cette phase. Les gammes angulaires sondées sont  $\varphi [0^\circ, 360^\circ]$  et  $\psi [0^\circ, 85^\circ]$ .

Sur la Figure 81, nous remarquons la présence de pôles correspondant à une structure de symétrie cubique (InAs) entourées de cercles bleus et à une structure de symétrie hexagonale ( $\text{Ni}_3\text{InAs}$ ) dont les pôles sont entourés par des triangles verts. D'après ces figures de pôles, nous observons que la phase formée est en épitaxie avec le substrat.



**Figure 81 : Figure de pôle de l'échantillon de 100 nm de Ni/InAs après recuit à 175°C à  $d=1,15\text{\AA}$  ( $2\theta=83,89^\circ$ )**

La Figure 82 montre les simulations des figures de pôle des phases  $\text{Ni}_3\text{InAs}$  et InAs avec CaRIne Crystallography. Nous avons commencé par simuler les pôles du substrat d'InAs, de la couche de TiN puis de la phase intermétallique hexagonale. Et nous avons comparé les pôles simulés pour chaque structure avec les pôles expérimentaux. Ces simulations montrent que toutes les tâches (encadrées en bleu) correspondent aux pôles (300) et (511) du substrat InAs. Nous remarquons que les tâches marquées par des triangles orientés vers le haut, et marquées par des triangles orientés vers le bas correspondent respectivement aux pôles des plans  $(30\bar{3}0)$  et  $(21\bar{3}2)$  de la phase hexagonale.



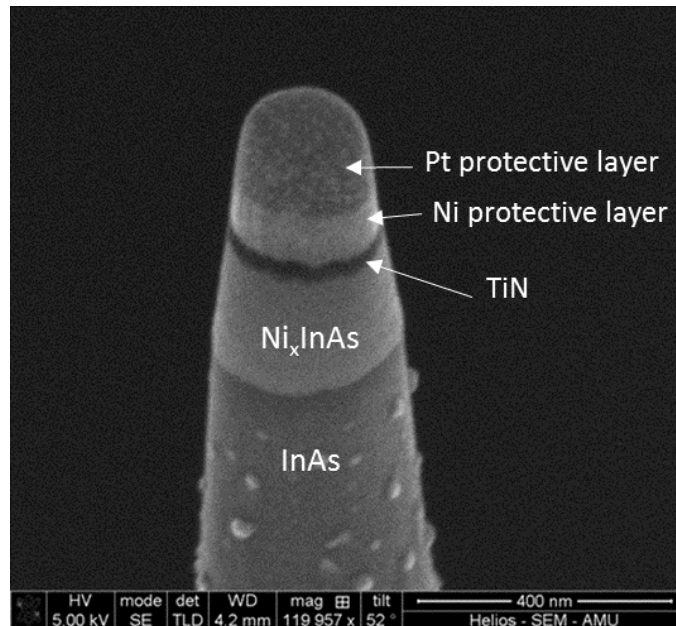
**Figure 82 : Simulations des figures de pôle des phases  $Ni_3InAs$  et  $InAs$  avec *CaRIne Crystallography* pour l'échantillon  $Ni/InAs$  après recuit isotherme à  $175^\circ C$  à  $d=1,15\text{\AA}$  ( $2\theta=83,89^\circ$ )**

De plus, connaissant la distance inter-réticulaire du plan  $(21\bar{3}2)$ , nous avons pu en déduire le paramètre  $c$  ( $c = 5,00 \pm 0,15\text{\AA}$ ). En plus, nous observons que certains plans des plans  $(01\bar{1}0)$  et  $(1\bar{1}00)$  de la phase et  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  et  $(\bar{1}11)$  d' $InAs$  ont une direction commune.

Afin de déterminer la composition chimique de cette phase et en connaissant la structure et les paramètres de maille de cette dernière. Nous avons mesuré les épaisseurs des couches à partir des images FIB. La mesure des épaisseurs permet de calculer les rapports volumiques  $V_{Ni_xInAs} / V_{Ni}$  (comme nous l'avons fait avec le système  $Ni/GaAs$  §III.1.a).  $V_{Ni_xInAs}$  est le volume atomique de la phase formée  $Ni_xInAs$  et  $V_{Ni}$  le volume atomique du  $Ni$  consommé pour former la phase intermétallique (voir annexe I).

D'après les calculs théoriques, nous avons conclu que la formation de la phase  $Ni_3InAs$ , nécessite un rapport de 2 entre les deux volumes ( $V_{Ni_3InAs} / V_{Ni}=2$ ). Cependant, pour former la phase  $Ni_2InAs$  si nous supposons que nous avons toujours le même paramètre de maille  $a$  et  $c$ , il faut que le rapport épaisseur de la phase formée sur celle du  $Ni$  consommé soit égal à 3 ( $V_{Ni_2InAs} / V_{Ni}=3$ ).

La Figure 83 montre une pointe usinée à partir d'un échantillon après recuit à 175 °C. Sur cette image, nous observons la présence de quatre couches : l'intermétallique, la couche de TiN, les dépôts de Ni et de Pt pour protéger l'échantillon. De plus, nous observons que l'interface intermétallique / InAs est homogène. Nous avons mesuré l'épaisseur de la phase formée qui est de l'ordre de  $208 \pm 2$  nm. Donc si nous avons vraiment déposé 100 nm du Ni, il y a un rapport de 2 entre les volumes de la phase formée et Ni consommé. Ceci suppose la formation d'une phase **Ni<sub>3</sub>InAs**.



**Figure 83 : Image FIB d'une pointe usinée de l'échantillon Ni/InAs après recuit isotherme à 175°C**

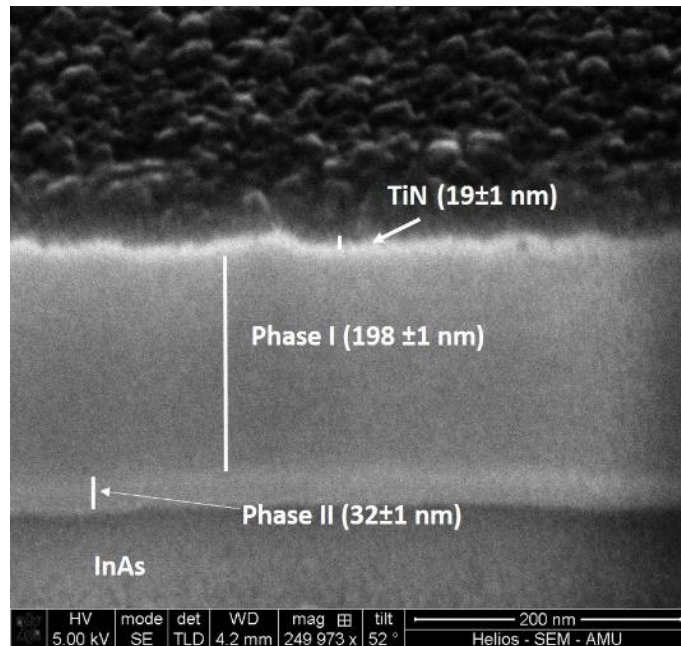
En résumé :

La réaction entre Ni et InAs permet la formation d'une première phase hexagonale de type NiAs c'est la Ni<sub>3</sub>InAs avec des paramètres de maille  $a=4,00\text{Å}$  et  $c=5,00\text{Å}$ , elle a une orientation préférentielle selon les plans  $\{10\bar{1}1\}$ .

**b) Identification de la deuxième phase formée :**

Pour identifier la deuxième phase, nous avons caractérisé le deuxième échantillon de 100 nm Ni/InAs après recuit (de 50 °C à 280 °C) en utilisant le MEB.

La Figure 84 montre la présence de deux couches homogènes, avec des interfaces peu rugueuses entre la phase I et la phase II et entre la phase II et InAs. L'épaisseur de la phase II est de l'ordre de 32 nm, alors que l'épaisseur de la première phase est de 198 nm. Le fait que l'épaisseur de la phase I soit plus grande que l'épaisseur de la phase II illustre bien que la cinétique de la deuxième phase est plus lente que la première.



**Figure 84 : Image de MEB de l'échantillon de 100 nm de Ni/InAs après recuit jusqu'à 280°C avec un facteur de correction 1,27 appliqué aux mesures d'épaisseur**

Nous avons effectué une mesure de DRX ex-situ sur cet échantillon recuit à 280 °C (Figure 85). Nous avons supposé que nous avons toujours la même première phase hexagonale  $\text{Ni}_3\text{InAs}$  mais avec des paramètres de maille a et c modifiés. En effet, nous avons observé lors de l'expérience de DRX-in-situ (Figure 77) que le pôle correspondant aux plans  $(20\bar{2}0)$  situé à 53° a continué à se déplacer vers les grands angles jusqu'à sa consommation totale vers 350°C indiquant une modification du paramètre de maille a.

A ce stade (à 280 °C), les trois pôles 26,2° ; 53,8° et 85,6° correspondent à la famille des plans  $\{10\bar{1}0\}$  (pôles encadrés en orange sur la Figure 85), et nous pouvons en déduire que le paramètre de maille a est environ 3,92Å. Aucun des autres pôles du diagramme de DRX ne peut être interprété comme appartenant à la phase I, De ce fait, ces pôles sont caractéristiques d'une autre phase que nous avons appelée **phase II**. De plus, nous ne pouvons pas en déduire la valeur du paramètre c pour la phase I mais seulement le paramètre a.

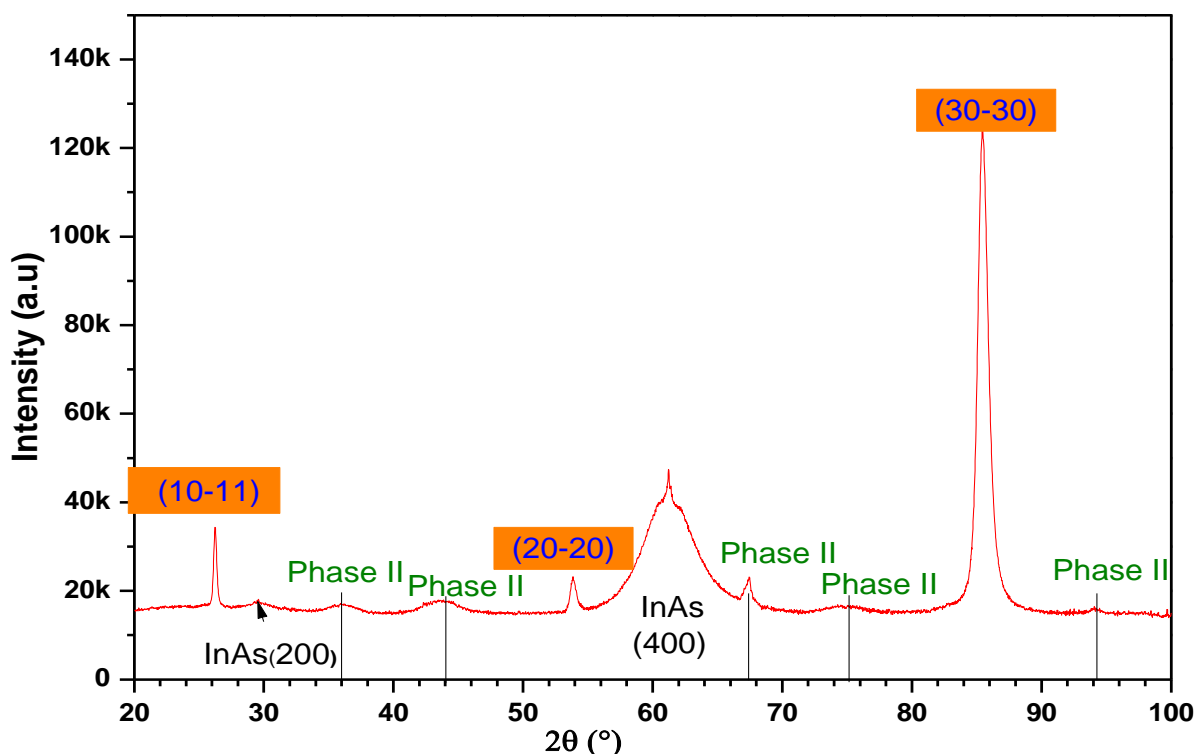


Figure 85 : Diagramme de DRX de l'échantillon 100 nm de Ni/InAs après un recuit jusqu'à 280°C avec un temps de comptage de 200 s/pas

Cette deuxième phase peut être soit une phase ternaire de structure hexagonale avec des paramètres de maille  $a$  et  $c$  différents de la phase I, soit une structure orthorhombique  $Cmcm$  [60] ou une structure cubique comme la phase  $Ni_3In_{0.64}As_{0.36}$  [58]. Nous avons utilisé un logiciel de simulation McMaille pour connaître les structures possibles pour cette phase à partir des positions angulaires des pics de diffraction. Trois structures sont compatibles avec nos données expérimentales : hexagonale, orthorhombique et quadratique.

La Figure 86 illustre l'identification des pics de DRX de la phase II pour ces trois structures. A partir de cette identification, nous avons déduit les paramètres de maille de ces structures que nous avons récapitulés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Paramètres de maille de la deuxième phase formée pour trois structures possibles

Paramètres de maille (Å)	Structure hexagonale	Structure orthorhombique	Structure quadratique
a	4,40	4,88	3,18
b	4,40	2,98	3,18
c	7,46	2,90	6,49

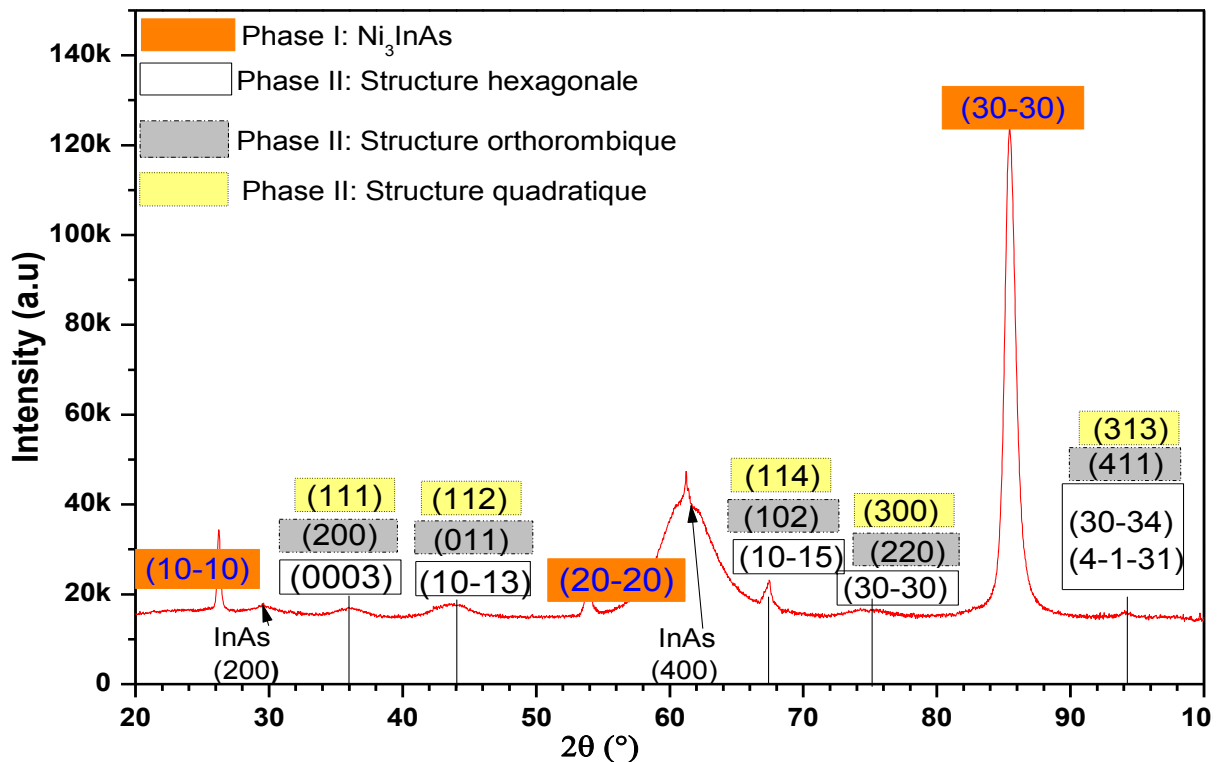


Figure 86 : Diagramme de DRX de l'échantillon 100 nm de Ni/InAs après un recuit jusqu'à 280°C avec un temps de comptage de 200 s/pas et identification de la deuxième phase avec trois structures possibles

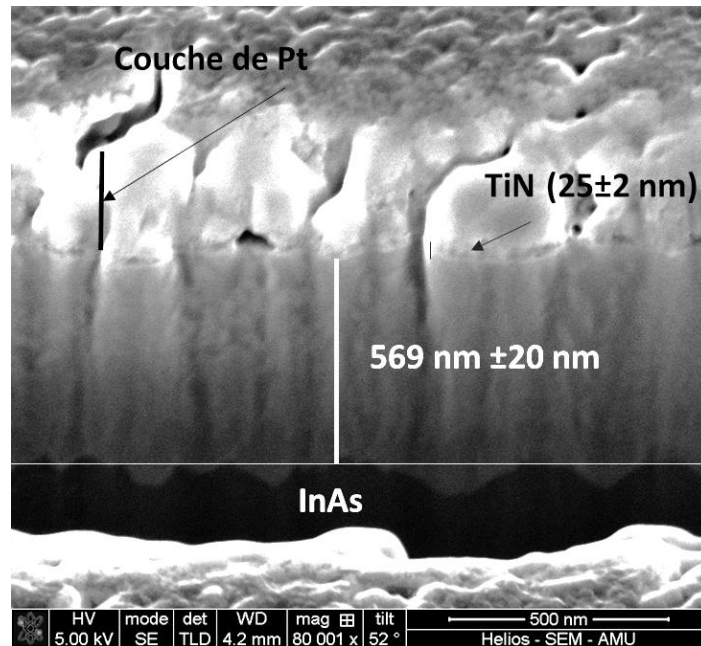
En l'absence d'éléments complémentaires, nous ne pouvons pas aller plus loin dans l'identification de la phase II et nous ne pouvons discriminer entre les trois structures possibles.

### c) Identification de la troisième phase formée :

Maintenant, nous allons chercher à identifier la dernière phase formée à 400 °C. En effet, nous avons sur la Figure 77 (cartographie de mesure DRX in-situ de 50 à 400°C), la présence de trois nouveaux pics (42,5°, 47,6° et 74,7°) qui caractérisent probablement la troisième phase qui croit en consommant la ou les phase(s) précédente(s).

La Figure 87 est une image de MEB de l'échantillon de 100 nm de Ni/InAs après recuit à 400°C qui montre la présence d'une seule couche. La couche de Ni a été totalement consommée pour former les phases intermétalliques. L'interface entre la couche formée et le substrat est très rugueuse. De plus, cette phase présente des zones avec différents contrastes pouvant signifier que la composition chimique de cette phase est inhomogène (ou composée de deux phases). La couche de TiN est difficile à visualiser car la surface de l'échantillon est rugueuse. Nous observons que l'épaisseur totale de la couche formée est 5,5 fois plus grande que celle de l'épaisseur de Ni initiale, c'est-à-dire  $V_{\text{phase}}/V_{\text{Ni}} = 5,5$ . C'est une variation de volume très importante.

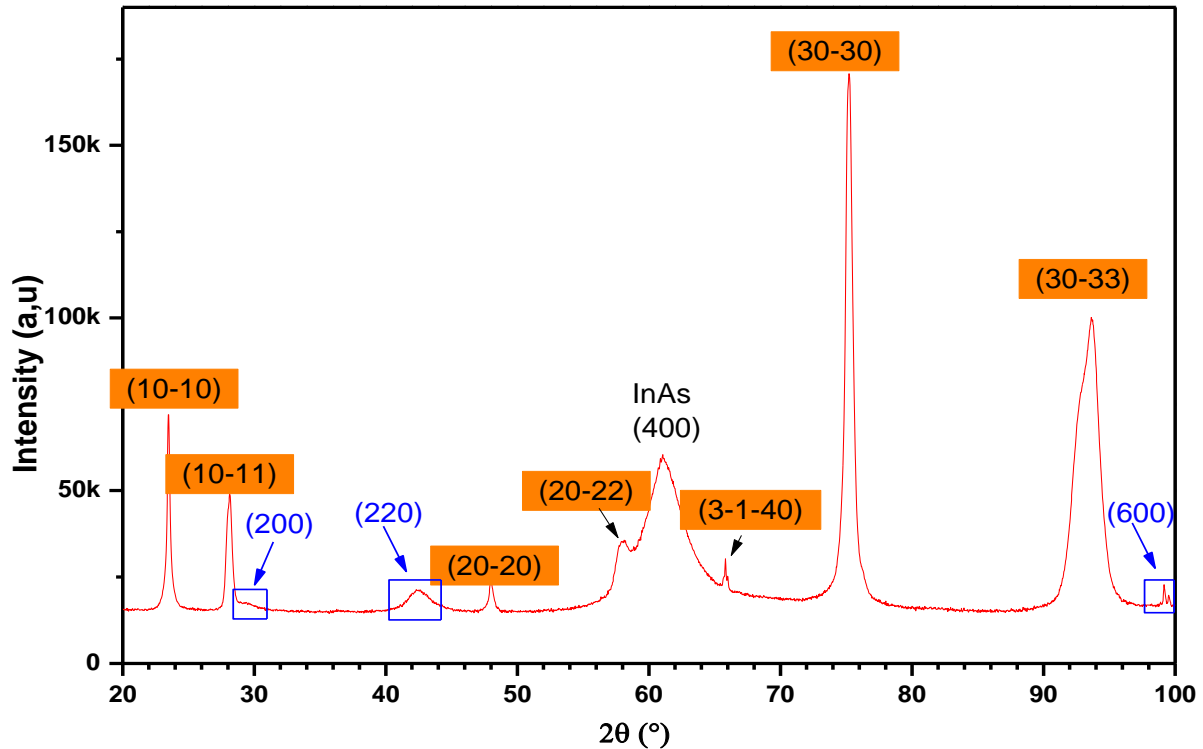




**Figure 87 : Image de MEB de l'échantillon de 100 nm de Ni/InAs après recuit à 400°C avec un facteur de correction 1,27 appliqué aux mesures d'épaisseur**

Pour identifier les phases présentes, nous avons effectué pour cet échantillon une mesure de DRX avec la géométrie « Bragg-Brentano », en élargissant la gamme de mesure de 15° à 120°.

La Figure 88 montre le diagramme de DRX correspondant. Sur ce diagramme, nous observons la présence de 10 pics : sept pics correspondent à une phase de structure hexagonale de paramètre de maille  $a=4,37 \text{ \AA}$  et  $c=5,83 \text{ \AA}$ . et trois pics (29,5° ; 42,53° et 99,5°) correspondent à une phase de structure cubique de paramètre de maille  $a=6,04 \text{ \AA}$ . Vu les intensités des pics de DRX, la structure hexagonale serait majoritaire (correspondant aux zones plus claires dans la couche formée de la Figure 87) alors que la structure cubique serait minoritaire (zones plus sombres).

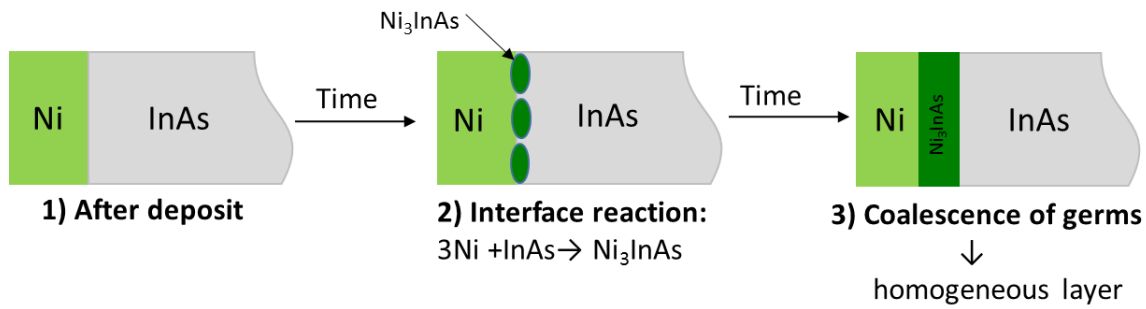


**Figure 88 :** Diagramme de DRX de l'échantillon 100 nm de Ni/InAs après un recuit jusqu'à 400°, avec un temps de comptage de 400 s/pas ; les pics en orange correspondent à la phase hexagonale et les pics en bleu représentent la phase cubique

#### d) Discussion:

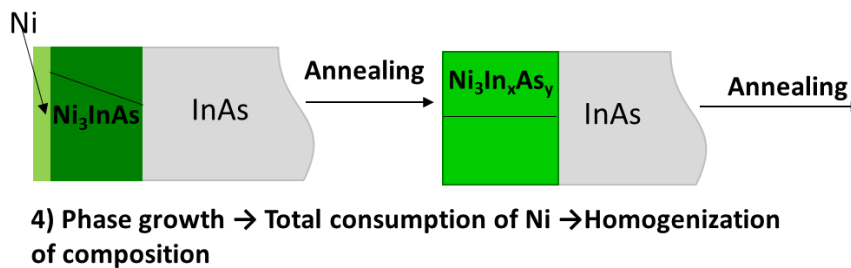
Dans cette partie nous allons discuter tous les résultats obtenus dans les parties précédentes, en particulier la formation séquentielle des phases. Lors de cette étude sur la réaction d'un film de Ni avec un substrat d'InAs, nous avons observé dans un premier temps, la formation d'une phase hexagonale de type NiAs à l'interface Ni/InAs juste après dépôt. Nous avons considéré que cette première phase correspond à la même phase que celle observée après un recuit inférieur à 200°C : la phase Ni<sub>3</sub>InAs. Par la suite, quand nous augmentons la température de recuit, nous avons vu l'apparition d'autres phases avec différentes structures et différentes compositions chimiques.

Nous allons essayer d'expliquer la formation de ces phases. Lorsque nous mettons en contact Ni et InAs, il est possible de former plusieurs phases intermédiaires, mais la phase qui a la cinétique de formation la plus rapide apparait en premier.



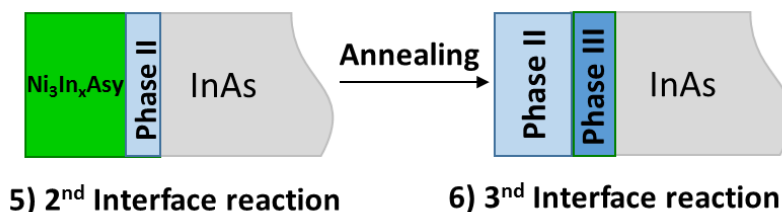
**Figure 89 : Schéma de la formation et de la croissance latérale de la 1<sup>ère</sup> phase intermétallique juste après dépôt**

Lorsqu'un recuit est réalisé (pour des températures à partir de 50°C et inférieures à 200°C), après l'étape de croissance latérale, c'est la croissance normale de cette phase. La couche continue à croître jusqu'à consommer la totalité du Ni. Pendant la formation de la phase à l'interface entre Ni et InAs, au fur et à mesure de la diffusion du Ni, un gradient de composition doit apparaître dans la phase. Une fois que le film de Ni est totalement consommé, le gradient de composition doit disparaître (équilibre entre Ni<sub>3</sub>InAs - InAs) ce qui conduit à une homogénéisation rapide de la composition et donc un changement rapide de composition.



**Figure 90 : Schéma de la croissance normale et du changement de composition de la 1<sup>ère</sup> phase intermétallique lors des recuits**

Lorsque nous augmentons la température de recuit ( $T > 250^\circ\text{C}$ ), nous observons l'apparition d'une deuxième phase, et nécessairement la phase Ni<sub>3</sub>InAs se décompose. La nouvelle phase se forme à l'interface entre Ni<sub>3</sub>In<sub>x</sub>As<sub>y</sub> et le substrat InAs.

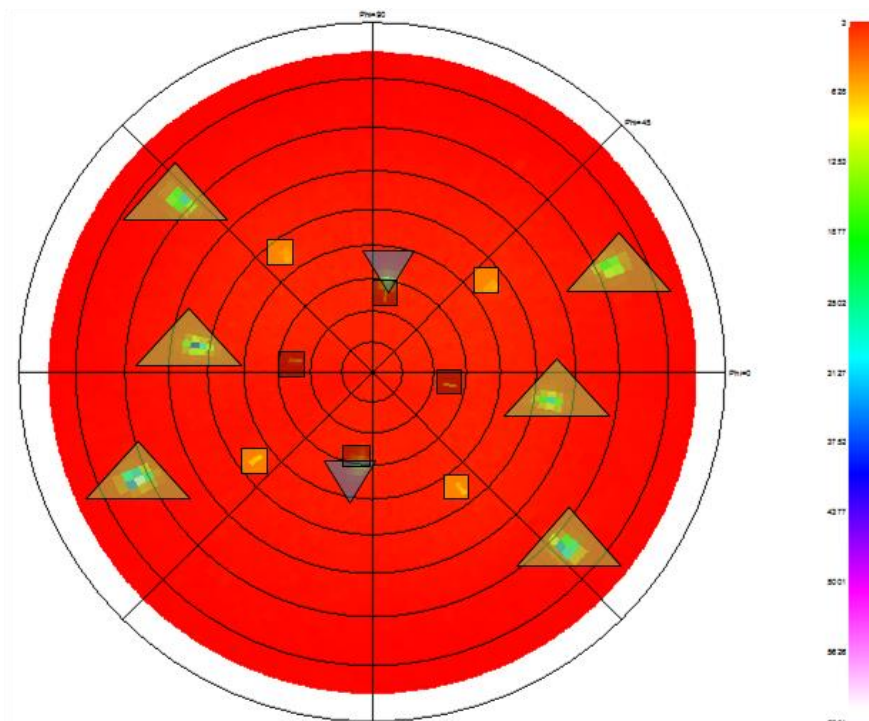


**Figure 91 : Schémas de la décomposition de la première phase et formation de la deuxième phase**

Pour des recuits à  $T > 350^{\circ}\text{C}$ , ces deux phases sont consommées et nous observons l'apparition de deux autres phases de structures différentes (hexagonale et cubique mais de compositions chimiques indéterminées).

### C. Evolution de l'orientation au cours de recuit :

Pour étudier la texture de la première phase, nous avons choisi l'échantillon après recuit isotherme à  $175^{\circ}\text{C}$  pendant 69 h, pour effectuer une autre mesure de figure de pôle sur la même position angulaire que l'échantillon juste après dépôt ( $2\theta=44,78^{\circ}$ ). Je rappelle que le film de Ni a été complètement consommé pour former la première phase. La Figure 92 montre la mesure qui a été faite à  $d=2,02\text{\AA}$  ( $2\theta=44,78^{\circ}$ ), à la position angulaire des plans (111) de Ni. Les gammes angulaires sondées sont  $\varphi [0^{\circ}, 360^{\circ}]$  et  $\psi [0^{\circ}, 85^{\circ}]$ .

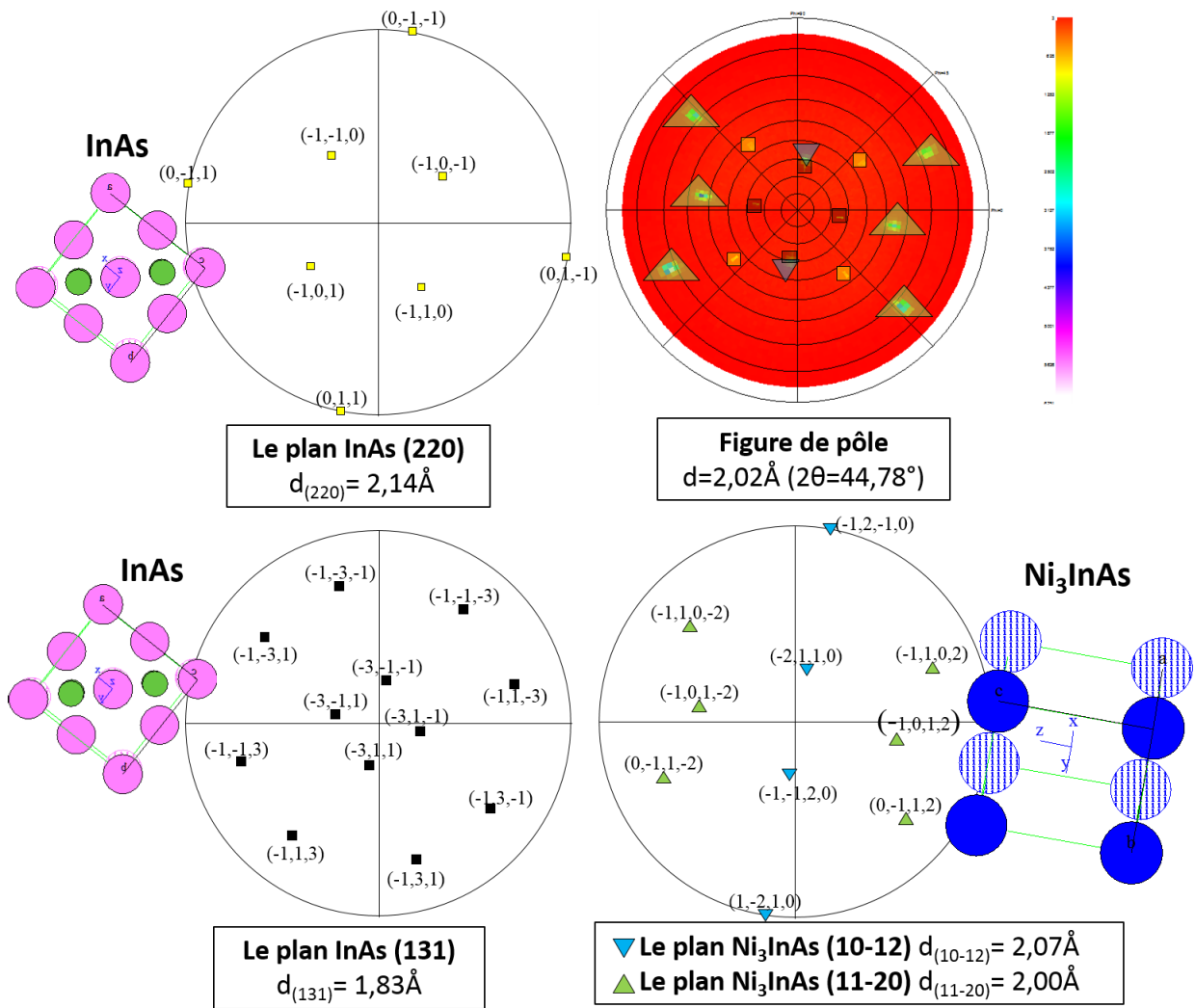


**Figure 92 : Figure de pôle de l'échantillon de 100 nm de Ni/InAs après recuit isotherme à  $175^{\circ}\text{C}$  à  $d=2,02\text{\AA}$  ( $2\theta=44,78^{\circ}$ )**

Sur cette Figure 92, nous remarquons aussi la présence d'une structure de symétrie cubique (InAs) et d'une structure de symétrie hexagonale ( $\text{Ni}_3\text{InAs}$ ) cercles bleus et rectangles verts respectivement. La Figure 93 montre les simulations des figures de pôle des phases  $\text{Ni}_3\text{InAs}$  et InAs avec CaRIne Crystallography à  $d=2,02\text{\AA}$  ( $2\theta=44,78^{\circ}$ ).

Nous avons trouvé que les pics de ce pôle (encerclés en jaune et noir) correspondent aux pôles (220) et (311) du substrat InAs respectivement tandis que la figure à droite montre les pôles  $(10\bar{1}2)$  et  $(11\bar{2}0)$  de la phase  $\text{Ni}_3\text{InAs}$ .

De plus, nous observons que les plans  $(\bar{2}110)$  et  $(\bar{1}\bar{1}20)$  ont une direction commune avec les plans  $(-3-1-1)$  et  $(-311)$  du substrat.



**Figure 93: Simulations des figures de pôle des phases Ni<sub>3</sub>InAs et InAs avec CaRIne Crystallography pour l'échantillon Ni/InAs après recuit isotherme à 175° C  $d = 2,02\text{Å}$  ( $2\theta = 44,78^\circ$ )**

Maintenant nous allons comparer la figure de pôle de cette phase avant recuit (Figure 94 a) et après recuit (Figure 94 b). Les deux figures de pôle ont la même allure c'est-à-dire qu'elles représentent la même texture où le plan  $(10\bar{1}0)$  de la phase est parallèle à la surface du substrat, comme cela a été montré pour le système Ni/InGaAs après recuit à faible température ( $<400^\circ\text{C}$ )[7]. Nous observons que les mêmes pôles  $\{110\}$  du substrat apparaissent pour les deux échantillons (avant et après recuit Figure 94) Les positions angulaires  $\psi$  des pôles pour les deux figures sont toutefois différentes ; ceci peut s'expliquer par un changement des paramètres de maille de la phase intermétallique avant et après recuit.

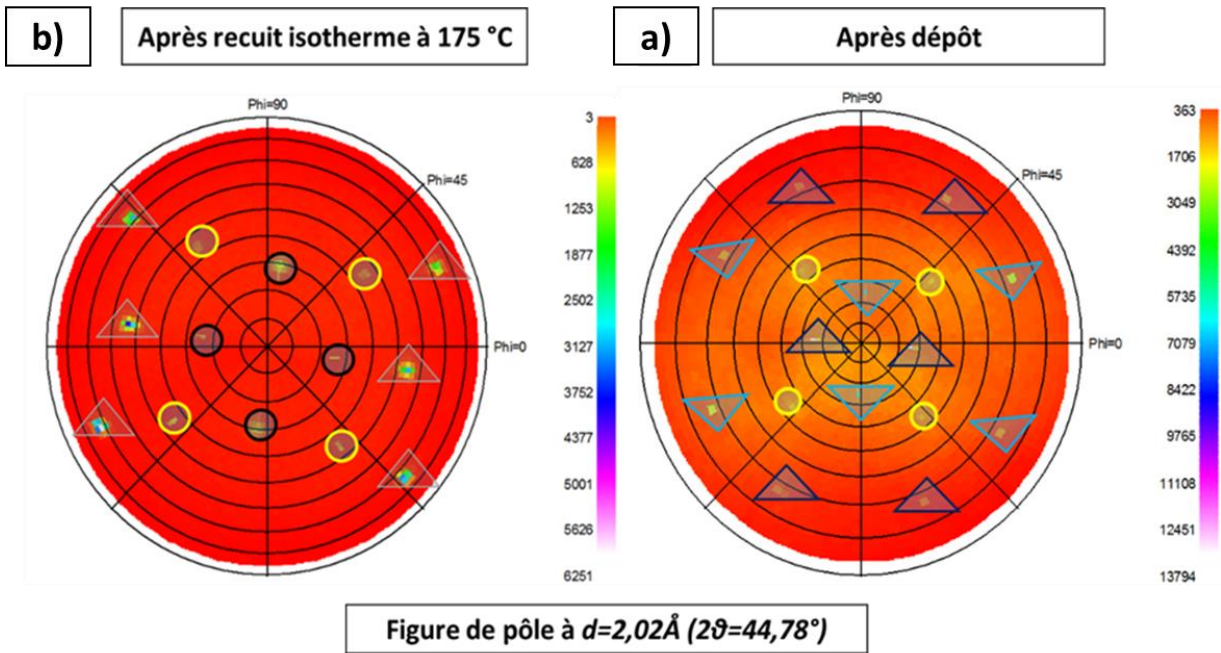


Figure 94 : Figure de pôle de l'échantillon de 100 nm de Ni/InAs a) après dépôt à  $d=2,02\text{\AA}$  ( $2\theta=44,78^\circ$ ) et b) après recuit isotherme à  $175^\circ\text{C}$

#### D. Texture de la première phase :

Les figures de pôle que nous avons effectuées nous confirment que la phase formée est en épitaxie avec le substrat InAs. Nous savons que la DRX (en géométrie  $\theta$ - $2\theta$ ) ne sonde que les plans parallèles à la surface du substrat et nous avons vu sur le diagramme de DRX pour les échantillons après recuit que les plans  $\{10\bar{1}0\}$  de la phase  $\text{Ni}_3\text{InAs}$  sont parallèles à la surface du substrat. À ce stade nous avons établi la moitié de la relation d'épitaxie : il nous faut aussi deux directions de la phase et du substrat pour la compléter. A partir de la figure de pôle et de sa simulation nous pouvons déduire les directions manquantes. Comme nous l'avons déjà vu (§III.2.2.e), les plans  $(\bar{2}110)$  et  $(\bar{1}120)$  ont une direction commune avec les plans  $(\bar{3}1\bar{1})$  et  $(\bar{3}11)$  du substrat. De ce fait, notre relation d'épitaxie est la suivante :

$$(100) \text{ InAs} // (10\bar{1}0) \text{ Ni}_3\text{InAs}$$

Et

$$[\bar{3}11] \text{ InAs} // [\bar{1}120] \text{ Ni}_3\text{InAs}$$

Ou :

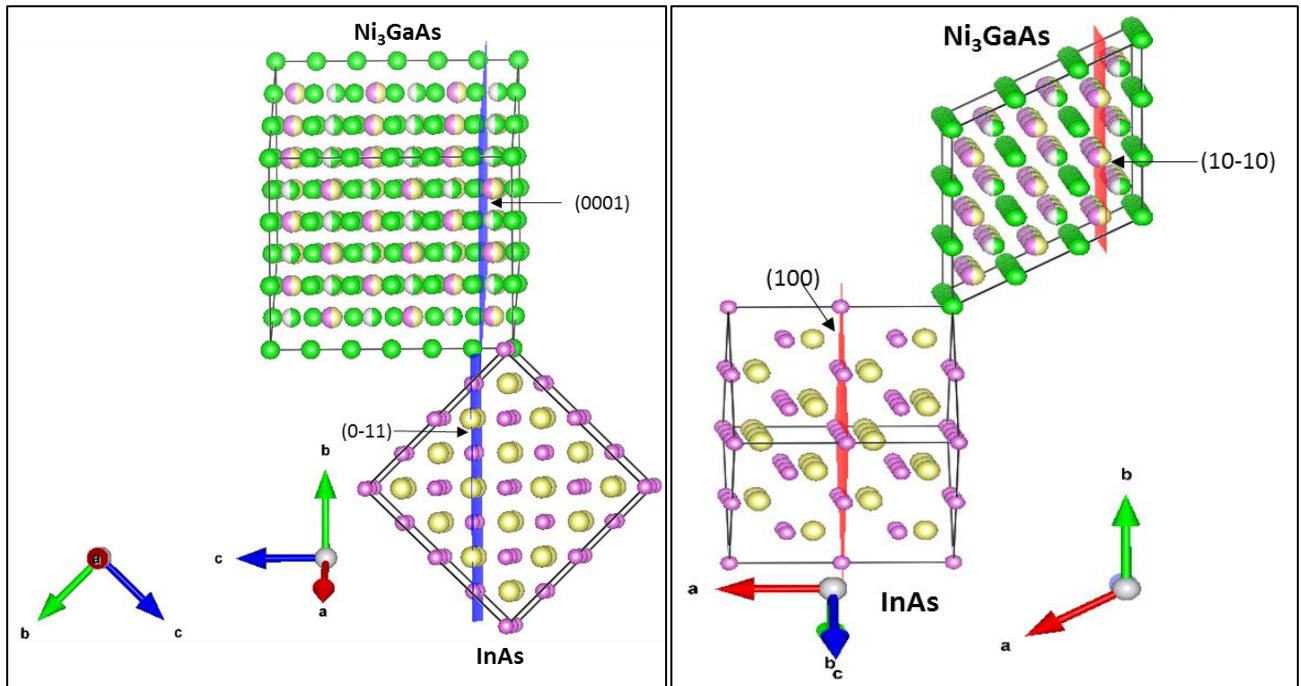
$$(100) \text{ InAs} // (10\bar{1}0) \text{ Ni}_3\text{InAs}$$

Et

$$[0\bar{1}1] \text{ InAs} // [0001] \text{ Ni}_3\text{InAs}$$



Cette relation d'épitaxie est identique à la relation déterminée par Zhiou[7] sur  $\text{Ni}_3\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  pour un recuit inférieur à  $400^\circ\text{C}$ , ils l'ont appelée **type A** lorsque le plan  $(10\bar{1}0)$  de la phase est parallèle à la surface du substrat avec son axe c parallèle à la direction  $\langle 110 \rangle$ .



*Figure 95 : Illustration de la texture de la phase  $\text{Ni}_3\text{InAs}$  avec le substrat  $\text{InAs}$  ; en rouge à gauche: les plans  $(100)$  du substrat et les plans  $(10\bar{1}0)$  du film et en bleu à droite : les plans  $(0\bar{1}1)$  du substrat et les plans  $(0001)$  du film*

Pour mémoire, dans la phase  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$ , le plan  $(0001)$  est parallèle au plan  $(111)$  du substrat, et cela correspond à la texture de **type B**[7](voir Figure 96). Cette différence de type de texture entre les deux systèmes peut être due à la différence de paramètres de maille des substrats ( $a_{\text{GaAs}} \neq a_{\text{InAs}}$ ).

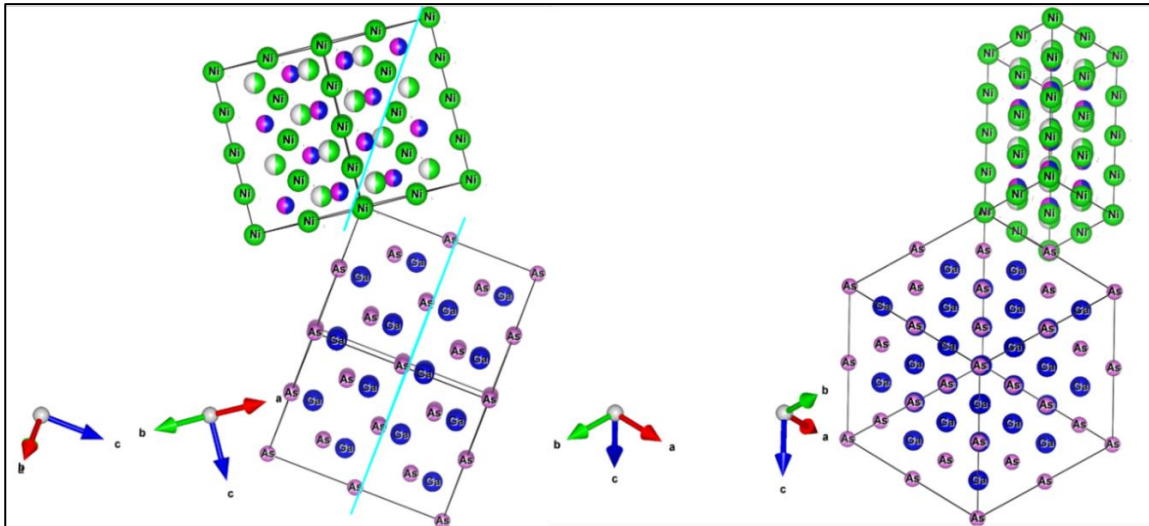


Figure 96 : Illustration de la texture de la phase  $Ni_3GaAs$  avec le substrat  $GaAs$  ; les en bleu sont plans  $\{001\}$  substrat et plans  $\{1\bar{1}01\}$  film

### Résumé :

La réaction entre un film de  $Ni$  et le substrat  $InAs$  après dépôt donne la formation d'une phase hexagonale en épitaxie que semble être formée à l'interface  $Ni/InAs$  au cours du dépôt. Au cours de recuits de 50 à 400°C, nous avons observé une formation séquentielle de trois phases. Nous avons identifié la première phase formée à l'aide de la DRX comme étant une phase hexagonale de type  $NiAs$  de paramètres de maille  $a=4,0 \text{ \AA}$  et  $c=5,0 \text{ \AA}$  et de composition chimique  $Ni_3InAs$ . La composition chimique a été déduite des mesures de volume des phases et par analogie avec le système  $Ni/GaAs$ . Cette phase croit en épitaxie avec le substrat  $InAs$  selon la relation d'épitaxie :  $(100) InAs // (10\bar{1}0) Ni_3InAs$  Et  $[0\bar{1}1] InAs // [0001] Ni_3InAs$ .

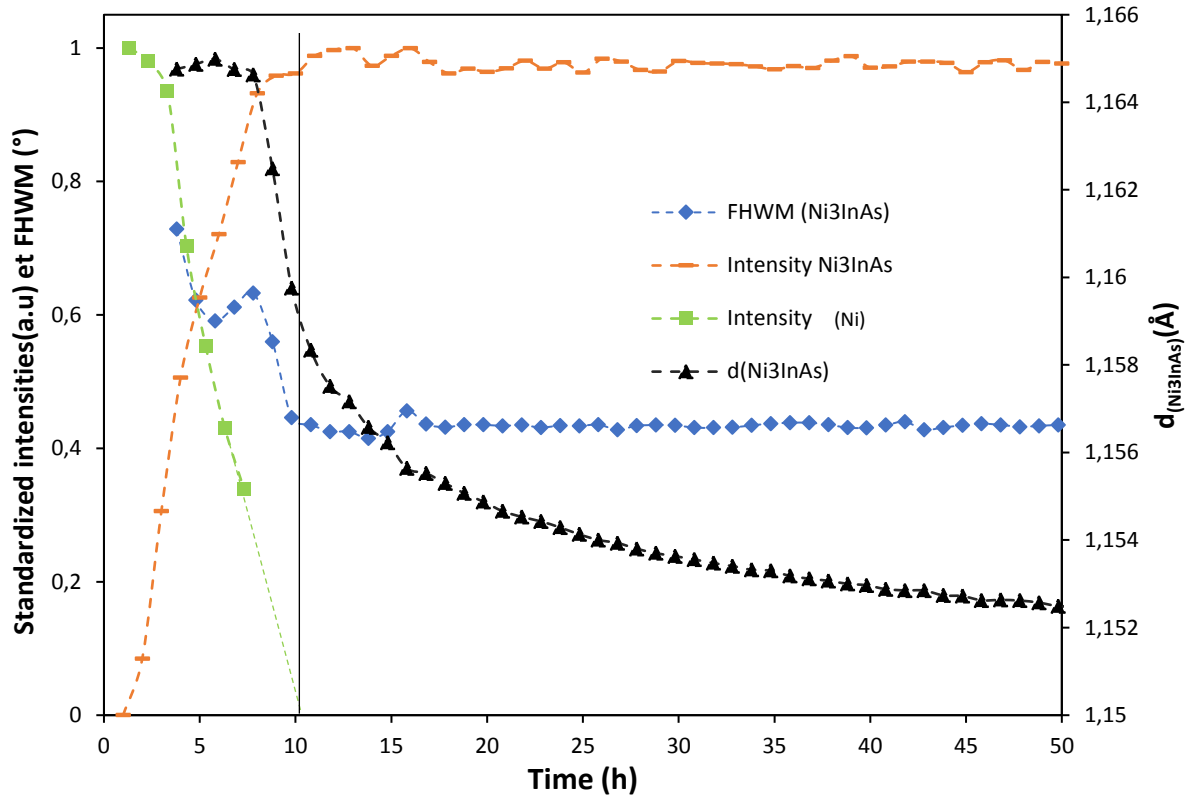
De plus, une phase II apparaît en consommant la phase I mais elle reste à caractériser d'un point de vue structural et chimique. Tandis qu'à partir de 350°C, une couche se forme en consommant la phase II mais apparaît comme un mélange de deux phases de structures hexagonale et cubique. Ainsi, lors d'un recuit de 50 à 400 °C, l'évolution du système  $Ni/InAs$  est plus complexe que le système  $Ni/GaAs$ .

### III.2.3 La cinétique de formation de la première phase :

A partir des données de DRX in-situ de recuit isotherme, nous avons pu suivre l'évolution de la phase  $Ni_3InAs$ . Le suivi de l'évolution de cette phase intermétallique au cours du recuit isotherme à 175 °C est représenté sur la Figure 97 en traçant l'évolution de l'intensité normalisée des pics du  $Ni$  (111) et de la phase (le pic le plus intense à 82,7°), sa largeur à mi-hauteur et la distance inter-réticulaire de cette dernière.



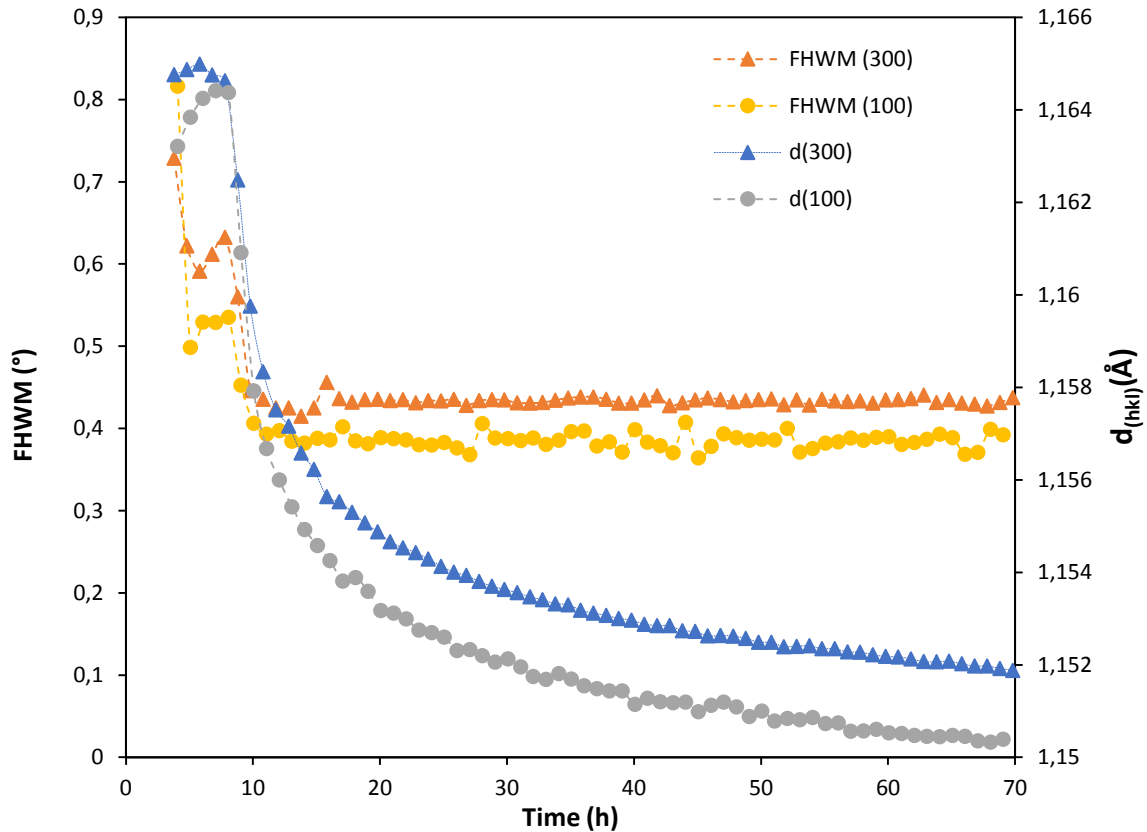
D'après cette figure nous remarquons que la phase apparait après trois heures de recuit, et qu'elle croit rapidement en consommant le Ni. La croissance complète de cette dernière est indiquée par la diminution rapide de la largeur à mi-hauteur et puis ce dernier et l'intensité du pic de la phase se stabilisent après la consommation totale du Ni.



**Figure 97 : Représentation des intensités normalisées des pics de DRX de la 1<sup>ère</sup> phase et du Ni et de la distance inter-réticulaire de la 1<sup>ère</sup> phase en fonction du temps au cours d'un recuit isotherme à 175°C**

Sur cette figure, nous observons que la distance inter-réticulaire diminue au cours du recuit selon deux régimes rapide et lent : le régime rapide a lieu pendant la consommation du Ni et le deuxième après sa consommation. Comme nous l'avons évoqué dans le cas des recuits par rampe pour le système Ni/GaAs, le premier régime est probablement lié à la croissance de cette phase et il correspond à l'homogénéisation de la concentration du Ni dans la couche Ni<sub>3</sub>InAs (et cela explique l'augmentation rapide de l'intensité de la phase).

Le deuxième régime pourrait correspondre à la diffusion de As et/ou de In, dans la phase Ni<sub>3</sub>InAs, plus lente que celle du Ni, une fois tout le Ni consommé. Nous observons aussi que l'intensité de la phase Ni<sub>3</sub>InAs suit une tendance parabolique en fonction du temps de recuit. Le comportement de la distance inter-réticulaire des plans (10 $\bar{1}0$ ) et (30 $\bar{3}0$ ) (sur la Figure 98) est comparable à celui des largeurs à mi-hauteur et confirme notre explication.



**Figure 98 : Représentation de la distance interreticulaire et de la largeur à mi-hauteur de la phase  $Ni_3InAs$  correspondant aux deux pics de DRX :  $(10\bar{1}0)$  et  $(30\bar{3}0)$  en fonction du temps au cours d'un recuit isotherme à  $175^\circ C$**

Pour faire une étude de la cinétique de la première phase formée, il nous faut au minimum trois températures différentes. Pour cela, nous avons réalisé deux autres recuits isothermes, à  $185^\circ C$  et  $200^\circ C$ . Pour être sûrs de ne former qu'une seule phase, à savoir la phase  $Ni_3InAs$ , nous avons choisi des températures bien inférieures à  $250^\circ C$ . Nous avons aussi effectué d'autres recuits isothermes à des températures plus basses de  $130^\circ C$  et  $150^\circ C$  pendant plus que deux jours. Mais pour ces deux températures plus basses, nous avons observé qu'aucune phase n'a germé. Ce qui signifie que de la phase  $Ni_3InAs$  a besoin d'un certain budget thermique pour germer.

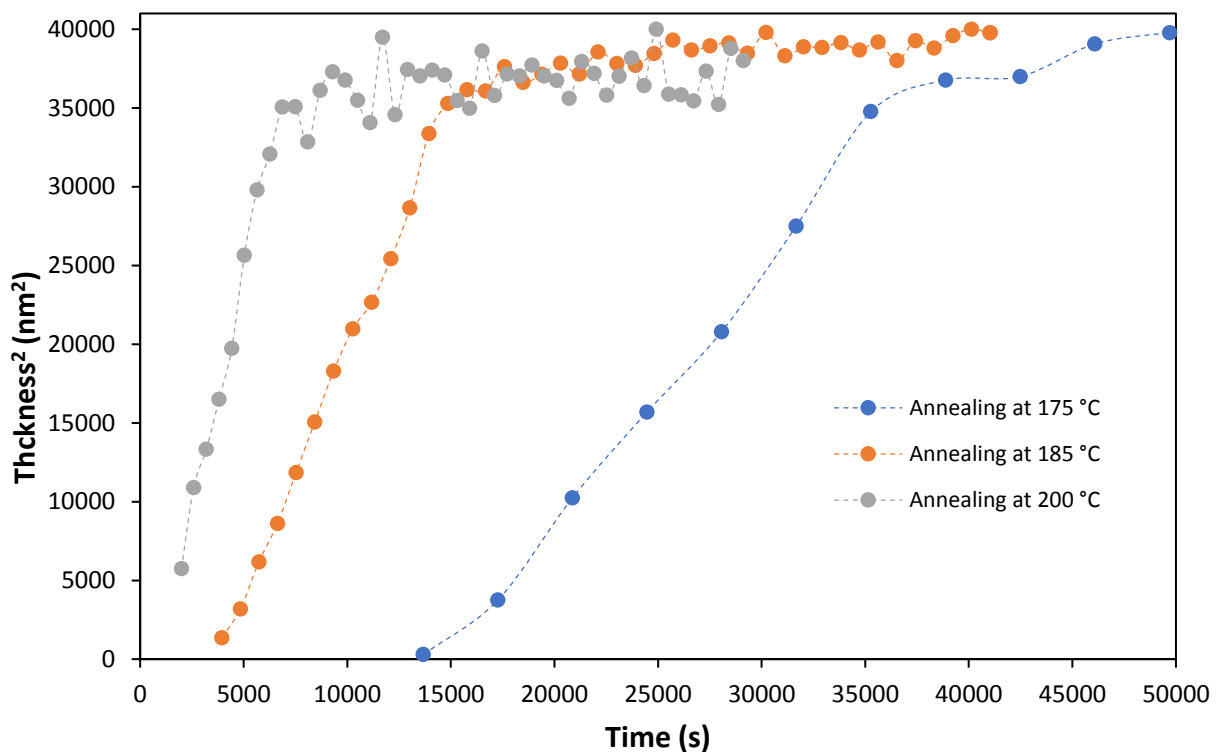
Pour les recuits isothermes à  $185^\circ C$  et  $200^\circ C$ , nous avons choisi une gamme angulaire de mesure très réduite, comprise entre  $80^\circ$  et  $90^\circ$ . Cette gamme a été choisie dans le but de suivre l'évolution du premier pic de la phase  $Ni_3InAs$  pour les plans  $(30\bar{3}0)$  (pic le plus intense) en obtenant un nombre maximum de mesures dans un temps limité.

Pour toutes les expériences isothermes, nous avons arrêté le recuit quand nous avons vu que l'intensité du pic de la phase formée était stable. Pour ces deux températures, nous observons le même comportement de  $d_{(hkl)}$  et de la FWHM du pic de la phase que pour le recuit isotherme à 175 °C.

Nous avons trouvé dans la partie §III.2.2.A. a) que l'épaisseur de la phase  $Ni_3InAs$  formée à 175°C est d'environ 200 nm, soit deux fois plus grande que la couche de Ni déposé. L'évolution de l'épaisseur de la phase en fonction de temps a été obtenue grâce à l'équation ci-dessous (déjà présentée dans le cas du système Ni/GaAs).

$$e(t) = \left( \frac{I(t)}{I_{\max}} \right) * 200 \text{ en nm}$$

Avant la stabilisation de l'intensité de la phase, pour les deux recuits, nous avons observé que l'épaisseur au carré est linéaire en fonction du temps de recuit (Figure 99) ce qui correspond à une croissance limitée par la diffusion ( $e \propto \sqrt{K_d t}$ ).



**Figure 99 :** Evolution de l'épaisseur au carré en fonction du temps de recuit pour l'échantillon de 100 nm de Ni recuit à 175°C, 185°C et 200°C

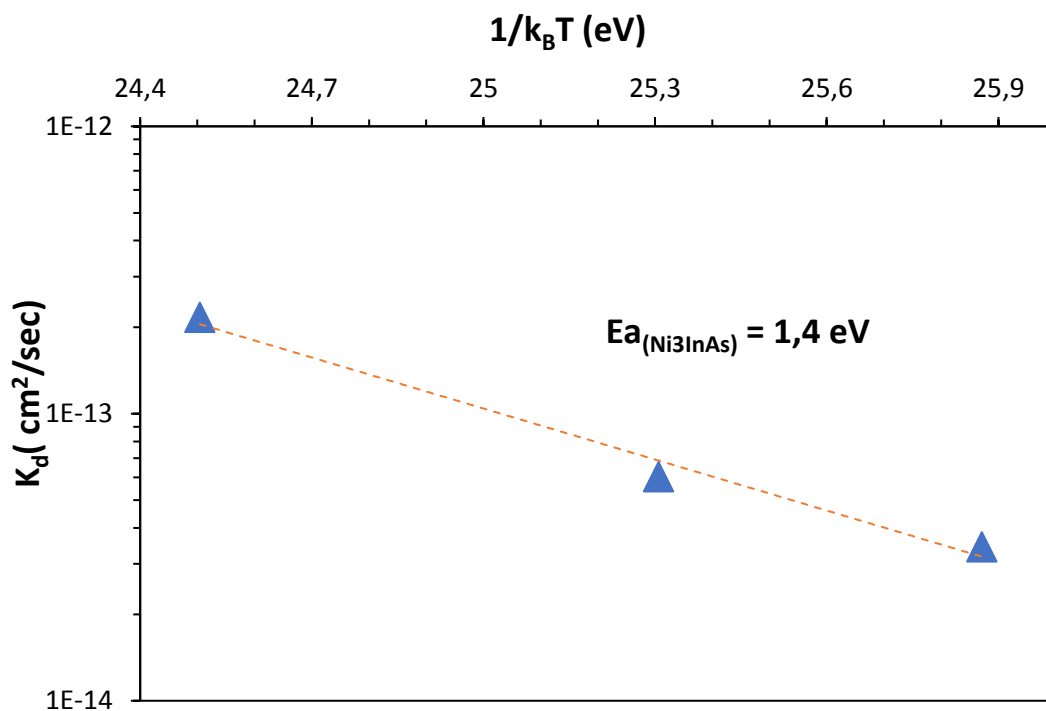
A partir des trois expériences, nous avons déduit les paramètres cinétiques pour chaque température. Ces pentes correspondent aux taux de diffusion, autrement dit aux coefficients effectifs de diffusion. Dans le

**Tableau 9**, nous récapitulons les coefficients de diffusion effectifs des trois recuits.

**Tableau 9 : Coefficients de diffusion effectifs de la phase Ni<sub>3</sub>InAs pour trois températures de recuits isothermes**

Température (°C)	$K_d \cdot 10^{-14}(\text{cm}^2/\text{s})$	$\Delta K_d \cdot 10^{-14}(\text{cm}^2/\text{s})$
175	3,4	0,5
185	6,0	0,5
200	22	2

Nous avons tracé le diagramme d'Arrhenius de ces coefficients pour déterminer l'énergie d'activation de la croissance de la phase Ni<sub>3</sub>InAs. La Figure 100 rapporte le logarithme de ces coefficients en fonction de l'inverse de la température.



**Figure 100 : Diagramme d'Arrhenius des coefficients de diffusion effectifs des trois recuits isothermes pour la phase Ni<sub>3</sub>InAs**

Nous en avons déduit l'énergie d'activation et le coefficient pré-exponentiel et les avons présentés dans le Tableau 10.

**Tableau 10 : Récapitulatif des valeurs de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel pour la formation de la phase Ni<sub>3</sub>InAs**

$E_a$ (eV)	$\Delta E_a$ (eV)	$K_0(\text{cm}^2/\text{s})$	$\Delta K_0(\text{cm}^2/\text{s})$
1,4	0,1	66	2

Nous n'avons pas étudié d'autres épaisseurs pour ce système Ni/InAs comme nous l'avons fait avec le système Ni/GaAs. Toutefois, dans la partie suivante, nous allons comparer ces données avec celles obtenues sur le système Ni/GaAs et avec celles de la littérature.

#### A. Comparaison avec la littérature :

La cinétique de formation de la phase Ni<sub>3</sub>InAs dans les films minces n'a pas été étudiée dans la littérature contrairement au cas du système Ni/GaAs. Toutefois, Chueh et al [51] ont étudié la cinétique de cette phase sous forme de nanofils. Dans leur étude, ils ont effectué trois isothermes à 220 °C, 250 °C et à 300 °C.

Ils ont trouvé que le taux de croissance du composé ternaire présente une allure linéaire en racine du temps, et que c'est donc un processus contrôlé par la diffusion. Le Tableau 11 récapitule les coefficients effectifs de diffusion de chaque recuit pour les nanofils de Ni<sub>3</sub>InAs et pour nos expériences. Nous avons déduit l'énergie d'activation des données sur les nanofils pour pouvoir les comparer avec nos résultats.

*Tableau 11 : Coefficients effectifs de diffusion déduits de chaque recuit de la phase ternaire de Chueh et al[51] et de nos expériences*

<i>Température (°C)</i>	<i>Couple de diffusion K<sub>d</sub> *10<sup>-14</sup> (cm<sup>2</sup>/s)</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>100 nm Ni/InAs K<sub>d</sub> *10<sup>-14</sup> (cm<sup>2</sup>/s)</i>
<b>220</b>	800	<b>175</b>	3,43
<b>250</b>	3350	<b>185</b>	6,01
<b>280</b>	11300	<b>200</b>	21,61
<b>E<sub>a</sub> (eV)</b>	1,04	<b>E<sub>a</sub> (eV)</b>	1,4

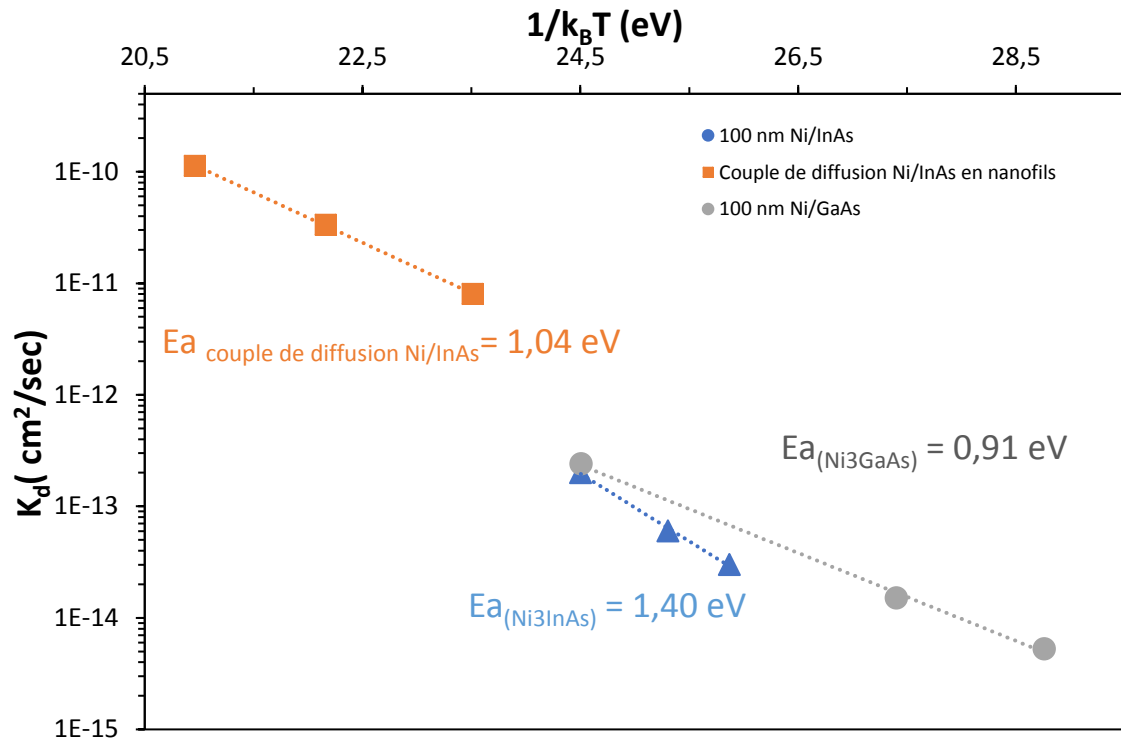


Figure 101 : Diagrammes d'Arrhenius des coefficients de diffusion effectifs des trois isothermes de la phase  $Ni_3InAs$  sous forme de couches minces (nos résultats) et de nanofils [51]

En comparant ces données, nous observons que les coefficients de diffusion effectifs extraits de nos expériences sont plus faibles que ceux obtenus sur les nanofils. Nous observons que la cinétique de croissance de  $Ni_3InAs$  sous forme de nanofils est plus rapide de deux à trois ordres de grandeur par rapport aux films minces (Figure 101). Ces nanofils sont des monocristaux de faibles diamètres [51] et il est possible que la diffusion du Ni se fasse sur la surface des nanofils le long de la phase jusqu'à l'interface de réaction pour faire croître cette phase. Alors que dans notre expérience avec un film de 100 nm Ni/InAs, la diffusion se fait dans les joints de grain de la phase ou dans les grains.

### B. Comparaison avec 100 nm Ni/GaAs :

Nous comparons maintenant les cinétiques de formation des deux premières phases obtenues sur les deux systèmes que nous avons étudiés. Le Tableau 12 récapitule les coefficients effectifs de diffusion des phases  $Ni_3InAs$  et  $Ni_3GaAs$  pour trois températures. Et la Figure 101 montre les deux tracés d'Arrhenius correspondant pour les phases  $Ni_3GaAs$  et  $Ni_3InAs$ . Nous remarquons que la cinétique de formation de la phase  $Ni_3GaAs$  est plus rapide que celle de la phase  $Ni_3InAs$ .

**Tableau 12 : Récapitulatif des paramètres cinétiques de chaque recuit pour les phases ternaires Ni<sub>3</sub>InAs et Ni<sub>3</sub>GaAs**

Température (°C)	100 nm Ni/GaAs K <sub>d</sub> *10 <sup>-14</sup> (cm <sup>2</sup> /s)	Température (°C)	100 nm Ni/InAs K <sub>d</sub> *10 <sup>-14</sup> (cm <sup>2</sup> /s)
130	0,53	175	3
150	1,51	185	6
200	24,2	200	20
E <sub>a</sub> (eV)	0,91	E <sub>a</sub> (eV)	1,4

Cette différence est sans doute liée à la texture des phases (type A pour Ni<sub>3</sub>InAs et type B pour Ni<sub>3</sub>GaAs) et dans une moindre mesure en lien avec la taille de la maille (Ni<sub>3</sub>InAs : a=4,00Å et c= 5±0,15Å et Ni<sub>3</sub>GaAs a=3,9Å et c=5,0Å) car par ailleurs, les deux structures sont identiques et le Ni est l'espèce qui diffuse. Une autre explication possible concerne la densité des joints de grains qui peut être plus grande dans la phase Ni<sub>3</sub>GaAs par rapport à la phase Ni<sub>3</sub>InAs.

**Résumé :**

*La réaction entre 100 nm de Ni et InAs permet la formation de la phase Ni<sub>3</sub>InAs texturée selon {10 $\bar{1}$ 0}. Cette phase subit comme la phase Ni<sub>3</sub>GaAs une diminution de ces distances interréticulaires après la disparition du Ni, ce qui s'explique probablement par une évolution des équilibres thermodynamiques. D'après nos mesures isothermes, nous concluons que la cinétique de formation de la phase Ni<sub>3</sub>InAs est contrôlée par la diffusion. Elle est plus lente que celle de la phase Ni<sub>3</sub>GaAs à cause de la différence de texture de ces deux phases.*

## Conclusion générale et perspectives :

Au cours de ce travail, nous nous sommes penchés sur la formation des phases par diffusion réactive d'un film de Nickel déposé sur deux types de substrats GaAs et InAs de même orientation (100). Trois différentes épaisseurs de Nickel ont été déposées pour le substrat de GaAs : 20, 100 et 500 nm, ce qui correspond à une couche mince, une moyenne et un système qui s'approche du massif (couple de diffusion). Pour le système Ni/InAs une seule épaisseur a été élaborée, celle de 100 nm de Nickel. Le but principal de cette étude était d'identifier les phases formées et de suivre leur comportement au cours de recuits pour les deux systèmes. Pour le système Ni/GaAs, il a été question en plus d'observer l'effet de l'épaisseur sur la formation de la première phase et de déduire les paramètres cinétiques pertinents. Pour cela, il était important de bien connaître l'état initial de nos échantillons, puis d'identifier la ou les phases formées.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'état initial dans le système Ni/GaAs, en caractérisant nos échantillons après dépôt par DRX, RRX, MEB et en réalisant des figures de pôle. Nous avons pu déduire qu'à ce stade, aucune réaction n'avait eu lieu. De plus, les résultats montrent que la texture du Nickel est différente entre l'épaisseur déposée la plus petite et les plus grandes épaisseurs : la couche de Nickel de structure CFC croît en épitaxie avec le substrat GaAs pour 20 nm d'épaisseur, alors que pour les plus grandes épaisseurs, le Ni n'est plus en épitaxie.

Lors des recuits effectués de 50 à 400 °C, la réaction entre un film de Nickel et le substrat de GaAs quelle que soit l'épaisseur de Nickel, conduit à la formation d'une seule phase ternaire, cette phase a été identifiée à l'aide de la RRX et du MET comme étant  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$  de structure hexagonale de type NiAs avec des paramètres de maille  $a=3,9\text{\AA}$  et  $c=5,0\text{\AA}$ . Cette phase croît en épitaxie avec le substrat GaAs selon la relation suivante :  $(111) \text{GaAs} // (0001) \text{Ni}_3\text{GaAs}$  et  $[1\bar{1}0] \text{GaAs} // [11\bar{2}0] \text{Ni}_3\text{GaAs}$ . Les pics de diffraction de cette phase se déplacent vers les grands angles après la disparition du Nickel (faibles épaisseurs) ou après le blocage de sa consommation que l'on observe pour les grandes épaisseurs (500 nm de Ni). Ce déplacement correspond à la diminution des distances interplanaires, et s'explique par un changement de composition de cette phase. Le blocage de la diffusion que nous avons observé pour le Nickel (espèce diffusant majoritairement) dans l'échantillon 500 nm a été expliqué par l'effet Kirkendall.

Nous avons observé que la phase  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$  se décompose à la fin du recuit en une phase moins riche en Ni et/ou en phases binaires.



Pour le système Ni/InAs, la réaction a probablement débuté dès le dépôt car en caractérisant l'état initial de nos échantillons après dépôt par DRX, MEB et en réalisant des figures de pôle, les résultats obtenus montrent qu'une couche homogène de 25 nm d'épaisseur est déjà formée à l'interface Ni/InAs(100). Nous avons identifié cette première phase formée à l'aide de la DRX, des figures de pôles et par le calcul des ratios volumiques comme étant une phase hexagonale de paramètres de maille  $a=4,0\text{\AA}$  et  $c=5,0\text{\AA}$  et nous avons confirmé que la composition chimique était  $\text{Ni}_3\text{InAs}$ . La réaction entre Ni et InAs au cours de recuits par rampe de 50 à 400 °C conduit à une formation séquentielle de trois phases. La première phase formée est très semblable à celle formée pour le système Ni/GaAs. Toutefois, cette phase croît en épitaxie avec une relation différente de  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$  :  $(001) \text{InAs} // (10\bar{1}0) \text{Ni}_3\text{InAs}$  et  $[0\bar{1}1] \text{InAs} // [0001] \text{Ni}_3\text{InAs}$ . Les autres phases formées ont été identifiées d'un point de vue structural : il s'agit d'une phase de structure hexagonale avec des paramètres  $a$  et  $c$  différents de la première phase et d'une phase cubique.

Nous avons ensuite présenté une partie sur la cinétique de la première phase formée dans les deux systèmes Ni/GaAs et Ni/InAs. Pour le système Ni/GaAs, nous avons montré que la cinétique de croissance de cette phase est contrôlée par deux régimes (régime linéaire et parabolique) : aux premiers stades le régime est linéaire (contrôlé par la réaction) puis quand l'épaisseur augmente, nous avons observé un régime parabolique (contrôlé par la diffusion). Tandis que pour le deuxième système Ni/InAs, pour la seule épaisseur étudiée, nous avons pu conclure que la cinétique de croissance de cette phase est contrôlée par la diffusion. En étudiant les deux systèmes, nous avons montré que la cinétique de la première phase formée est plus lente pour  $\text{Ni}_3\text{InAs}$  que pour  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$  ce qui est probablement en lien avec les différences de texture de ces phases par rapport à leur substrat.

Par ce travail de thèse, nous avons contribué à l'obtention de données sur les réactions entre un film de Ni et les deux systèmes Ni/GaAs et Ni/InAs pour des recuits jusqu'à 400°C. Par la comparaison de ces deux systèmes, nous avons montré l'importance de l'état initial dans les réactions de formation en films minces.

Afin de compléter ce présent travail, plusieurs perspectives peuvent être envisagées pour les deux systèmes Ni/GaAs et Ni/InAs.

Pour le système Ni/GaAs, une caractérisation en sonde atomique tomographique (SAT) serait intéressante afin d'identifier les phases formées après la décomposition de la phase  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$ , dans le cas des trois épaisseurs. De plus, il sera important d'étudier les paramètres cinétiques dans le but de déduire l'épaisseur de transition d'un régime linéaire à un régime parabolique, visant à optimiser la modélisation du processus industriel.

Une étude approfondie du système Ni/InAs nécessite aussi une caractérisation chimique en SAT ainsi qu'une analyse structurale par MET afin d'identifier les phases formées à plus haute température. De plus, l'élaboration d'autres échantillons avec différentes épaisseurs permettra la détermination de l'effet de l'épaisseur sur la séquence de formation des phases. Cette étude sera déterminante pour la connaissance des paramètres cinétiques comme cela a été déjà montré pour le système Ni/GaAs. Enfin, le but serait de compléter l'étude présente par les mesures électriques des deux systèmes (résistivité, travail de sortie, type contact etc).

## Bibliographies:

- [1] B.P. Rand and al, *Photovolt Res. Appl.* 15 (2007) 659–676.
- [2] C. Fenouillet-beranger and al, *Solid State Electron.* 53 (2009) 730–734.
- [3] P. Srinivasan and al, *Graphene, Ge/III-V, and Emerging Materials for Post-CMOS Applications 2*, ECS Transa, 2010.
- [4] S. Oktyabrsky, Y. Peide, *Fundamentals of III-V Semiconductor MOSFETs*, Springer, 2010.
- [5] S. Oda, D.K. Ferry, *Nanoscale Silicon Devices*, CRC Press, 2017.
- [6] D.B. Shiban Tiku, *III-V Integrated Circuit Fabrication Technology*, CRC Press, 2016.
- [7] S. Zhiou, "Réaction à l' état solide d' un Film nince de Ni (Co) avec InGaAs : Analyses Microstructurales", Université de Grenoble, 2016.
- [8] T. Kendelewicz, *Synth. Solid Catal.* 32 (1985) 13–31.
- [9] S. Adachi, *Physical Proprieties of III-V Semicondors Componds*, Jonh WILEY, 1992.
- [10] S. Adachi, *Propreties of Group IV, III-V and II-VI Semi-Conductors*, John Wiley, 2005.
- [11] B.G. Yacobi, *Semi-Conductor Materials An Introduction to Basic Principles*, KLUWER ACA, 2003.
- [12] C.A. Barratt, *Trans. E C S Soc. Electrochem.* 19 (2009) 79–84.
- [13] *Roadmap : Uk Iii-V Community Engagement With Industry*, 2012.
- [14] I. Akasaki, *Ann. Phys.* 527 (2015) 311–326.
- [15] S. Essig and al, *Nat. Energy* 2 (2017) 17144.
- [16] R. Chau and al, *Nat. Mater.* 6 (2007) 810–812.
- [17] D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, *J. Appl. Phys.* 25 (1954) 676–677.
- [18] R. Nicolas, *Les Cellules Photovoltaïques En Silicium : Théorie et Fabrication*, Sciences, , 2016.
- [19] S. Oktyabrsky, D.Y. Peide, *Fundamentals of III-V Semiconductor MOSFETs*, Springer, 2010.
- [20] J.A. del Alamo, *Nature* 479 (2011) 317–323.
- [21] A. Sedra, K. Smith, *Circuits Microélectroniques*, Deboeck, S, 2011.

- [22] B.G.E. Moore, *Electron. Lett.* 38 (1965).
- [23] Jacques Perrin "Etude du dopage et de la formation des contacts pour les technologies Germanium", 2016.
- [24] J. BENARD, A. MICHEL, J. PHILIBERT, J. TALBOT, *Métallurgie Générale*, MASSON, 1969.
- [25] J. PHILIBERT, *Diffusion et Transport de Matière Dans Les Solides*, Éd. de Phy, 1985.
- [26] J. Fisher and I. Giaever, *J. Appl. Phys.* 32, 172 (1961).
- [27] L. Harrison, *Trans. Faraday Soc* 57 (1961) 11161.
- [28] L.S. DARKEN and R. W Gurry, *the physical chemistry of metals*, McGraw Hil, 1953.
- [29] D.C. Daniel, R. Neuville and Laurent Cormier, "Du Verre Au Cristal: Nucléation, Croissance et Démixtion, de La Recherche Aux Applications", 2013.
- [30] U. Evans, *Trans. Electrochem. Soc.* 46 (1924) 1247.
- [31] B.E. Deal, A.S. Grove, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 3770–3778.
- [32] S.H. Kim and al, (2010) 596–599.
- [33] P. Gong, Polytech. Inst of Brooklyn. Iccdd Grant-in-Aid 1981.
- [34] N.B. Stand., (U.S) Monogr 25 35 (1980).
- [35] G.B. Stringfellow, *Cryst. Growth (Netherlands)* 27 (1974) 21–34.
- [36] I.H. Scobey, *J Appl Cryst* (1973) 425–428.
- [37] M. Ogawa, *Thin Solid Films* 70 (1980) 181–189.
- [38] T.S. and V.G. Keramidas, *Am. Inst. Phys.* 48 (1985) 6–9.
- [39] A. Lahav, M. Eizenberg, Y. Komem, *J. Appl. Phys.* 60 (1986) 991.
- [40] S.H. Chen and al, *Appl. Phys. Lett.* 803 (1986) 10–13.
- [41] A. Guivarc'h and al, *J. Appl. Phys.* 66 (1989) 2129.
- [42] X.-Y. Zheng and al, *Mater. Sci. Eng. B* 5 (1989) 63–72.
- [43] R. Guérin, A. Guivarc'h, *J. Appl. Phys.* 66 (1989) 2122–2128.
- [44] D.B. Ingerly, D. Swenson, C.-H. Jan, Y. a. Chang, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 543–550.
- [45] J. C. Lin, X.Y. Zheng, K. Hsieh, Y.A. Chang, *Mater. Res. Soc.* 102 (1988) 233–236.

- [46] D.B. Ingerly, *J. Appl. Phys* 493 (1997) 496–497.
- [47] R.G. and A. Guivarc’h, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 543–550.
- [48] A. Kjekshus, W.B. Pearson, *Prog. Solid State Chem.* 1 (1964) 83–174.
- [49] A. Lahav and M.Eizenberg, *J. Electron. Mater.* 17 (1984) 433–441.
- [50] A. Lahav, M. Eizenberg and Y. Komen, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 37 (1985) 641.
- [51] Y.-L. Chueh and al, *Nano Lett.* 8 (2008) 4528–4533.
- [52] C. Liu and al, *Am. Chem. Soc.* 5 (2011) 6637–6642.
- [53] S.-Y. Chen and al, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 2654–9.
- [54] J. Klingbeil, R. Schmid-Fetzer, *Calphad* 18 (1994) 429–440.
- [55] G.A. Vinokurova and al, *Nauk SSSR*, 211 (1973) 620–623.
- [56] L. Kaufman and al, *CALPHAD* 5 (1981) 185–215.
- [57] J.M. Skeaff, P.R. Mainwaring, Speelman, *Can. Met. Quart.* 24 (1985) 349.
- [58] D.Y.A.C. Swenson, *Mater. Sci. Eng. B39* (1996) 132–140.
- [59] R. Oxland and al, *IEEE Electron Device Lett.* 33 (2012) 501–503.
- [60] G. Schusteritsch, S.P. Hepplestone and C.J. Pickard, *Phys. Rev. B* 92 (2015).
- [61] X. Zhang and al, *Electrochem. Solid-State Lett.* 14 (2011) H212–H214.
- [62] X. Zhang and al, *Electrochem. Solid-State Lett.* 14 (2011) H60.
- [63] Ivana, Y.L. Foo, X. Zhang, Q. Zhou, J. Pan, 012202 (2013).
- [64] P. Shekhter and al, *Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.* 31 (2013) 031205.
- [65] R. Chen, S.A. Dayeh, 15, (2015) 3770-3779.
- [66] C. Perrin and al, *Appl. Phys. Lett.* 109 (2016) 1–4.
- [67] S. Zhiou and al, 2016 IEEE Int. Interconnect Technol. Conf. / Adv. Met. Conf. IITC/AMC 2016 (2016) 136–138.
- [68] E. Jean-Pierre, *Analyse Structurale et Chimique Des Matériaux*, 1989.
- [69] J. Rousseau, A. Gibaud, *Cristallographie Géométrique et Radiocristallographie*, DUNOD 3eme, 2006.

- [70] A.G. Jean-Luc Martin, *Caractérisation Expérimentale Des Matériaux II*, Press Poly, 1998.
- [71] J. Protas, *Diffusion Des Rayonnements*, 1999.
- [72] J.P. Toinin, "Étude Du Dopage et de La Formation Des Contacts Pour Les Technologies Germanium", Aix Marseille Université, 2016.
- [73] Joint committee on powder diffraction standard, *Analytical Chemistry*, vol. 42 (1970).
- [74] M.C. Benoudia, "Interdiffusion et déformations dans des multicouches Cu / Ni et Mo / V : diffraction des rayons X et simulation de la cinétique", Université PAUL CEZANNE Aix-Marseille III, 2009.
- [75] L. Margulies, G. Winther, H.F. Poulsen, *Science* (80). 291 (2001) 2392–2394.
- [76] F.J. and M.H. Humphreys, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, London: Pe, 2004.
- [77] C. Detavernier and al, *Nature* 426 (2003) 641–645.
- [78] S. Gaudet, "L'impact de La Texture Sur La Réaction En Phase Solide Du Ni Avec Le Si", Université de Montréal, 2011.
- [79] Charles Sanborn Barrett, T. B. Massalski, *Structure of Metals: Crystallographic Methods, Principles and Data*, McGraw Hill, 1980.
- [80] Cullity B. D, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Massachusetts, 1978.
- [81] G. Bruhat, *Cours D'optique*.
- [82] H. Kiessig, *Ann. Phys.* 10 (1931) 769.
- [83] L. Matthieu, "Impact des chimies de nettoyage et des traitements plasma sur les matériaux diélectriques à basse permittivité", Université Montpellier 2, 2014.
- [84] D.E. Newbury, *Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, , 1986.
- [85] T. Swanson, *Natl. Bur. Stand.* 539 I (1953).
- [86] J. Fouet, "Contribution à l'étude de films ultra-minces de Siliciures ( Pd , Ni ) : texture et propriétés mécaniques", Aix Marseille Université, 2012.
- [87] K. Hoummada, "Etude de la redistribution des dopants et des éléments D ' Alliages Lors de La Formation des Siliciures", Université Paul CEZANNE Aix-Marseille III, 2007.
- [88] F. NEMOUCHI, "Réactivité de Films Nanométriques de Nickel Sur Substrats Silicium-Germanium", Université Paul CEZANNE Aix-Marseille III, 2005.
- [89] M. Ohtake, M. Futamoto, N. Inaba, *Eur. Phys. J. B* 86 (2013) 1–7.

- [90] C.H. Jan and al, *Acta Metall. Mater.* 39 (1991) 303–315.
- [91] X.-Y. Zheng and al, *Mater. Sci. Eng B5* (1989).
- [92] P. Gong, Polytech. Inst. Brooklyn, NY, USA (1981).
- [93] S. Rabhi and al, *Scr. Mater.* 141 (2017) 28–31.
- [94] A.Guivarc’h, *J. Cryst. Growth* 95 (1989) 1–4.
- [95] H.P.Klug und. et L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures*, 2nd Wiley , (New-York), 1974.
- [96] R.Jenkins, R. Snyder, *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*, Wiley-Inte, New York, 1996.
- [97] M.I. Richard and al, *Phys. Rev. Lett.* 115 (2015) 1–5.
- [98] L.Klinger, E. Rabkin, *Acta Materials*, 63 (1999).
- [99] K.M. Yu and al, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 189–191.
- [100] S. Kaiman, *Goel. Soc. Am* 85 (1962).
- [101] A.D. Smxgelskas and E.O. Kjxkendall, *Am. Inst. OP Min. Metall. Eng.* 2071 (1947) 1–5.
- [102] F. Seitz, *Acta Metall.* 1 (1953) 355–369.
- [103] J. Philibert, *Appl. Surf. Sci.* 53 (1991) 74–81.
- [104] C. Canali and al, *J. Appl. Phys.* 50 (1979) 255–258.
- [105] A. Portavoce, K. Hoummada, F. Dahlem, *Surf. Sci.* 624 (2014) 135–144.
- [106] Fiche JCPDS 00-008-0387.





## **Annexe des ratios volumiques :**

La réaction à l'état solide entre un métal et un substrat semi-conducteur pour lequel on va former un contact métal/semi-conducteur se fait par la diffusion réactive. Cette réaction décrit l'évolution des concentrations des atomes d'un ou plusieurs matériaux par deux processus : la diffusion des atomes vers le substrat (si on suppose que le métal est la seule espèce qui diffuse) et la réaction chimique locale, dans lequel les différents atomes des deux matériaux réagissent entre eux pour former une ou plusieurs phases intermédiaires.

De ce fait, la connaissance des structures du métal, intermétallique formé et du substrat, permet d'estimer les rapports des ratios volumiques «  $V_{\text{intermétallique}} / V_{\text{métal}}$  » et «  $V_{\text{intermétallique}} / V_{\text{substrat}}$  ». Où  $V_{\text{intermétallique}}$  est le volume de l'intermétallique formé,  $V_{\text{métal}}$  et  $V_{\text{substrat}}$  le volume atomique du métal et substrat qui sont réagi pour former la phase intermétallique. Avec les mesures des épaisseurs du film métallique déposé et la phase intermétallique formée, ces rapports nous permettent de savoir quelle phase se forme lors de la réaction à l'état solide entre les deux substances.

Dans cette thèse, nous avons étudié la réaction à l'état solide entre un film mince du Ni et substrat semi-conductrice GaAs et InAs. En effet, pour le système Ni/GaAs les phases étudiées sont la  $\text{Ni}_2\text{GaAs}$  et  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$ , et pour le deuxième système sont  $\text{Ni}_2\text{InAs}$   $\text{Ni}_3\text{InAs}$ . Toutes ces phases ont une structure hexagonale, les deux substrats ont une structure cubique.

La relation a utilisé pour calculer le volume de la maille hexagonale est :

$$V_{\text{maille}} = (a^2 \cdot c \cdot \cos(30) \cdot 10^{-10})^3 \text{ m}^3$$

Nous avons récapitulé tous les paramètres que nous avons besoin pour calculer les rapports des ratios volumiques de chaque système dans les tableaux I et III. Et les tableaux II et VI récapitulent les rapports des ratios volumiques pour chaque phase avec les épaisseurs du Ni et du substrat consommés et des phases formées.

**Pour les phases Ni<sub>3</sub>GaAs et Ni<sub>2</sub>GaAs :**

**Tableau I :**

Composé	Structure	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V/maillage*10 <sup>-29</sup> (m <sup>3</sup> )	Nombre d'atomes/maillage	V/atome *10 <sup>-29</sup> (m <sup>3</sup> )	Nombre d'atomes/maillage phase	V'/atome * Nombre d'atomes *10 <sup>-29</sup> (m <sup>3</sup> )
Ni <sub>3</sub> GaAs[91]	Hexagonale	P6 <sub>3</sub> /mmc	3,87	3,87	5,04	6,55	5	/	/	/
Ni <sub>2</sub> GaAs[39]	Hexagonale	P6 <sub>3</sub> /mmc	3,83	3,83	5,04	6,40	4	/	/	/
Ni[85]	Cubique	Fm-3m	3,54	/	/	4,42	4	1,10	3	3,31
									2	2,20
GaAs[92]	Cubique	Zinc-Blende	5,65	/	/	18	8	2,25	2	4,5

**Tableau II :**

<i>Valeurs théoriques</i>		<i>Valeurs expérimentales</i>	<i>Valeurs théoriques</i>			
$V_{Ni_3GaAs}/V_{Ni}$	<b>1,98≈2</b>	<i>Epaisseur de Ni déposée (nm)</i>	<i>Epaisseur de Ni<sub>3</sub>GaAs formée (nm)</i>	<i>Epaisseur de GaAs consommée/ Ni<sub>3</sub>GaAs (nm)</i>	<i>Epaisseur de Ni<sub>2</sub>GaAs formée (nm)</i>	<i>Epaisseur de GaAs consommée/ Ni<sub>2</sub>GaAs (nm)</i>
$V_{Ni_3GaAs}/V_{GaAs}$	<b>1,45</b>					
		21	42*	61	63	89
$V_{Ni_2GaAs}/V_{Ni}$	<b>2,89≈3</b>	109	218	316	327	464
$V_{Ni_2GaAs}/V_{GaAs}$	<b>1,42</b>	512	1024	1485	1536	2181

\* Cette valeur a été confirmée par la RRX, où nous avons trouvé l'épaisseur de la phase Ni<sub>x</sub>GaAs après recuit à 400 °C égale à 43 nm.

## Pour les phases Ni<sub>3</sub>InAs et Ni<sub>2</sub>InAs

**Tableau III** : en supposant que les paramètres de maille a et c des phases Ni<sub>3</sub>InAs et Ni<sub>2</sub>InAs sont les mêmes

\* D'après nos mesures

\*\* Notre hypothèse

Composé	Structure	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V <sub>maille</sub> *10 <sup>-29</sup> (m <sup>3</sup> )	Nombre d'atome/maille	V <sub>atome</sub> *10 <sup>-29</sup> (m <sup>3</sup> )	Nombre d'atome/maille <sub>phase</sub>	V <sub>atome</sub> * Nombre d'atome *10 <sup>-29</sup> (m <sup>3</sup> )
Ni <sub>3</sub> InAs*	Hexagonale	P6 <sub>3</sub> /mmc	4,0	4,0	5,0	6,92	5	/	/	/
Ni <sub>2</sub> InAs**	Hexagonale	P6 <sub>3</sub> /mmc	4,0	4,0	5,0	6,92	4	/	/	/
Ni[85]	Cubique	Fm-3m	3,54	/	/	4,42	4	1,10	3	3,31
									2	2,20
InAs[106]	Cubique	Zinc-Blende	6,06	/	/	22,25	8	2,78	2	5,56

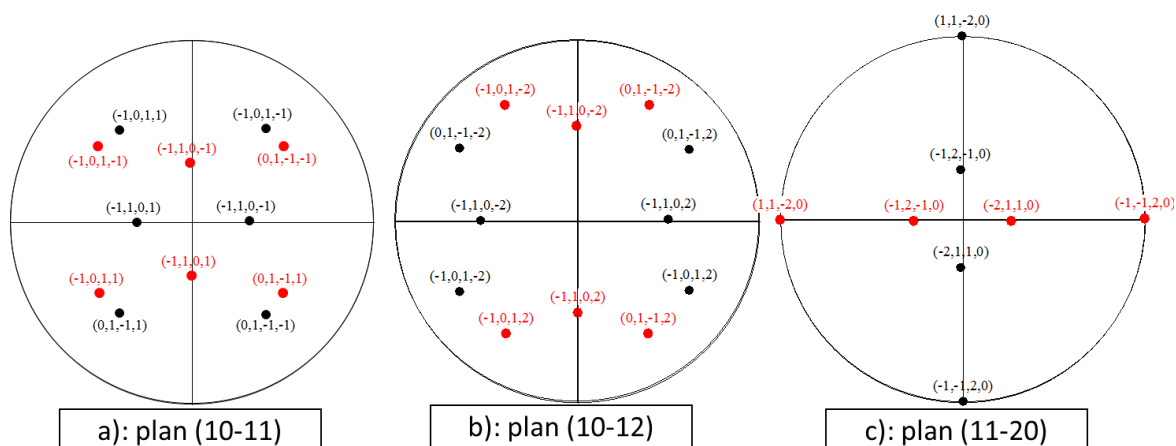
**Tableau IV**

<i>Valeurs théoriques</i>		<i>Valeurs expérimentales</i>	<i>Valeurs théoriques</i>			
$V_{Ni_3InAs}/V_{Ni}$	<b>2,10</b>	<i>Epaisseur de Ni déposée (nm)</i>	<i>Epaisseur de Ni<sub>3</sub>InAs formée (nm)</i>	<i>Epaisseur de GaAs consommée/<sub>Ni<sub>3</sub>InAs</sub> (nm)</i>	<i>Epaisseur de Ni<sub>2</sub>GaAs formée (nm)</i>	<i>Epaisseur de GaAs consommée/<sub>Ni<sub>2</sub>InAs</sub> (nm)</i>
$V_{Ni_3GaAs}/V_{GaAs}$	<b>1,25</b>					
$V_{Ni_2GaAs}/V_{Ni}$	<b>3,14</b>					
$V_{Ni_2GaAs}/V_{GaAs}$	<b>1,25</b>					
		100	210*	262	314	392

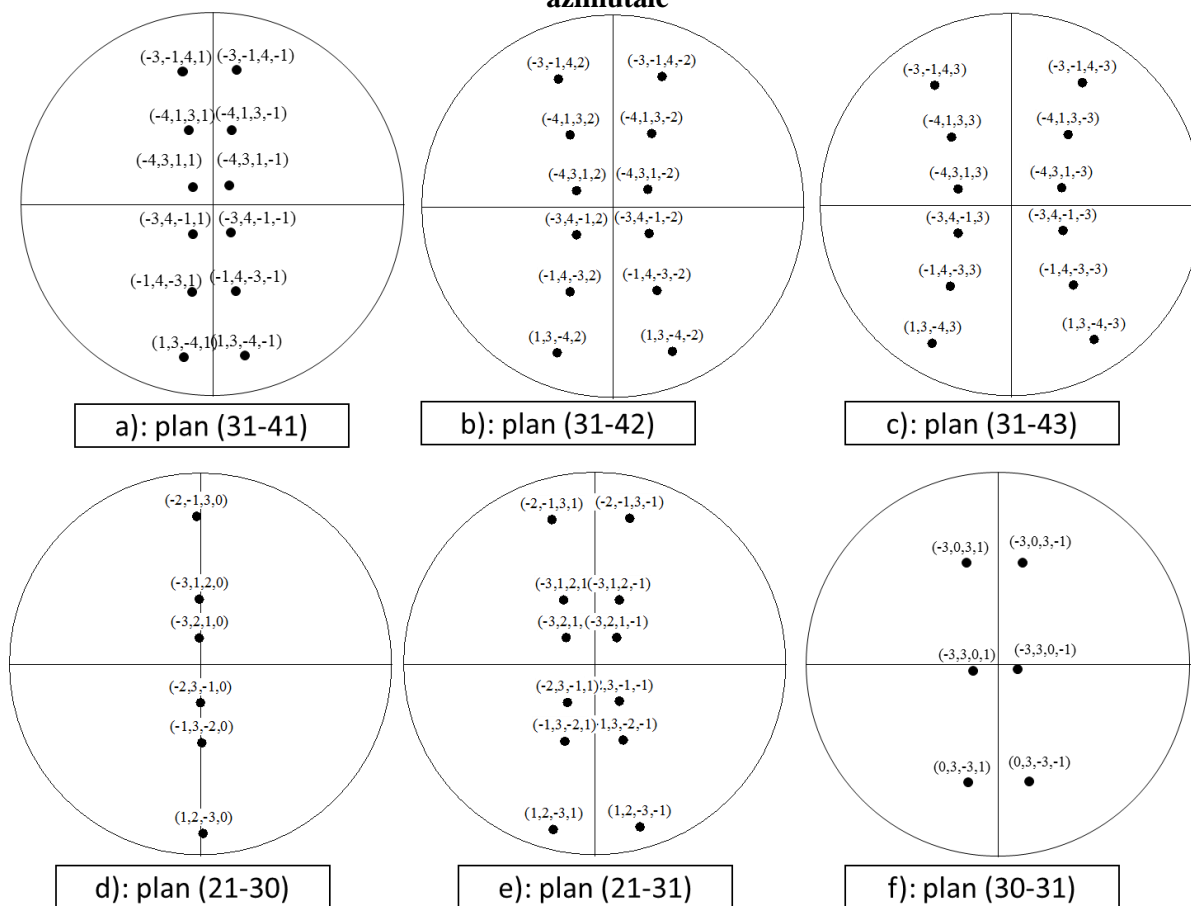
\* Valeur confirmée par une mesure d'épaisseur de la phase Ni<sub>x</sub>InAs après recuit isotherme à 175 °C d'après une image de MEB.

## Annexe des figures de pôles :

Voici les différentes projections stéréographiques pour les plans principaux mesurés d'un hexagonal avec les paramètres de réseau  $a = 4,0 \text{ \AA}$  et  $c = 5,0 \text{ \AA}$ . Les projections stéréographiques du groupe A sont illustrées à la Figure 102 et Figure 103.



**Figure 102 : Projections stéréographiques des plans a) ( $10\bar{1}1$ ), b) ( $10\bar{1}2$ ) et c) ( $11\bar{2}0$ ). Les pôles en noir appartiennent à une variante azimutale et les pôles en rouge appartiennent à l'autre variante azimutale**



**Figure 103 : Autres projections stéréographiques du groupe A : a) ( $31\bar{4}1$ ), b) ( $31\bar{4}2$ ), c) ( $31\bar{4}3$ ), d) ( $21\bar{3}0$ ), e) ( $21\bar{3}1$ ) et f) ( $30\bar{3}1$ )**









### العنوان: التفاعل في الحالة الصلبة بين النيكل واشباه النواقل III-V

**ملخص:** الهدف من هذه الأطروحة هو دراسة التفاعل في الحالة الصلبة بين طبقة من النيكل وأشباه النواقل من النوع III-V، بواسطة الانتشار التفاعلي. لكن الهدف الفعلي على المدى الطويل، فهم وتوقع الظواهر التي تلعب دوراً في الفاعل بين  $\text{Ni} / \text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ ، نظراً لما لهذا الأخير من أهمية تكنولوجية للإلكترونيات النانوية لأن  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  يمكن أن يكون بديلاً عن Si. لهذا، قمنا بدراسة التفاعل للنظامين  $\text{Ni}/\text{InAs}$  و  $\text{Ni}/\text{GaAs}$ . حيث يتم وضع النيكل على أشباه النواقل بواسطة الرش المهبطي. التفاعل بين النيكل واشباه النواقل  $\text{GaAs}$  و  $\text{InAs}$  أثناء التسخين يسمح بتشكيل المركبات  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$  و  $\text{Ni}_3\text{InAs}$  بالترتيب، هذه المركبات لها نفس البنية البلورية: هيكل سداسي. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن طبقة النيكل الرقيقة متناسقة فوق  $\text{GaAs}$ ، ولكن بالنسبة لطبقات النيكل السمكية اثبت النتائج انها غير متناسقة مع  $\text{GaAs}$ . علاوة على ذلك، اظهرت النتائج ان تناسق المركب  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$  يختلف عن المركب  $\text{Ni}_3\text{InAs}$ ، وفي درجات الحرارة المرتفعة (فوق 400 درجة مئوية)، نلاحظ في كلا النظامين وجود مركبات جديدة. هذه المركبات الناتجة عن كلا النظامين لها بنية بلورية سداسية لنظام  $\text{Ni}/\text{GaAs}$  ومكعبة لنظام  $\text{Ni} / \text{InAs}$ . لاحظنا أيضاً في هذا العمل أن حركيات التكوين للمركب  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$  اسرع من حركيات التكوين للمركب  $\text{Ni}_3\text{InAs}$ .

**الكلمات الرئيسية:**  $\text{Ni}/\text{GaAs}$ ،  $\text{Ni}/\text{InAs}$ ، التناسق،  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$ ،  $\text{Ni}_3\text{InAs}$ ، الانتشار التفاعلي، حركيات التكوين، المعاينة الداخلية للبنية.

#### **Titre : Réaction à l'Etat Solide entre Un Film de Ni et un Substrat de Type III-V**

**Résumé** L'objectif de cette thèse est d'étudier les phases formées lors de la réaction à l'état solide entre un film de Ni et un substrat semi-conducteur de type III-V, par diffusion réactive. A terme, il s'agit de comprendre et prédire les phénomènes mis en jeu dans le contact  $\text{Ni}/\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ . En effet, ce dernier présente un intérêt technologique pour la nanoélectronique car  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  peut se substituer avantageusement au Si. Pour cela, nous avons étudié la nature et la séquence des phases formées pour les deux systèmes  $\text{Ni}/\text{GaAs}$  et  $\text{Ni}/\text{InAs}$  où Ni est déposé par pulvérisation cathodique. Les phases  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$  et  $\text{Ni}_3\text{InAs}$  sont les premières phases formées, elles sont en épitaxie avec le substrat et ont la même structure hexagonale. Les résultats obtenus montrent que la couche de Ni est en épitaxie avec le substrat GaAs pour de faibles épaisseurs déposées ce qui diffère des plus grandes épaisseurs. Par ailleurs la texture de la phase de  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$  est différente de la phase  $\text{Ni}_3\text{InAs}$ . A haute température (au-delà de 400°C), nous observons pour les deux systèmes la présence des nouvelles phases. Celles-ci sont de structures hexagonale et cubique pour le système  $\text{Ni}/\text{InAs}$ . Nous avons pu aussi observer dans ce travail la cinétique de formation de ces phases  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$  et  $\text{Ni}_3\text{InAs}$  en film mince et conclure que la cinétique de formation de la phase  $\text{Ni}_3\text{InAs}$  est plus lente que celle de la phase  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$ .

**Mots-clés :**  $\text{Ni}/\text{GaAs}$ ,  $\text{Ni}/\text{InAs}$ , épitaxie,  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$ ,  $\text{Ni}_3\text{InAs}$ , diffusion réactive, cinétique de formation, caractérisation structurale in-situ.

#### **Title: Solide State reaction between Ni film and III-V substrate**

**Abstract:** The aim of this thesis is to study the phases formed during the solid-state reaction between a Ni film and an III-V type semiconductor substrate by reactive-diffusion, in order to understand and predict the phenomena involved in the  $\text{Ni} / \text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  contact. Indeed, this compound presents a technological interest for nanoelectronics because  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  can advantageously be substituted for Si. For this, we have studied the nature and the sequence of the phases formed for the two systems  $\text{Ni} / \text{GaAs}$  and  $\text{Ni} / \text{InAs}$ , where Ni is deposited by sputtering. The  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$  and  $\text{Ni}_3\text{InAs}$  phases are the first phases formed; they are in epitaxy with the substrate and have the same hexagonal structure. The results obtained show that the Ni layer is epitaxial with the GaAs substrate for low-deposited thicknesses, which differs from the greater thicknesses. Moreover, the texture of the  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$  phase is different from the  $\text{Ni}_3\text{InAs}$  phase. At high temperatures (above 400 ° C), we observe for both systems the presence of new phases. These are hexagonal and cubic structures for the  $\text{Ni} / \text{InAs}$  system. We have also observed in this work the formation kinetics of these phases  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$  and  $\text{Ni}_3\text{InAs}$  in thin film. Moreover, we conclude that the formation kinetics of the  $\text{Ni}_3\text{InAs}$  phase is slower than that of the  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$  phase.

**Keywords:**  $\text{Ni}/\text{GaAs}$ ,  $\text{Ni}/\text{InAs}$ , epitaxy,  $\text{Ni}_3\text{GaAs}$ ,  $\text{Ni}_3\text{InAs}$ , reactive-diffusion, formation kinetics, in-situ structural characterization.