PolyPublie
Polytechnique Montréal

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
UNIVERSITÉ D'INGÉNIERIE

Titre: Title:	Analyse de la formation des phases du système cuivre-germanium par diffraction des rayons X sur des échantillons d'épaisseur nanoscopique
Auteur: Author:	Alexandre Aubin
Date:	2013
Type:	Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis
Référence: Citation:	Aubin, A. (2013). Analyse de la formation des phases du système cuivre-germanium par diffraction des rayons X sur des échantillons d'épaisseur nanoscopique [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/1308/

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: PolyPublie URL:	https://publications.polymtl.ca/1308/
Directeurs de recherche: Advisors:	Patrick Desjardins, & Christian Lavoie
Programme: Program:	Génie physique

Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal

https://publications.polymtl.ca

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ANALYSE DE LA FORMATION DES PHASES DU SYSTÈME CUIVRE-GERMANIUM PAR DIFFRACTION DES RAYONS X SUR DES ÉCHANTILLONS D'ÉPAISSEUR NANOSCOPIQUE

ALEXANDRE AUBIN

DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES

(GÉNIE PHYSIQUE)

DÉCEMBRE 2013

© Alexandre Aubin, 2013.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

ANALYSE DE LA FORMATION DES PHASES DU SYSTÈME CUIVRE-GERMANIUM PAR DIFFRACTION DES RAYONS X SUR DES ÉCHANTILLONS D'ÉPAISSEUR NANOSCOPIQUE

présenté par : AUBIN Alexandre

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. MÉNARD David, Ph. D., président

M. DESJARDINS Patrick, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. LAVOIE Christian, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. MASUT Remo A., Ph. D., membre

DÉDICACE

À mes parents, pour leur soutien de tous les instants.

REMERCIEMENTS

Dans le cadre de ce projet de maîtrise ainsi que tout au long du processus de rédaction du mémoire s'y rattachant, j'ai eu recours à des personnes-ressources qui m'ont permis d'aller de l'avant lorsque mes interrogations m'empêchaient de progresser.

Merci à Patrick Desjardins tout d'abord pour m'avoir accepté dans son groupe de recherche et de m'avoir fourni un sujet me tenant autant à cœur, ainsi que pour les conversations qui m'ont aidé à maintes reprises.

Merci à Christian Lavoie de s'être investi dans ma formation, pour son immense générosité et son talent pour la cuisson des steaks. J'ai beaucoup appris au cours de mes séjours à Brookhaven.

Merci à Jean Jordan-Sweet pour son dévouement, sa ténacité et sa générosité. Son application à veiller au bon fonctionnement des installations du laboratoire national de Brookhaven m'a plus d'une fois sortie de l'embarras.

Merci à Simon Gaudet pour ses judicieux conseils et son incroyable talent en programmation. L'acquisition et l'interprétation des résultats obtenus au cours de cette maîtrise n'auraient pu être possibles sans son énorme travail.

Merci à Josianne Lefebvre et à Annie Lévesque pour leur précieux temps investi dans mes formations en EBSD et au MET, respectivement. Vous avez su rendre ces apprentissages ludiques et amusants.

Merci à mes parents, à mes amis et à Karine de m'avoir supporté pendant ces trois années de labeur.

J'aimerais aussi remercier les membres du jury pour leur contribution à mon développement personnel et scientifique.

Finalement, merci à Jean-Michel, Paul, Patrick, Philippe, Alexandre, Antoine et Rémi, qui ont dû m'endurer au jour le jour dans les bureaux du pavillon JAB.

RÉSUMÉ

Avec la miniaturisation incessante des circuits dans le domaine de la microélectronique, pour des raisons de performance et de diminution de coûts, de nouveaux matériaux doivent être introduits dans leur fabrication pour pallier différents problèmes. La liste des défis à relever pour l'avancement de l'industrie de la microélectronique est tenue par l'ITRS (*International Technology Roadmap for Semiconductors*), qui met à jour régulièrement les pistes de solution envisagées pour chacun des domaines d'intérêt dans la fabrication de circuits intégrés, que ce soit la métallisation globale ou locale, la largeur de la grille des transistors, l'épaisseur de l'isolant de la grille et les matériaux la constituant, etc.

Un des défis majeurs pour les prochaines générations de dispositifs microélectroniques est de développer un nouveau matériau pour remplacer le cuivre dans les interconnexions globales et locales, le cuivre étant actuellement le principal matériau conducteur utilisé dans les interconnexions des dispositifs de dernière génération. Aux dimensions de dispositifs à venir, le cuivre possède certains désavantages liés à sa grande diffusivité dans le silicium, ce qui force l'utilisation de barrières de diffusion d'une épaisseur minimale excessive dans les dispositifs récents. Un des matériaux prometteurs pour remplacer le cuivre est en fait un des composés binaires du système cuivre-germanium, soit la phase ε1-Cu_3Ge. À l'époque où l'industrie cherchait un remplaçant à l'aluminium dans les interconnexions dans les années 1990, des travaux avaient révélé sa très faible résistivité d'environ 5.5μΩ·cm à la température de la pièce [1], sa stabilité en contact avec le silicium et l'oxyde de silicium [2] et sa stabilité aux cours de recuits [3]. À l'époque, le cuivre avait été choisi à cause de son avantage au niveau de ses performances électriques dues à sa très faible résistivité de 1.68μΩ·cm à la température de la pièce[4].

L'objectif de ce mémoire est d'étudier plus en détail la formation des phases du système cuivre germanium, et plus précisément la phase ε1-Cu_3Ge, pour des applications dans l'industrie de la microélectronique. Les tests effectués reposent sur l'utilisation de trois techniques de diffraction des rayons X avec source synchrotron, soit la diffraction des rayons X *in situ* pendant recuit avec mesure simultanée de la résistance par une sonde à quatre pointes, dans le but d'analyser la formation des phases, les balayages θ-2θ pour obtenir les pics de diffraction des phases présentes sur une large plage d'angles de diffraction suite à des trempes et finalement la

cartographie partielle de l'espace réciproque des échantillons trempés en acquérant une grande quantité de figures de pôles pour des espacements interréticulaires d'intérêt.

Les échantillons sont des bicouches de cuivre et de germanium déposés par pulvérisation magnétron dans un système MRC-643 sur une couche inerte de nitrure de silicium. La couche de cuivre formée est polycristalline alors que le germanium est amorphe. Les résultats obtenus lors des recuits *in situ* démontrent que la phase ε1-Cu_3Ge peut être formée à une température entre 180°C et 210°C au cours d'une rampe à 3°C/s dans une atmosphère inerte d'hélium pour des échantillons de concentration atomique de cuivre entre 72 et 87%. Dans un échantillon d'environ 50nm d'épaisseur (72% at. de cuivre), cette phase reste stable jusqu'à plus de 500°C et présente une résistance environ 2.3 fois supérieure à la résistance initiale de la bicouche à 100°C et stable entre 220°C et 500°C. Par contre, dans un échantillon de 20nm d'épaisseur et de concentration de cuivre très proche (75% at. de cuivre), la résistance mesurée de la phase ε1-Cu_3Ge diminue d'environ 45% avec l'augmentation de la température entre 205 et 540°C au cours d'un recuit à 3°C/s. À 540°C, la résistance mesurée de la phase ε1-Cu_3Ge atteint 0.9 fois la valeur de la résistance mesurée initialement dans la bicouche et demeure aussi basse jusqu'à la fin de l'acquisition des données au cours du refroidissement, soit environ 230°C, ce qui laisse supposer que la valeur minimale de résistance électrique mesurée au cours du recuit est conservée dans l'échantillon après le refroidissement. Ces résultats laissent présager une difficulté plus grande pour la formation complète de la phase ε1-Cu_3Ge dans de très petites lignes d'interconnexion. Des méthodes de fabrication telles le co-dépôt ou les multicouches pourraient être utilisées pour favoriser la formation de la phase.

Les travaux effectués dans le cadre de ce mémoire ont aussi permis de mettre en évidence pour la première fois les séquences de formation de phases au cours de recuits à 3°C/s jusqu'à 850°C pour des échantillons d'épaisseurs entre 20 et 89nm et des concentrations atomiques de cuivre entre 72 et 87% de manière *in situ* par l'analyse des pics de diffraction des rayons X au cours des recuits. En plus des résultats concernant la phase ε1-Cu_3Ge, de l'information inédite a été obtenue sur les autres phases du système cuivre-germanium, notamment les phases métastables ε-Cu_3Ge et ε2-Cu_3Ge. Les pics de diffraction observés ont permis de confirmer les structures cristallines déterminées par Schubert et Brandauer dans les années 50 [5]. De plus, la position des pics de diffraction de la phase cubique centrée ε2-Cu_3Ge a permis d'en estimer le paramètre de maille, qui serait d'environ 5.03 Å. De plus, la formation simultanée des phases ζ-

Cu_5Ge et ε1-Cu_3Ge a aussi été observée au cours d'un recuit à 3°C/s dans un échantillon d'une concentration de 82% atomique de cuivre, phénomène n'ayant pas été rapporté dans la littérature jusqu'à présent.

ABSTRACT

With the miniaturization of electronic devices, driven by cost reduction and performance increase, new materials have to be introduced in their fabrication process to solve many emerging problems. These challenges are brought forth by the ITRS (*International Technology Roadmap for Semiconductors*), a comity in charge of listing the technological needs for the upcoming generations of integrated circuits. Many fields of interest require new technological developments, from global to local interconnections, the transistor gate, the gate insulator thickness, etc.

One of the major challenges mentioned in the ITRS roadmap is the need for a new interconnection material. Indeed, the need for a diffusion barrier for the copper lines in local and global interconnections of integrated circuits, the main technology in today's devices, is becoming more hindering with the decrease of the metallization lines' cross-section. In the 90's, a binary compound of copper and germanium, known as the ε1-Cu_3Ge phase, was investigated as a replacement for aluminum because of its low resistivity, that can reach as low as 5.5μΩ·cm [1], its stability in contact with both silicon and silicon oxide [2] as well as its thermal stability during anneals [3]. However, copper proved to be a better choice at the time because of its low bulk resistivity of 1.68μΩ·cm at room temperature[4].

The objective of this master thesis is to re-examine the copper-germanium system, and more specifically the ε1-Cu_3Ge, for future applications in the microelectronics industry. Different X ray diffraction techniques were used to obtain more information on the system, including in situ X ray diffraction during 3°C/s anneals in an inert helium atmosphere with simultaneous resistance measurement, θ-2θ scans to detect diffraction peaks of the present phases after sample quenching as well as partial acquisition of the reciprocal space of quenched samples which allowed to obtain pole figures for d-spacings of interest.

Results obtained on germanium and copper bilayers of total thicknesses between 20nm and 89nm deposited on an inert silicon nitride layer using magnetron sputtering in an MRC-673 show that with an atomic copper concentration between 72 and 87%, the ε1-Cu_3Ge phase starts to form between 180°C and 210°C during a 3°C/s ramp anneal. At 72% at. copper (50nm thickness) and 75% at. copper (20nm thickness), the ε1-Cu_3Ge phase is stable above 500°C. However, the measured resistance of the 50nm sample is low between 220°C and 500°C while

measured resistance for the 20nm sample it decreases by 45% between 205 and 540°C. At a temperature of 540°C, measured resistance is 10% smaller than on the initial bilayer at room temperature. This value of measured resistance is the same at the end of the measurement during the cooling of the sample at 230°C., which implies that the low resistance is kept after the phase formation. Smaller technology nodes may then require higher formation temperatures to completely form the ε1-Cu_3Ge phase. Further challenges thus exist to make ε1-Cu_3Ge interconnections in modern microelectronics devices. Tests with deposition techniques like co-deposition and multilayer stacks of germanium and copper must be made to determine if they can help resolve this problem. Another field of interest for further tests are isothermal anneals, which would allow the formation of the ε1-Cu_3Ge phase during longer anneals at lower temperatures.

This thesis also allowed the acquisition of the phase formation sequence of different samples thicknesses between 20 and 89nm and copper concentrations between 72 and 87% atomic copper during 3°C/s anneals up to 850°C using *in situ* X ray diffraction. Brand new information was acquired on the metastable phases of the copper-germanium system. Observed diffraction peaks allowed to confirm the crystalline structures observed by Schubert and Brandauer in the 50's [5] as well as estimate the cell parameter of the body centered cubic ε2-Cu_3Ge, which is approximately 5.03 Å. Simultaneous formation of ζ-Cu_5Ge and ε1-Cu_3Ge was also observed in a 82 % at. copper sample, which had not previously been reported in the literature.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE III

REMERCIEMENTS IV

RÉSUMÉ V

ABSTRACT VIII

TABLE DES MATIÈRES X

LISTE DES TABLEAUX XII

LISTE DES FIGURES XIII

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS XVIII

LISTE DES ANNEXES XIX

INTRODUCTION 1

CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTÉRATURE 5

1.1 Le système Cu-Ge 5

1.1.1 Le diagramme d'équilibre du système Cu-Ge 5

1.1.2 Les pics de diffraction du système Cu-Ge 8

1.2 Les réactions Cu-Ge 11

CHAPITRE 2 MÉTHODE EXPÉRIMENTALE 19

2.1 Échantillons 19

2.2 Techniques de caractérisation 26

2.2.1 Diffraction des rayons X (*DRX*) avec source synchrotron 27

2.2.2 La cartographie de l'espace réciproque 36

CHAPITRE 3 RÉSULTATS 42

3.1 Températures de transition et séquence de formation des phases 42

3.1.1 Échantillon CG1 46

3.1.2 Échantillon CG2 47
3.1.3 Échantillons CG3 et CG4 48
3.1.4 Échantillon 20nm_1 51
3.1.5 Échantillons 20nm_2 et 20nm_3 52
3.2 La texture 59
3.2.1 Les figures de pôles – phases stables 67
3.2.2 Les figures de pôles – phases métastables 81
3.2.3 Résumé de l'analyse de la texture 90
CHAPITRE 4 DISCUSSION 92
4.1 Séquence et température de formation des phases 92
4.2 Texture et héritage de texture 100
4.3 Nouvelles informations obtenues sur le système cuivre-germanium 101
4.3.1 La phase ε-Cu_3Ge 101
4.3.2 La phase ε2-Cu_3Ge 102
4.4 Analyse de la résistance mesurée au cours des recuits 103
CHAPITRE 5 CONCLUSION 107
RÉFÉRENCES 108
ANNEXES 111

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 : Paramètres de maille des phases du système Cu-Ge[4] 7

Tableau 1-2 : Structure cristalline des phases du système Cu-Ge[4] 7

Tableau 1-3 : Paramètres de diffraction des phases du système Cu-Ge pour λ = 1,8Å 9

Tableau 2-1 : Liste des échantillons utilisés 22

Tableau 2-2 : Températures attendues des transitions 25

Tableau 3-1 : Échantillons trempés présentant des phases métastables. 82

Tableau 3-2 : Pics de la phase ε2-Cu_3Ge simulés pour d = 5.03 Å pour λ = 1.8Å 89

Tableau 3-3 : Phases et textures dans les échantillons CG1 trempés 90

Tableau 3-4 : Phases et textures dans les échantillons CG2 trempés 91

Tableau 4-1 : Liste des échantillons utilisés 95

Tableau 4-2 : Paramètres de diffraction théoriques et expérimentaux de la phase ε-Cu_3Ge pour λ = 1.80 Å 102

Tableau 4-3 : Paramètres de diffraction théoriques et expérimentaux de la phase ε2-Cu_3Ge pour λ = 1.80 Å et d = 5.03Å 103

Tableau A-1: Concentrations atomiques de Cu des échantillons 114

Tableau A-2 : Incertitude sur les concentrations atomiques de Cu des échantillons 135

Tableau A-3 : Paramètres de diffraction pour λ=1.80Å 138

Tableau A-4 : Paramètres nécessaires au calcul des densités volumiques de cuivre des phases ε1-Cu_3Ge et ζ-Cu_5Ge 111

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Diagramme d'équilibre du système Cu-Ge [5] 6

Figure 1-2 : Structure du cuivre pur [13] 12

Figure 1-3 : Structure cristalline de la phase ε1-Cu_3Ge (en hachuré) dans la maille de ζ-Cu_5Ge [13] 13

Figure 1-4 : Structure cristalline de la phase ζ-Cu_5Ge [13] 14

Figure 1-5 : Taille des grains de la phase ε1-Cu_3Ge formés en fonction 15

Figure 1-6 : Résistivité de la phase ε1-Cu_3Ge en fonction de la température et de l'épaisseur de l'échantillon [1]. En sous-figure, la résistivité normalisée en fonction de l'épaisseur de la couche divisée par le libre parcours moyen. 16

Figure 1-7 : Phases formées et résistivité attendue en fonction de la concentration atomique de germanium (%) de la bicouche de cuivre/germanium [16] 18

Figure 2-1 : Exemple d'échantillon bicouche sur substrat de silicium (100). 22

Figure 2-2 : Régions d'incertitude pour la composition des échantillons CGX 23

Figure 2-3 : Plages de concentrations en cuivre estimées par RBS-PIXE pour les échantillons 20nm_X 24

Figure 2-4 : Représentation schématique de la loi de Bragg. 27

Figure 2-5 : Montage de DRX *in situ* avec source synchrotron de la ligne X20C 29

Figure 2-6 : Vue schématique rapprochée du support à échantillon 29

Figure 2-7 : Schéma du montage expérimental pour les analyses θ-2θ 31

Figure 2-8 : Exemple de mesure de DRX *in situ*. a) : intensité diffractée (échelle de couleur) en fonction de la température (axe horizontal) et de l'angle 2θ (axe vertical). b) : résistance normalisée en fonction de la température. 33

Figure 2-9 : Analyse de DRX in situ de l'échantillon CG1 avec mesure de la résistance et de diffusion de la lumière pour des longueurs de corrélation de 0.5µm et 5µm 34

Figure 2-10 : Exemple de mesure θ-2θ. a) : Vue en coupe du graphique du bas selon un angle Ω fixé identifié par la ligne noire horizontale en b). b) : Intensité diffractée (échelle de couleurs) en fonction des angles 2θ (axe horizontal) et Ω (axe vertical). 36

Figure 2-11 : Schéma du montage d'acquisition des figures de pôles du faisceau X20A 37

Figure 2-12 : Exemples de texture et ainsi que les figures de pôles correspondantes [32].....38

Figure 2-13 : Angles ψ et φ définis dans le référentiel de l'échantillon 40

Figure 2-14 : Intensité diffractée en fonction de l'espacement 41

Figure 3-1 : DRX *in situ* pendant recuit jusqu'à 850°C et mesure de la résistance au cours du recuit pour les échantillons CG1 (a), CG2 (b), CG3 (c) et CG4 (d) 44

Figure 3-2 : Vue en coupe de l'analyse DRX des échantillons CG1, CG2, CG3 et CG4 (dans l'ordre habituel) à différentes températures 45

Figure 3-3 : DRX in situ pendant recuit jusqu'à 850°C et mesure de la résistance au cours du recuit pour les échantillons 20nm_1 (a), 20nm_2 (b) et 20nm_3 (c).....50

Figure 3-4 : Vue en coupe de l'analyse DRX des échantillons 20nm_1, 20nm_2 et 20nm_3 (dans l'ordre habituel) à différentes températures 51

Figure 3-5 : Séquence de formation des phases des échantillons CGX.....53

Figure 3-6 : Séquence de formation des phases des échantillons 20nm_X 53

Figure 3-7 : Analyse de DRX in situ jusqu'à 850°C de l'échantillon CG3 avec le détecteur centré à 50° a) : en juin 2010 et b) : en novembre 2011 et de l'échantillon CG4 avec le détecteur centré à 50° c) : en juin 2010 et d) : en novembre 2011 55

Figure 3-8 : Analyse de DRX *in situ* jusqu'à 850°C d'un échantillon de concentration atomique de cuivre entre celles des échantillons CG1 et CG2 avec le détecteur centré à 50° a) : en juin 2010 et b) : en novembre 2011 ainsi que c) : Analyse isotherme effectuée sur un fragment de cet échantillon à 120°C (rampe à 9°C/s) d'une durée de 49 minutes en février 2011 avec le détecteur centré à 47° 56

Figure 3-9 : a) Analyse de DRX *in situ* jusqu'à 850°C d'un échantillon de concentration en cuivre comparable à l'échantillon CG1 en juin 2010 et b) Analyse isotherme à 120°C (rampe à 9°C/s) d'une durée de 30 minutes en février 2011 57

Figure 3-10 : Analyse θ-2θ de l'échantillon CG2 tel que déposé (fabriqué en juin 2010 – analysé en novembre 2011) 58

Figure 3-11 : ψ vs *d* pour l'échantillon CG1 tel que déposé, trempé à 220, 300, 550, 625 et 720°C. Les données obtenues à 300°C sont partielles à cause de problèmes survenus pendant la mesure 60

Figure 3-12 : Vue rapprochée des graphiques de ψ vs *d* pour l'échantillon CG1 trempé à 220, 300, 550 et 625°C 61

Figure 3-13 : ψ vs *d* pour l'échantillon CG2 trempé à 300, 490, 555, 625 et 660°C 64

Figure 3-14 : Vue rapprochée des graphiques de ψ vs *d* pour l'échantillon CG2 trempé à 300, 490, 555, 625 et 660°C 65

Figure 3-15 : Figures de pôles du silicium monocristallin de l'échantillon CG1 tel que déposé .. 67

Figure 3-16 : Figures de pôles du cuivre de l'échantillon CG1 tel que déposé 68

Figure 3-17 : Figures de pôles du silicium (022) de l'échantillon CG1 trempé à 550°C 69

Figure 3-18 : Figures de pôles du germanium de l'échantillon CG1 tel que déposé 69

Figure 3-19 : 4 figures de pôles et texture de la phase ε1-Cu_3Ge pour la trempe à 220°C de l'échantillon CG1 71

Figure 3-20 : Figures de pôle des principaux pics de diffraction de la phase ε1-Cu_3Ge pour les trempes de l'échantillon CG1 73

Figure 3-21 : Trois figures de pôles et texture de la phase ε1-Cu_3Ge pour la trempe à 300°C de l'échantillon CG2 76

Figure 3-22 : Figures de pôle des principaux pics de diffraction de la phase ε1-Cu_3Ge pour les trempes de l'échantillon CG2 77

Figure 3-23 : Trois figures de pôles et texture de la phase ζ-Cu_5Ge pour la trempe à 300°C de l'échantillon CG2 79

Figure 3-24 : Figures de pôles de la phase ζ-Cu_5Ge pour les trempes de l'échantillon CG2 80

Figure 3-25 : Analyse θ-2θ sur l'échantillon CG1 trempé à 625°C avec les espacements interréticulaires en abscisse. 82

Figure 3-26 : Deux figures de pôles et texture de la phase ε-Cu_3Ge pour la trempe à 625°C de l'échantillon CG1 84

Figure 3-27 : Deux figures de pôles et texture de la phase ε-Cu_3Ge pour la trempe à 720°C de l'échantillon CG1 85

Figure 3-28 : Deux figures de pôles et texture de la phase ε-Cu_3Ge pour la trempe à 625°C de l'échantillon CG2 86

Figure 3-29 : DRX *in situ* lors d'un recuit à 850°C pour un angle 2θ de 30, 38, 50 et 60° pour l'échantillon 20nm_1 88

Figure 4-1 : Régions d'incertitude pour la composition des échantillons CGX 96

Figure 4-2 : Séquence de formation de phases attendue et observée des échantillons CGX 97

Figure 4-3 : Plages de concentrations en cuivre estimées par RBS-PIXE pour les échantillons 20nm_X 98

Figure 4-4 : Séquence de formation de phases attendue et observée des échantillons 20nm_X ...99

Figure A-1: DRX in situ lors d'un recuit à 850°C pour un angle 2θ de 30, 38, 50 et 60° 116

Figure A-2 : Analyses θ-2θ effectuées sur les trempes de l'échantillon CG1 117

Figure A-3 : DRX *in situ* lors d'un recuit à 850°C pour un angle 2θ de 30, 38, 50 et 60° 118

Figure A-4 : Analyses θ-2θ effectuées sur les trempes de l'échantillon CG2 120

Figure A-5 : Analyse de DRX in situ jusqu'à 850°C de l'échantillon CG3 avec le détecteur centré à 50° a) : À l'été 2010 et b) : À l'automne 2011 121

Figure A-6 : Analyses θ-2θ effectuées sur les trempes de l'échantillon CG3 123

Figure A-7 : Analyse de DRX in situ jusqu'à 850°C de l'échantillon CG4 avec le détecteur centré à 50° a) : À l'été 2010 et b) : À l'automne 2011 124

Figure A-8 : Analyses θ-2θ effectuées sur les trempes de l'échantillon CG4 125

Figure A-9 : DRX *in situ* lors d'un recuit à 850°C pour un angle 2θ de 30, 38, 50 et 60° 126

Figure A-10 : Analyses θ-2θ effectuées sur les trempes de l'échantillon 20nm_1 128

Figure A-11 : DRX *in situ* lors d'un recuit à 850°C pour un angle 2θ de 30, 38, 50 et 60° 129

Figure A-12 : Analyses θ-2θ effectuées sur les trempes de l'échantillon 20nm_2 131

Figure A-13 : DRX *in situ* lors d'un recuit à 850°C pour un angle 2θ de 30, 38, 50 et 60° 132

Figure A-14 : Analyses θ-2θ effectuées sur les trempes de l'échantillon 20nm_3 134

Figure A-15 : Plages de concentrations en cuivre estimées par RBS-PIXE pour les échantillons CuGeX.....136

Figure A-16 : Plages de concentrations en cuivre estimées par RBS-PIXE pour les échantillons de 20 nm d'épaisseur.....137

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

La liste des sigles et abréviations présente, dans l'ordre alphabétique, les sigles et abréviations utilisés dans le mémoire ou la thèse ainsi que leur signification. En voici quelques exemples :

ψ	Angle d'inclinaison par rapport à la normale à la surface de l'échantillon dans la cartographie de l'espace réciproque
φ	Angle azimutal par rapport à la normale à la surface de l'échantillon dans la cartographie de l'espace réciproque
θ	Angle d'incidence du faisceau de rayons X sur l'échantillon par rapport à la surface de celui-ci.
2θ	Angle entre le détecteur de rayons X et le prolongement du faisceau de rayons X incident.
C_x	Concentration en pourcentage atomique de l'élément « x » dans un échantillon
DRX	Diffraction des Rayons X
EBSD	Diffraction des électrons rétrodiffusés (*Electron BackScattering Diffraction*)
ITRS	International Technology Roadmap for Semiconductors
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MET	Microscopie Électronique en Transmission
PIXE	Émission de rayons X induite par des particules (*Particle Induced X-ray Emission*)
RBS	Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (*Rutherford Backscattering Diffraction*)
t_x	Épaisseur de la couche « x »

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1 – Données expérimentales

Annexe 2 – Calcul des concentrations

Annexe 3 – Calcul de l'incertitude sur la concentration

Annexe 4 – Paramètres de diffraction complémentaires

Annexe 5 – Calcul de la densité de cuivre des phases ε1-Cu_3Ge et ζ-Cu_5Ge

INTRODUCTION

Nous voici maintenant au début des années 2010. Les grandes compagnies du milieu de la microélectronique viennent tout juste de mettre en production leurs premiers produits utilisant une finesse de gravure de 22nm. Que ce soit dans les microprocesseurs ou les puces de mémoire flash, le cuivre est omniprésent en tant que matériau d'interconnexion. Par contre, lorsque l'on étudie de plus près la plus récente feuille de route de l'ITRS parue en 2012 [6], il est évident que des lacunes subsistent au niveau technique pour fabriquer tous les niveaux d'interconnexion nécessaires aux finesses de gravure à venir d'ici la fin de la décennie.

Le cuivre est généralement utilisé pour fabriquer les fils des premiers niveaux de métallisation reliant entre eux des transistors adjacents, ainsi que pour les interconnexions intermédiaires et globales des dispositifs électroniques. Avec la diminution du rapport de forme (le rapport hauteur sur largeur) des cavités à combler pour former ces interconnexions, il est de plus en plus difficile de former de gros grains de cuivre lors de leur fabrication, grains pouvant atteindre une taille de 2 à 3 micromètres en utilisant l'électroplacage comme méthode de dépôt suivi d'un recuit [7]. Les avantages principaux de la formation de gros grains résident dans leur meilleure résistance à l'électromigration ainsi que dans la minimisation de la résistance électrique permise par la diminution de la diffusion des électrons aux joints de grains. Bien que le cuivre présente une résistivité très faible, il est démontré que la diminution des dimensions critiques dans la fabrication des microprocesseurs entraîne une augmentation de la résistance des lignes de métallisation par l'augmentation de la diffusion des électrons aux joints de grains [6], la diffusion aux interfaces ainsi que par la rugosité de surface [8]. En fonction de l'impact de ces différents phénomènes, des composés moins performants que le cuivre à l'échelle macroscopique peuvent donc devenir intéressants à l'échelle nanoscopique pour des applications dans le domaine de la microélectronique.

Un des candidats envisagés dans les années 90 pour remplacer l'aluminium comme matériau d'interconnexion fut la phase ε1-Cu_3Ge du système cuivre-germanium. Ce matériau présente une faible résistivité, pouvant atteindre 5.5μΩ·cm à la température de la pièce [1], se forme à des températures de recuit inférieures à 200°C [1] et est stable chimiquement en contact avec le silicium et l'oxyde de silicium jusqu'à une température de 350°C [2]. De plus, il conserve ses propriétés électriques jusqu'à des températures de 500°C lorsqu'il est mis en contact avec de

l'oxyde de silicium formé thermiquement [2]. Étant donné la résistivité plus faible du cuivre massif par rapport à la phase ε1-Cu_3Ge, les performances réelles des interconnexions de cuivre étaient plus intéressantes que celles de ses compétiteurs aux dimensions de fabrication des dispositifs de l'époque. Le cuivre a donc été adopté, bien qu'il présente certains désavantages techniques.

Ces désavantages deviennent de plus en plus évidents avec le développement de nouvelles finesses de gravure. Par exemple, le grand coefficient de diffusion du cuivre dans le silicium et l'oxyde de silicium impose l'utilisation d'une barrière de diffusion afin d'assurer l'intégrité structurelle des interconnexions et de limiter la diffusion du cuivre au cours des différents recuits nécessaires pour la fabrication des circuits intégrés. Il devient aussi important de définir une notion de budget thermique pour les procédés. Ce budget correspond à la diffusion maximale des dopants permise au cours des différents recuits que devront subir les circuits intégrés au cours de leurs étapes de fabrication. Il est donc important de limiter au maximum le besoin de recuits prolongés ou de haute température dans la formation des interconnexions pour éviter de dépasser ce budget thermique. De plus, le cuivre forme des pièges profonds dans les semi-conducteurs tels que le silicium et peut potentiellement empêcher le fonctionnement prévisible et répétable des transistors s'il diffuse en dehors des interconnexions. La barrière de diffusion nécessitant une épaisseur minimale afin d'être efficace, son impact sur l'aire de l'interconnexion et donc sur la résistivité totale de celle-ci devient de plus en plus important avec la diminution progressive de la taille des dispositifs. Il faut évidemment ajouter à cela la contribution de la diffusion des électrons à l'interface entre la barrière de diffusion et le cuivre, qui augmente avec la diminution de la taille des interconnexions. Le contrôle de la rugosité à l'interface entre la barrière de diffusion et le cuivre ainsi que le contrôle de l'adhésion du cuivre à cette barrière ont donc un impact important sur la performance des dispositifs électroniques et ajoutent à leur complexité d'élaboration. Selon Saraswat et coll. [9], les interconnexions en aluminium redeviendront plus performantes que celles en cuivre avec la diminution de la finesse de gravure en tenant compte de tous les facteurs influençant la résistivité des interconnexions dans les circuits électroniques. Pour toutes ces raisons, il est essentiel de trouver soit un matériau de remplacement pour le cuivre soit de modifier sa microstructure afin de poursuivre la miniaturisation des dispositifs électroniques et de maintenir le rythme de développement des nouvelles technologies. Dans cette situation, la piste des germaniures de cuivre revient donc au goût du jour.

Différents articles traitant des germaniures de cuivre ont déjà été publiés, principalement dans les années 90, à l'époque où l'industrie de la microélectronique cherchait un remplaçant à l'aluminium pour fabriquer les interconnexions des microprocesseurs. D'autres applications ont ensuite été envisagées, notamment comme matériau composant les contacts ohmiques dans les circuits à base de germanium[10]. Les principaux articles traitant des propriétés cristallographiques et électriques des germaniures de cuivre ainsi que des réactions en phase solide entre le cuivre et le germanium seront résumés dans le chapitre 1, soit la revue de la littérature. Il y sera mis en évidence que des études plus poussées sont nécessaires afin de bien identifier les phases se formant dans le système cuivre/germanium à l'échelle nanoscopique, soit des dimensions entre 20 et 100nm, et que les propriétés d'une phase particulière de ce système, la phase ε1-Cu_3Ge, ont très peu été investiguées à cette échelle, soit l'échelle d'intérêt pour une utilisation dans les interconnexions des circuits intégrés modernes.

Il existe donc un fort intérêt pour trouver un remplaçant au cuivre comme matériau d'interconnexion des circuits intégrés. Les germaniures de cuivre, principalement la phase ε1-Cu_3Ge, ont un fort potentiel en ce qui concerne les dimensions de fabrication actuelles et futures. Dans le but de mettre en évidence ce potentiel, les travaux de recherche effectués dans le cadre de ce mémoire reposent sur la réaction de bicouches de cuivre et de germanium d'une épaisseur totale entre 20 et 89nm lors de recuits à 3°C/s entre 100 et 850°C. L'analyse de ces bicouches permettra d'en apprendre plus sur les températures de réaction et les séquences de formation de phases du système cuivre/germanium. Ces échantillons seront analysés par diffraction des rayons X (DRX) au cours de recuits et après des trempes afin de mettre en évidence les réactions ayant lieu dans le système cuivre-germanium. On pourra ainsi déterminer les températures de formation des phases lors de recuits et les séquences de formation des différentes phases se trouvant dans les échantillons analysés, en plus d'en apprendre plus sur la texture de ces différentes phases. Ces tests permettront aussi de confirmer les paramètres de diffraction et les structures trouvées dans la littérature pour les phases métastables ε-Cu_3Ge et ε2-Cu_3Ge.

Les résultats obtenus dans le cadre de ce mémoire seront classés en deux catégories. Premièrement, l'analyse des températures de formation et des séquences de formation des phases dans les différents échantillons au cours de recuits de 100°C jusqu'à 850°C pendant lesquels est effectuée une analyse de DRX (XRD) *in situ*. Ces recuits ont permis de mettre en évidence des températures d'intérêt pour lesquelles des trempes ont été effectuées sur les différents

échantillons afin d'effectuer des analyses θ-2θ et d'obtenir des figures de pôles en effectuant une cartographie partielle de l'espace réciproque des échantillons trempés. Ces analyses permettent d'obtenir de l'information sur la texture des phases formées en plus de permettre l'identification d'un plus grand nombre de pics de diffraction.

Les résultats obtenus permettront de mettre en évidence la séquence de formation de phase de bicouches minces et épaisses ayant différentes concentrations atomiques de cuivre en temps réel pendant un recuit de 100 à 850°C avec une rampe de 3°C/s. Des trempes seront effectuées sur les échantillons d'intérêt pour analyser les textures des phases formées à différentes températures. La mesure de la résistance pendant le recuit permettra de confirmer en partie l'intérêt de la phase ε1-Cu_3Ge pour la fabrication des interconnexions des dispositifs électroniques.

CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTÉRATURE

Afin de mettre en évidence l'étendue du travail de recherche restant à accomplir pour bien comprendre le système cuivre-germanium, il est nécessaire d'effectuer une revue de la littérature scientifique sur ce sujet. Ce chapitre abordera principalement trois sujets, soit le diagramme d'équilibre du système cuivre-germanium, les pics de diffraction attendus en vue de la littérature et les réactions menant à la formation de ces phases.

1.1 Le système Cu-Ge

Les travaux de Hume-Rothery et coll. [11] au cours des années 30 ont mené aux premiers développements des connaissances sur le système binaire cuivre-germanium. Quelques publications sur le sujet ont vu le jour depuis, mais ce n'est qu'à la fin des années 80 qu'Abbaschian et Olesinski ont rassemblé l'ensemble des données disponibles sur ce système au sein d'une publication appelée « The Cu-Ge (Copper-Germanium) system » [5]. Cette publication présente le diagramme d'équilibre du système ainsi que certains paramètres cristallographiques des phases se formant, sans toutefois mentionner les paramètres de maille de la phase ε2-Cu_3Ge. Jusqu'alors, les études faites étaient principalement de nature thermodynamique et métallurgique. Dans les années 90, Aboelfotoh et coll. [1], [2], [12]–[19] ont approfondi l'étude de ce système en y ajoutant une dimension cristallographique et électrique afin de déterminer l'intérêt du système cuivre-germanium pour l'industrie des semi-conducteurs.

1.1.1 Le diagramme d'équilibre du système Cu-Ge

Le diagramme d'équilibre du système cuivre-germanium est présenté à la figure 1-1 de la page suivante. Cette version date de 1992 et est tirée du volume 3 du ASM Handbook [20]. On peut voir à la figure 1-1 que le système cuivre-germanium présente 6 différentes phases, et que seulement 4 d'entre elles sont stables à température de la pièce, soit la phase ε1-Cu_3Ge (orthorhombique ordonnée), la phase ζ-Cu_5Ge (hexagonale compacte désordonnée) ainsi que le germanium (cubique type diamant) et le cuivre (cubique centré). Les phases métastables ε-Cu_3Ge (hexagonale) et ε2-Cu_3Ge (cubique) peuvent aussi être formées, mais ne sont stables qu'à haute température. Peu d'informations sont disponibles sur ces deux phases dans la littérature scientifique. Par exemple, leurs pics de diffraction ne sont pas répertoriés dans les bases de données PDF-2 et PDF-4 de l'ICDD (*International Centre for Diffraction Data*, anciennement le

JCPDS) et les paramètres de maille de la phase ε2-Cu_3Ge sont inconnus jusqu'à présent. Les lignes pointillées délimitant la phase ε1-Cu_3Ge et le côté gauche à basse température de la phase ζ-Cu_5Ge représentent des estimations faites par Abbaschian et Olesinski et ne reposent pas sur des données expérimentales.

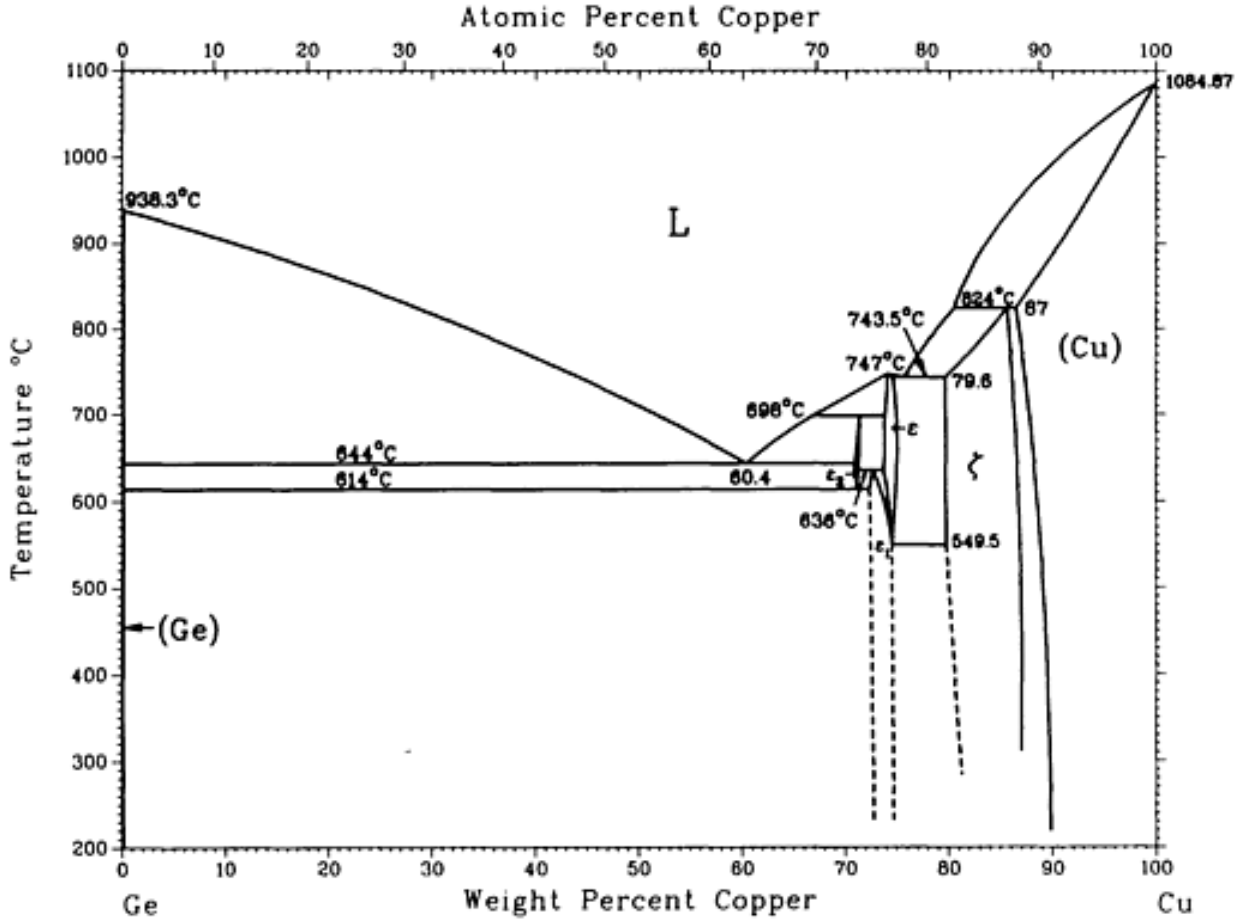


Figure 1-1 : Diagramme d'équilibre du système Cu-Ge [5]

Abbaschian et Olesinski ont regroupé dans un tableau les paramètres de maille disponibles dans la littérature de l'époque pour les différents composés du système cuivre-germanium. Le tableau 1-1 de la page suivante présente ces informations. On y trouve, en plus des 6 phases mentionnées précédemment, la phase cubique γ qui aurait été rapportée dans une étude de 1973 effectuée par A. F. Polesya et coll. portant sur la formation de phases métastables par des trempes très rapides. Cette phase ne semble pas avoir été observée depuis. À noter que la valeur du paramètre de maille *a* de la phase ε1-Cu_3Ge y est erronée. Sa valeur est généralement considérée comme étant de 2.63Å dans la littérature récente [13].

Tableau 1-1 : Paramètres de maille des phases du système Cu-Ge[5]

Phase	Composition, at.% Cu	Lattice parameters, nm a	b	c	Reference
Ge	0	0.56574	···	···	[King1]
GeII(HP)	0	0.4884	···	0.2692	[Pearson2]
ε_2(a)	73.5	···	···	···	[52Sch]
ε_1(a)	75	0.529	0.455	0.420	[57Sch]
ε(a)	76.8	0.417	···	0.500	[52Sch](b)
ζ(c)	82.8	0.2635	···	0.4223	[59Mas](d)
	83.4	0.2600	···	0.4224	
	84.7	0.25945	···	0.4225	
	85.5	0.2590	···	0.4225	
	85.9	0.2589	···	0.4225	
	86.6	0.2587	···	0.4225	
	87.2	0.25855	···	0.4225	
	87.7	0.25845	···	0.4225	
(Cu)	90.75	0.36451(4)	···	···	[78Pal]
	92.1	0.3683(3)	···	···	[68Mar]
	94.3	0.3633(3)	···	···	[68Mar]
	96.95	0.36246(4)	···	···	[78Pal]
	98.2	0.3618(2)	···	···	[68Mar]
	98.9	0.3616(3)	···	···	[68Mar]
Cu	100	0.36149	···	···	[King1]
Other reported phases					
γ^m	78	0.871	···	···	[73Pol]

(a) Also denoted as Cu_3Ge. (b) Measurements conducted at 610 °C.
(c) Also denoted as Cu_5Ge. (d) Graphical data reported.

Le tableau 1-2 présente les informations sur la structure cristalline des différentes phases du système cuivre-germanium répertoriées dans la littérature. Les informations du tableau 1-2 permettront de déterminer les angles de diffraction attendus pour les phases moins étudiées du système Cu-Ge.

Tableau 1-2 : Structure cristalline des phases du système Cu-Ge[5]

Phase	Homogeneity range(a), at.% Cu	Pearson symbol	Space group	Strukturbericht designation	Prototype	Reference
Ge	0	*cF*8	$Fd3m$	*A*4	C (diamond)	[King1]
GeII(HP)	0	*tI*4	$I4_1/amd$	*A*5	βSn	[Pearson]
ε_2(b)	73.5 to 73.95	*cI*2	$Im3m$	*A*2	W	[52Sch]
ε_1(b)	74.9 to 76.9	*oP*8	$Pmmn$	$D0_a$	βCu_3Ti	[57Sch]
ε(b)	76.2 to 76.9	Rhombohedral	···	···	···	[52Sch]
ζ(c)	81.7 to ~88.5	*hP*2	$P6_3/mmc$	*A*3	Mg	[59Mas]
(Cu)	88 to ~100	*cF*4	$Fm3m$	*A*1	Cu	[68Mar, 78Pal]
Other reported phases						
γ^m	78	Cubic	···	···	···	[73Pol]

(a) From the phase diagram. (b) Also denoted as Cu_3Ge. (c) Also denoted as Cu_5Ge.

1.1.2 Les pics de diffraction du système Cu-Ge

La littérature scientifique contient un certain nombre de publications concernant le système cuivre-germanium, et ce pour différents domaines d'application. Comme mentionné précédemment, une grande partie de la caractérisation cristallographique des phases de ce système a été effectuée par M. O. Aboelfotoh et divers contributeurs au sein des laboratoires de recherche d'IBM au cours des années 90.

Le tableau 1-3 de la page suivante présente pour les différentes phases les angles de diffraction des différents plans cristallographiques pour une longueur d'onde λ = 1.80 Å, les indices de Miller *hkl* de ces plans, les valeurs de leurs espacements interréticulaires *d* ainsi que leur structure attendue, leur groupe d'espace et l'intensité relative de leurs pics de diffraction. Ces intensités relatives correspondent au cas idéal d'un échantillon polycristallin sans texture, où tous les grains constituant l'échantillon sont distribués aléatoirement, sans orientation préférentielle. Il est à noter que certains des angles 2θ donnés ici sont calculés à partir de la loi de Bragg et de la structure cristalline des échantillons pour une longueur d'onde λ de 1.80Å, soit la longueur d'onde utilisée sur la ligne X20C du laboratoire national de Brookhaven où les expériences de DRX *in situ* pendant recuit ont été effectuées. Ces calculs ont été nécessaires, car les positions angulaires des pics de diffraction n'étaient pas disponibles dans la littérature. Comme mentionné précédemment, certaines données ne sont pas disponibles dans la littérature pour les phases métastables ε-Cu_3Ge et ε2-Cu_3Ge. Dans le cas de la phase ε-Cu_3Ge, ses paramètres de maille et sa structure cristallographique sont connus. Le logiciel *CaRIne V3.1*[1], développé par M. Cyrille Boudias, a ainsi pu être utilisé pour calculer les positions angulaires attendues pour ses différents pics de diffraction à partir de sa maille cristallographique élémentaire , en tenant compte des facteurs d'extinction systématique, des facteurs de structure et des facteurs de diffusion atomique correspondant à la structure cristalline et aux espèces chimiques présentes. Cette démarche donne une bonne estimation de la position angulaire et l'intensité relative des pics de diffraction de la phase à la température de la pièce, donc sans considérer l'expansion thermique des mailles survenant au cours du recuit ou bien les déformations dues aux contraintes dans les couches minces. En ce qui concerne la phase ε2-Cu_3Ge, sa structure cristalline est connue, contrairement à ses paramètres de maille. Il sera possible de déterminer une valeur approximative de ses

[1] Site web : http://carine.crystallography.pagespro-orange.fr/index.html

paramètres de maille en analysant les positions des pics de diffraction pouvant lui être rattachés, car sa structure est cubique centrée (a = b = c). Il est à noter que le tableau 1-3 se limite aux pics de diffraction pouvant être perçus avec les équipements expérimentaux utilisés dans le cadre de ce mémoire (d > 1.4 Å), par souci de concision. Les données en italique correspondent aux pics de diffraction dus au superréseau. Effectivement, pour une maille atomique dans laquelle se retrouvent deux types d'atomes de facteur de diffusion atomiques différents, certains pics de diffraction généralement invisibles dans les figures de diffraction des rayons X pour une structure cristalline donnée sont alors visibles. Comme le cuivre et le germanium ont des numéros atomiques très proches et donc une faible différence de facteur de diffusion atomique, les pics de diffraction dus au superréseau auront une intensité très faible, mais peuvent être détectés. Les sections avec une couleur de fond sont calculées avec le logiciel CaRIne V3.1 à partir des informations connues sur ces phases.

Tableau 1-3 : Paramètres de diffraction des phases du système Cu-Ge pour λ = 1.8Å

Phase	Structure[2]	Groupe d'espace	Angle 2θ (°)	d (Å)	Indices (hkl)	Intensité relative
Ge[3]	Cristal de type « diamant » a = 5.6574 Å	Fd3m	31.99	3.266	(111)	100
			53.49	2.000	(220)	66.7
			63.68	1.706	(311)	38
			79.06	1.414	(004)	9.6
ε2-Cu_3Ge[4]	Cubique centrée Pour a ≈ 5.15Å	Im3m	28.61	3.642	(011)	29.2
			35.24	2.973	(111)	100
			40.92	2.575	(002)	48.9
			46.01	2.303	(012)	23
			50.70	2.102	(112)	11.3
			59.24	1.821	(022)	20.3
			63.22	1.717	(122), (003)	16.3
			67.08	1.629	(103)	11.1
			70.83	1.553	(113)	22.2

[2] Selon Olesinski, G. et Abbaschian, R. W. [5]

[3] Données provenant de la fiche 00-004-0545 du PDF-2 (ICDD)

[4] Selon Olesinski, G. et Abbaschian, R. W. [5], tiré des travaux de Schubert, K. et Brandauer, G.

ε1-Cu_3Ge[5]	Orthorhombique Primitive a = 2.58 Å b = 4.20 Å c = 4.47 Å	Pmmn	*33.20*	*3.15*	*(011)*	
			42.20	*2.50*	*(110)*	
			46.07	2.30	(002), (10$\bar{1}$), (101)	50
			46.72	*2.27*	*(100)*	
			49.74	2.14	(020)	50
			52.08	2.05	(012), (111), (11$\bar{1}$)	100
			60.00	*1.80*	*(102)*	
			63.93	*1.70*	*(120)*	
			71.52	1.60	(022), (121), (12$\bar{1}$)	50
ε1-Cu_3Ge[6]	Monoclinique a = 2.630 Å b = 4.204 Å c = 4.565 Å β = 89.71°	P21/*	46.50	2.28	(002)	50
			50.75	2.10	(020)	50
			53.49	2.00	(111)	100
			71.52	1.54	(121)	50
ε-Cu_3Ge[7]	Hexagonale a = 4.17 Å c = 5.00 Å	ND	28.86	3.611	(1010), ($\bar{1}$100), (0111)	29.9
			35.80	2.928	(0$\bar{1}\bar{1}$1), (1$\bar{1}$01), ($\bar{1}$101), ($\bar{1}$0$\bar{1}$1), (0111),(1011)	100
			42.19	2.501	(0002)	13.8
			51.14	2.085	($\bar{1}$210), (2$\bar{1}$10), (1120)	23.0
			51.93	2.056	(0$\bar{1}\bar{1}$2), ($\bar{1}$102), (1$\bar{1}$02), ($\bar{1}$0$\bar{1}$2), (0112), (1012)	11.0
			59.78	1.806	(0220), ($\bar{2}$200),	3.5

[5] Données expérimentales obtenues par Tawancy, H. M. et Aboelfotoh, M. O. [13]

[6] Données provenant de la fiche 00-006-0693 du PDF-2 (ICDD)

[7] Selon Olesinski, G. et Abbaschian, R. W. [5]. Parfois noté comme « rhomboédrique » dans la littérature.

							(2020)	
			63.99		1.699		$(022\bar{1})$, $(2\bar{2}01)$, (0221), $(\bar{2}201)$, (2021), $(202\bar{1})$	16.6
			68.39		1.601		$(1\bar{2}\bar{1}2)$, $(\bar{1}\,\bar{1}\bar{2}2)$, $(\bar{1}212)$, $(\bar{2}1\bar{1}2)$, $(2\bar{1}12)$, (1122)	17.7
ζ-Cu_5Ge[8]	Hexagonale Compacte a = 2.58 Å c = 4.20 Å	$P6_3$/ mmc	*46.72*	47.38	*2.27*	2.24	$(10\bar{1}0)$	26.3[9]
			49.74	50.75	*2.14*	2.10	(0002)	28
			53.49	54.37	*2.00*	1.97	$(10\bar{1}1)$	100
			69.45	72.06	*1.58*	1.53	$(01\bar{1}2)$	12
Cuivre[10]	CFC a = 3.6149 Å	Fm3m	51.07		2.088		(111)	100
			59.71		1.808		(200)	46

1.2 Les réactions Cu-Ge

Afin de mieux comprendre les transitions de phase ayant lieu dans les différents échantillons analysés dans ce mémoire, les études portant sur les réactions entre le cuivre et le germanium seront résumées ici. Les différents sujets abordés sont la diffusion des atomes de cuivre et de germanium, les changements de structure, la cinétique des réactions et la résistivité électrique.

Tout d'abord, il est à noter que la solubilité du cuivre dans le germanium est très faible, avec un maximum de 8 x 10^{-5} % atomique de cuivre entre 850°C et 900°C [5]. En ce qui concerne la phase hexagonale compacte désordonnée ζ-Cu_5Ge, dans des échantillons riches en cuivre (88.9 % at. t 89.5 % at.) préalablement homogénéisés à 800°C, elle se formerait dans le cuivre sursaturé en germanium lors du refroidissement aux défauts d'empilement et dans les joints de grain du cuivre, orthogonalement aux plans (111) [5]. La formation de cette phase est limitée par la germination [5],[21] et les précipités de ζ-Cu_5Ge formés sont

[8]Données expérimentales obtenues par Tawancy, H. M. et Aboelfotoh, M. O. [13], valeurs théoriques et valeurs observées en oblique

[9] Intensités relatives calculées à partir de la structure cristalline avec CaRIne V3.1

[10] Données provenant de la fiche 00-004-0836 du PDF-2 (ICDD)

cristallographiquement cohérents avec les grains de cuivre. De plus, cette phase est désordonnée et possède une résistivité environ 5 fois plus élevée que la phase ε1-Cu_3Ge [13],[16]. Selon un article datant de 1993, la première phase à se former dans un échantillon bicouche de 150nm de cuivre / 150nm de germanium lors de recuits à des températures entre 100 et 180°C dépend de l'orientation des grains de cuivre et de la structure du germanium [22]. Au cours d'un recuit avec du cuivre (111) en contact avec du germanium amorphe, la phase ζ-Cu_5Ge se forme en premier. Au cours d'un recuit en contact avec du germanium cristallin, c'est plutôt la formation de la phase ε1-Cu_3Ge qui serait favorisée.

Lorsqu'exposé à l'air, le cuivre s'oxyde pour former des couches de quelques nanomètres de Cu_2O, en contact avec le cuivre, et de CuO en surface[23]. Sur une surface de cuivre (111), le Cu_2O croît selon sa direction (111) de façon épitaxiale [24]. Les données de diffraction du Cu_2O sont présentées à l'annexe 5.

Les figures 1-2, 1-3 et 1-4 représentent respectivement la structure cristalline du cuivre pur, de la phase ε1-Cu_3Ge et de la phase ζ-Cu_5Ge. Les plans (111) du cuivre pur ont un espacement interréticulaire de 2.088Å très proche de la moitié du paramètre de maille *c* de 4.2Å de la phase ζ-Cu_5Ge et du paramètre de maille *b* de 4.2 Å de la phase ε1-Cu_3Ge, ce qui est visible à la figure 1-2. Cette information vient complémenter l'information selon laquelle la phase ζ-Cu_5Ge se formerait orthogonalement aux plans (111) du cuivre (en hachuré à la figure 1-2) avec les plans (0001) parallèles aux plans (111) du cuivre [13].

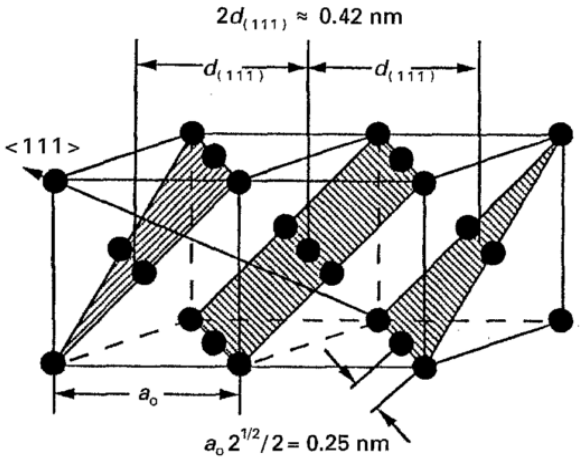


Figure 1-2 : Structure du cuivre pur [13]

De plus, la structure de la phase ε1-Cu_3Ge (ordonnée) est obtenue par une organisation à longue portée et une légère déformation de la maille de la phase ζ-Cu_5Ge (désordonnée), ce qui est visible à la figure 1-3. La maille élémentaire de la phase ε1-Cu_3Ge y est hachurée.

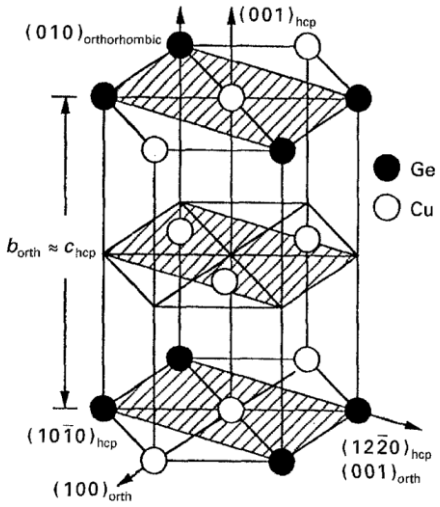


Figure 1-3 : Structure cristalline de la phase ε1-Cu_3Ge (en hachuré) dans la maille de ζ-Cu_5Ge [13]

Selon les articles d'Aboelfotoh et coll., il existe donc un lien clair entre la structure du cuivre, de la phase ε1-Cu_3Ge et de la phase ζ-Cu_5Ge. À partir des concentrations en cuivre et en germanium à l'équilibre de chacune des phases ainsi que des paramètres de maille trouvés dans la littérature, il est possible de calculer la densité de cuivre par volume de chacune des phases afin de mettre en évidence la similarité structurelle qui existe entre les phases ε1-Cu_3Ge et ζ-Cu_5Ge. Les résultats donnent 59.4 atomes de Cu/nm^3 ε1-Cu_3Ge (75% atomiques de cuivre) et entre 67.0 et 70.9 atomes de cuivre/nm^3 pour la phase ζ-Cu_5Ge (82.8 et 87.7 % atomique de cuivre, respectivement). Les calculs sont détaillés à l'annexe 1. Par contre, il est connu que la phase ζ-Cu_5Ge est désordonnée et que les concentrations locales de cuivre peuvent varier. Ces valeurs ne représentent que la concentration moyenne d'un monocristal de chacune des phases.

La figure 1-4 présente la structure cristalline de la phase ζ-Cu_5Ge. Les atomes visibles aux nœuds de la maille élémentaire peuvent être aléatoirement du cuivre et du germanium, avec une composition moyenne de la phase entre 81.7 et 88.5 % at. de cuivre tel que mentionné au tableau 1-2.

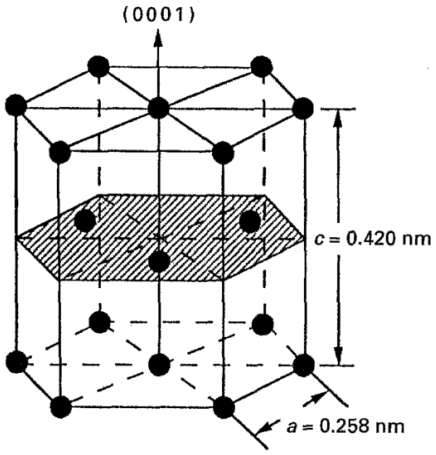


Figure 1-4 : Structure cristalline de la phase ζ-Cu_5Ge [13]

La cinétique des réactions entre le cuivre et le germanium a été étudiée par Stella Q. Hong et coll. en 1991 [18] et par Z. Wang et coll. en 1996 [12]. Selon leurs résultats, la phase ε1-Cu_3Ge est la seule à se former dans leurs couples de diffusion à des températures inférieures à 420°C et le cuivre est la seule espèce diffusante. Une étude publiée en 2006 démontre par contre la présence de lacunes de Kirkendall (*Kirkendall voids*) dans des échantillons de cuivre/germanium suite à la formation de la phase ε1-Cu_3Ge, ce qui implique une diffusion simultanée du cuivre et du germanium à des vitesses de diffusion différentes au cours de la réaction [3], avec le cuivre comme principale espèce diffusante. La croissance de la phase ε1-Cu_3Ge serait limitée par la diffusion du cuivre, contrairement à la phase ζ-Cu_5Ge, pour laquelle la croissance serait limitée par la germination. La diffusion responsable de la formation de la phase ε1-Cu_3Ge aurait principalement lieu le long des joints de grains [12]. La formation de la phase prendrait place à l'interface entre le germanium polycristallin et le germaniure. C'est cette interface qui servirait de centre de germination pour la phase ε1-Cu_3Ge. Selon différentes observations en MET, les interfaces cuivre/germaniure et germanium/germaniure sont très abruptes [12].

Lorsque le germanium impliqué dans la réaction est amorphe, le cuivre et le germanium formeraient d'abord un germaniure, après quoi la cristallisation du germanium amorphe serait amorcée [25]. La cristallisation du germanium aurait alors lieu à l'interface germanium/germaniure [12]. L'énergie d'activation pour la croissance de la phase ε1-Cu_3Ge dans des couches minces serait entre 0.85eV et 1eV/atome [12],[18], dépendamment de la taille des grains formés. La phase ε1-Cu_3Ge est rapportée comme étant la première à se former dans les

échantillons à cause de sa basse enthalpie de formation [26]. La taille des grains de Cu_3Ge formés au cours de recuits serait indépendante de l'épaisseur de la couche et de la durée du recuit dans des couches minces d'une épaisseur inférieure à 200nm (entre 10nm et 200nm), avec une taille de grain moyenne d'environ 30nm et variant entre 10nm et 50nm [1] (voir figure 1-5). Pour ces échantillons, le libre parcours moyen des électrons calculé est d'environ 150nm, soit cinq fois plus que la dimension moyenne des grains formés [1]. De plus, des études faites sur des nanocristaux de ε1-Cu_3Ge créés par des méthodes mécaniques de formation d'alliages démontrent que les grains formés ont initialement une taille d'environ 20nm et demeurent nanocristallins à 45nm après un traitement thermique à 76% de la température de fusion [19]. Ces nanocristaux possèdent une résistivité comparable à celle mesurée sur des échantillons plus épais [19].

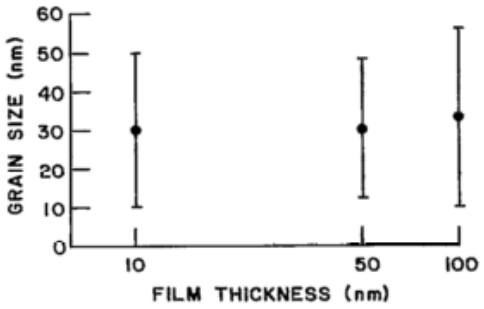


Figure 1-5 : Taille des grains de la phase ε1-Cu_3Ge formés en fonction de l'épaisseur de l'échantillon [1]

En ce qui concerne les propriétés électriques de la phase ε1-Cu_3Ge, la résistance mesurée n'est pas affectée par la taille des grains constituant l'échantillon ni par la densité de joints de grains [1],[19]. Le libre parcours moyen des porteurs majoritaires dans la phase ε1-Cu_3Ge, les trous, a été calculé à partir des données obtenues par Aboelfotoh et coll. sur la magnétorésistance de leurs échantillons, en estimant la vitesse de Fermi pour une surface de Fermi sphérique et en supposant une structure de bande constituée d'une ou deux bandes.

Finalement, la résistivité des couches formées augmente avec une diminution de l'épaisseur à cause de la diffusion des porteurs à la surface de la couche [1], qui est un des principaux contributeurs à la résistivité de cette phase (voir figure 1-6). À la figure 1-6, la résistivité mesurée augmente avec la diminution de l'épaisseur de la couche à cause de l'augmentation de la contribution de la diffusion à la surface. La sous-figure incluse dans la figure 1-6 présente la théorie de Fuchs qui permet d'évaluer la contribution de la diffusion de

surface sur la résistivité normalisée en fonction de l'épaisseur de la couche divisée par le libre parcours moyen. Les points expérimentaux y sont présentés et permettent de déterminer que la diffusion à la surface est complètement diffuse et que la diffusion de surface est un des principaux contributeurs à la résistivité de la phase ε1-Cu_3Ge.

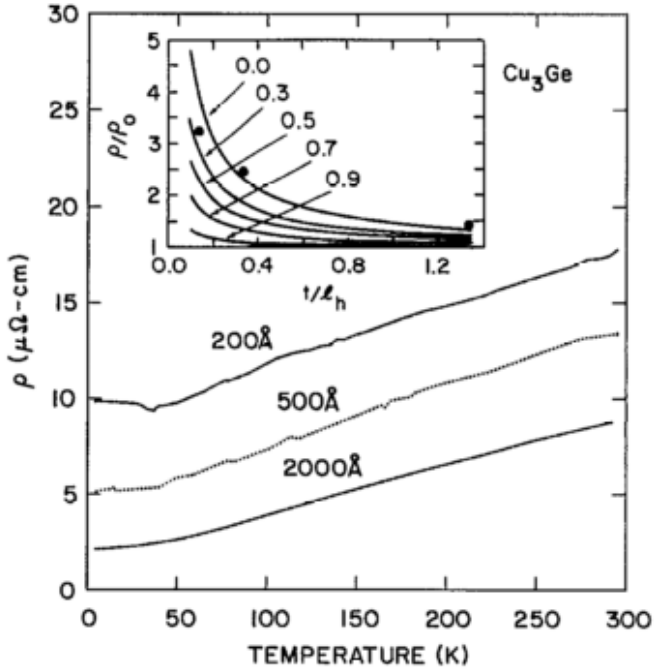


Figure 1-6 : Résistivité de la phase ε1-Cu_3Ge en fonction de la température et de l'épaisseur de l'échantillon [1]. En sous-figure, la résistivité normalisée en fonction de l'épaisseur de la couche divisée par le libre parcours moyen.

La phase ζ-Cu_5Ge a une résistivité de l'ordre de 47μΩ·cm à la température de la pièce (T≈300K) [21], alors que la résistivité de la phase ε1-Cu_3Ge peut atteindre une valeur aussi basse que 5.5μΩ·cm[1], aussi à la température de la pièce. Il est mentionné par d'Heurle et coll. [21] qu'une grande densité de défauts structurels favorise la formation de la phase ε1-Cu_3Ge à basse température. Par contre, ces défauts devraient avoir un impact négatif sur la résistivité du composé. La phase ε1-Cu_3Ge se formerait donc rapidement grâce aux défauts de structures avant de former un ordre à longue portée, ce qui expliquerait la faible résistivité mesurée en dépit de la basse température de formation.

Finalement, la figure 1-7 tirée des travaux d'Aboelfotoh et coll. [13] présente les phases devant se former dans des échantillons bicouches de cuivre et de germanium entre 80nm et 200nm d'épaisseur et de concentrations atomiques de cuivre entre 50 et 100% ainsi que la

résistivité attendue en fonction de la concentration atomique de germanium présente. La lettre grecque α y représente le cuivre. La figure 1-7b) présente la résistivité théorique calculée à partir de la théorie sur les solutions liquides pour donner un ordre de grandeur des résistivités attendues des différentes phases les unes par rapport aux autres. La figure 1-7c) présente quant à elle la résistivité mesurée par Aboelfotoh et coll. sur les échantillons à la température de la pièce après la réaction complète du germanium et du cuivre.

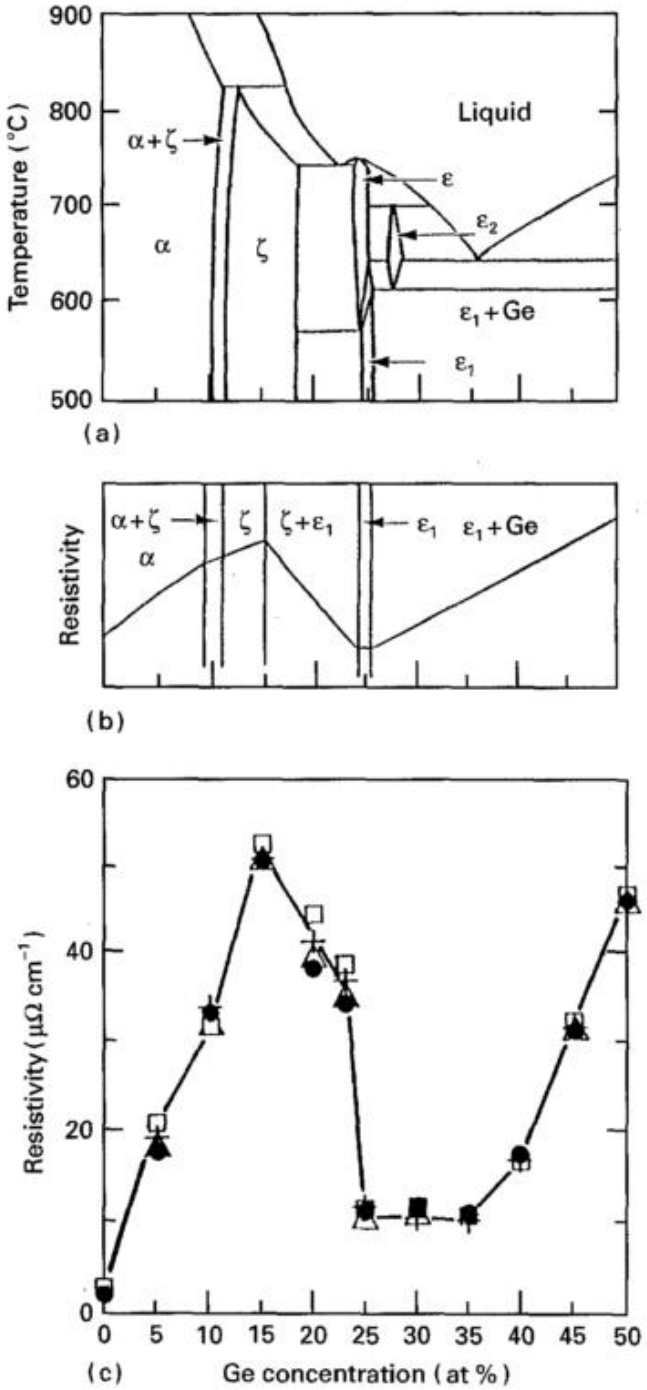


Figure 1-7 : Phases formées et résistivité attendue en fonction de la concentration atomique de germanium (%) de la bicouche de cuivre/germanium [16]

Ce mémoire aura donc pour objectif de venir corroborer les résultats obtenus dans la littérature en ce qui concerne la phase ε1-Cu_3Ge, en plus de combler des lacunes en ce qui concerne les séquences de formation de phases et la texture des couches formées dans le système cuivre-germanium ainsi qu'au niveau des phases métastables ε-Cu_3Ge et ε2-Cu_3Ge.

CHAPITRE 2 MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

Les différentes techniques expérimentales utilisées pour ce projet de recherche sont décrites dans ce chapitre. Tout d'abord, la fabrication des échantillons sera abordée. Ensuite, les différentes techniques de caractérisation utilisées, soit la diffraction des rayons X (DRX), et plus particulièrement les analyses de DRX *in situ* avec source synchrotron et mesure simultanée de la résistance électrique, les analyses de diffraction en géométrie Bragg-Brentano et la cartographie de l'espace réciproque seront décrites.

2.1 Échantillons

Les échantillons utilisés pour la caractérisation des propriétés cristallographiques et électriques des germaniures de cuivre ont été fabriqués par la compagnie IBM dans ses installations de Yorktown Heights, dans l'état de New York, dans un système de dépôt par pulvérisation magnétron MRC-643. Ces échantillons sont constitués d'un substrat de silicium (001) préalablement recouvert d'une couche inerte de 50nm de nitrure de silicium (Si_3N_4) amorphe. Par la suite, des couches de germanium puis de cuivre d'épaisseurs variables sont déposées par pulvérisation magnétron à la température de la pièce. Le vide de base présent dans l'appareil de pulvérisation est de 1×10^{-9} Torr et la pression d'argon, gaz inerte, utilisée pendant le dépôt a été maintenue à 10 mTorr. Pour l'étude des réactions entre le cuivre et le germanium, nous avons opté pour le silicium (100), car il est très utilisé dans l'industrie, et donc facilement disponible et peu onéreux. De plus, le choix du substrat a très peu d'influence sur les résultats obtenus comme il ne joue aucun rôle direct dans les réactions en phase solide étudiées, les couches étant déposées sur Si_3N_4. Aussi, cette orientation a pour avantage de faciliter l'alignement du système avant d'acquérir la cartographie de l'espace réciproque de l'échantillon. Par contre, il est à noter que la microstructure de la couche de nitrure peut être influencée par la structure cristalline du substrat sur laquelle elle est déposée et peut influencer indirectement celle des couches de cuivre et de germanium déposées par après, ce qui pourra avoir un impact sur la texture des phases qui se formeront au cours des différents recuits. De plus, aucune couche de protection n'est déposée sur le cuivre pour prévenir la formation d'un oxyde. Selon un article de Keil at al. [23], la couche d'oxyde formée à la température de la pièce sur une couche de cuivre pur de 90nm d'épaisseur fait environ 3nm d'épaisseur, avec environ 1.3nm de CuO en contact direct avec l'atmosphère et 2nm de Cu_2O entre cette couche et le cuivre pur restant. Il est possible

que la présence d'oxygène vienne impacter la séquence de formation de phases dans les différents échantillons. Par contre, selon les résultats de Gaudet et coll. sur couches de métaux réagissant avec le germanium , il semblerait que l'ajout d'une couche de protection à la surface du cuivre n'ait pas d'impact sur la séquence de formation des phases observée dans le cas de réactions entre le cuivre et le germanium [27].

La couche de nitrure de silicium (Si_3N_4) sert entre autres d'isolant électrique, ce qui permet de mesurer la résistance des bicouches *in situ* au cours des recuits. Cette technique nous donnera un point de vue complémentaire à la DRX sur les réactions ayant lieu dans les échantillons. Comme l'ont démontré Aboelfotoh et coll. [13], les variations de la résistivité nous renseignent sur les phases formées dans l'échantillon. De plus, le Si_3N_4 forme une barrière de diffusion entre le silicium et les bicouches de cuivre et de germanium afin d'éviter toute diffusion des matériaux réactifs en dehors des bicouches ou du silicium à l'intérieur du système, ce qui s'avère nécessaire selon les travaux de Aboelfotoh et coll. sur la stabilité des couches minces de germaniures de cuivre en présence de Si et de SiO_2 [2]. Il est possible qu'une couche mince d'oxyde inerte et stable en température se soit formée à la surface de la couche de Si_3N_4 et que des impuretés soient présentes dans celle-ci [28].

Des analyses par faisceau d'ions ont permis de déterminer les épaisseurs de cuivre et de germanium des échantillons. Le calcul de leur concentration atomique de cuivre a permis de déterminer leur position dans le diagramme d'équilibre du système Cu-Ge.

La première technique, appelée « spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford » (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*, ou *RBS*), consiste à percuter les échantillons avec des ions à haute énergie cinétique. En mesurant l'énergie des ions ayant été rétrodiffusés, on obtient de l'information sur la nature et la position (et donc la profondeur) des atomes de l'échantillon.

La seconde technique, soit l'émission de rayons X induite par des particules (*Particle Induced X-Ray Emission*, ou *PIXE*), sert à déterminer la composition d'un échantillon de manière non destructive en analysant le spectre de rayons X émis suite à un bombardement d'ions 4He+ avec une énergie de 2.3MeV. Lorsqu'un ion percute un atome de l'échantillon, il provoque parfois l'éjection d'un électron de cœur de cet atome. La transition d'un électron d'une couche supérieure vers cette place vacante dans l'orbitale électronique provoque dans certains cas

l'émission d'un rayon X dont l'énergie est caractéristique de l'atome. Analyser le spectre de rayons X émis permet donc d'identifier la nature des atomes constituant l'échantillon.

En combinant les informations acquises par ces deux méthodes, on peut déterminer la distribution en profondeur des atomes de l'échantillon ainsi que les épaisseurs de cuivre et de germanium des bicouches après leur fabrication.

Avec les épaisseurs mesurées par RBS-PIXE, les concentrations de cuivre et de germanium des différents échantillons ont été calculées (voir Annexe 2 pour les détails des calculs). Ces concentrations ont permis de positionner les échantillons dans le diagramme d'équilibre du système cuivre-germanium de façon à anticiper les transitions de phase pouvant survenir et les différentes phases pouvant se former au cours de recuits. Les valeurs de concentration calculées seront considérées comme exactes bien qu'elles comportent une incertitude due à l'hypothèse selon laquelle les couches possèdent la même densité que les matériaux monocristallins. Pour le Germanium, la différence de densité entre sa structure monocristalline et amorphe est d'environ 5% [29], [30]. La densité du cuivre est de 8.95g/cm^3 [31] et c'est cette valeur qui sera utilisée pour le calcul de la concentration des échantillons.

Le tableau 2-1 présente les caractéristiques des 7 différents échantillons utilisés dans le cadre de ce projet de recherche. Ce sont des bicouches qui ont été fabriquées par pulvérisation magnétron successive de germanium puis de cuivre sur une couche de nitrure de silicium (Si_3N_4), formée auparavant par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) sur une tranche de silicium d'orientation (100). t_{Cu} et t_{Ge} représentent les épaisseurs de cuivre et de germanium et C_{Cu} est la concentration atomique de cuivre en pourcentage. La colonne « Lettre » correspond aux lettres utilisées pour identifier les échantillons sur le diagramme d'équilibre des figures 2-2 et 2-3.

Tableau 2-1 : Liste des échantillons utilisés

	Nom de l'échantillon	t_{Cu}	t_{Ge}	C_{cu} min	C_{cu} max	C_{Cu} moy	Lettre
	-	(nm)	(nm)	(% atomique)			-
Couches « épaisses »	CG1	28,1 ± 3,0	21,1 ± 2,0	68	76	**72**	A
	CG2	37,0 ± 5,0	15,5 ± 3,0	77	87	**82**	B
	CG3	42,1 ± 3,0	19,2 ± 2,0	78	83	**81**	C
	CG4	69,1 ± 3,0	20,3 ± 2,0	85	88	**87**	D
Couches de 20nm	20nm_1	12,4 ± 1,0	7,9 ± 1,0	71	79	**75**	E
	20nm_2	14,2 ± 1,0	6,2 ± 1,0	78	85	**81**	F
	20nm_3	14,9 ± 1,0	5,3 ± 1,0	81	88	**84**	G

Un exemple typique d'échantillon bicouche est présenté à la figure 2-1.

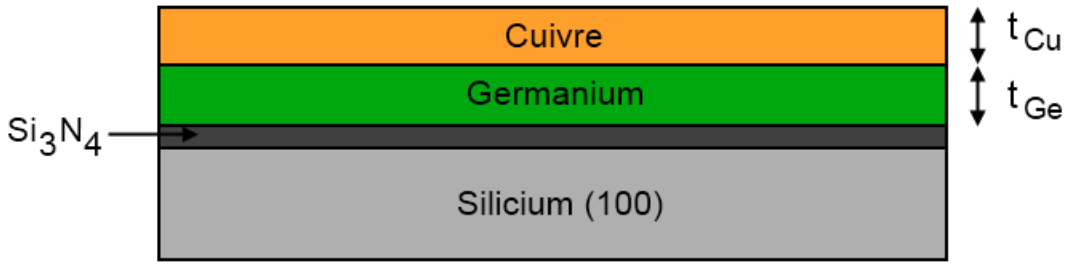


Figure 2-1 : Exemple d'échantillon bicouche sur substrat de silicium (100).

Les figures 2-2 et 2-3 présentes la région riche en cuivre du diagramme d'équilibre du système Cu-Ge. Les échantillons y sont identifiés en fonction de leur concentration atomique moyenne de cuivre par des lignes verticales pointillées ainsi que les lettres attribuées au tableau 2-1. La figure 2-2 présente les échantillons CGX et la figure 2-3 les échantillons 20nm_X. Les régions d'incertitudes, centrées sur les lignes verticales pointillées, définissent les plages de concentration atomique de cuivre possibles en fonction de l'incertitude sur les mesures RBS-PIXE pour chacun des échantillons.

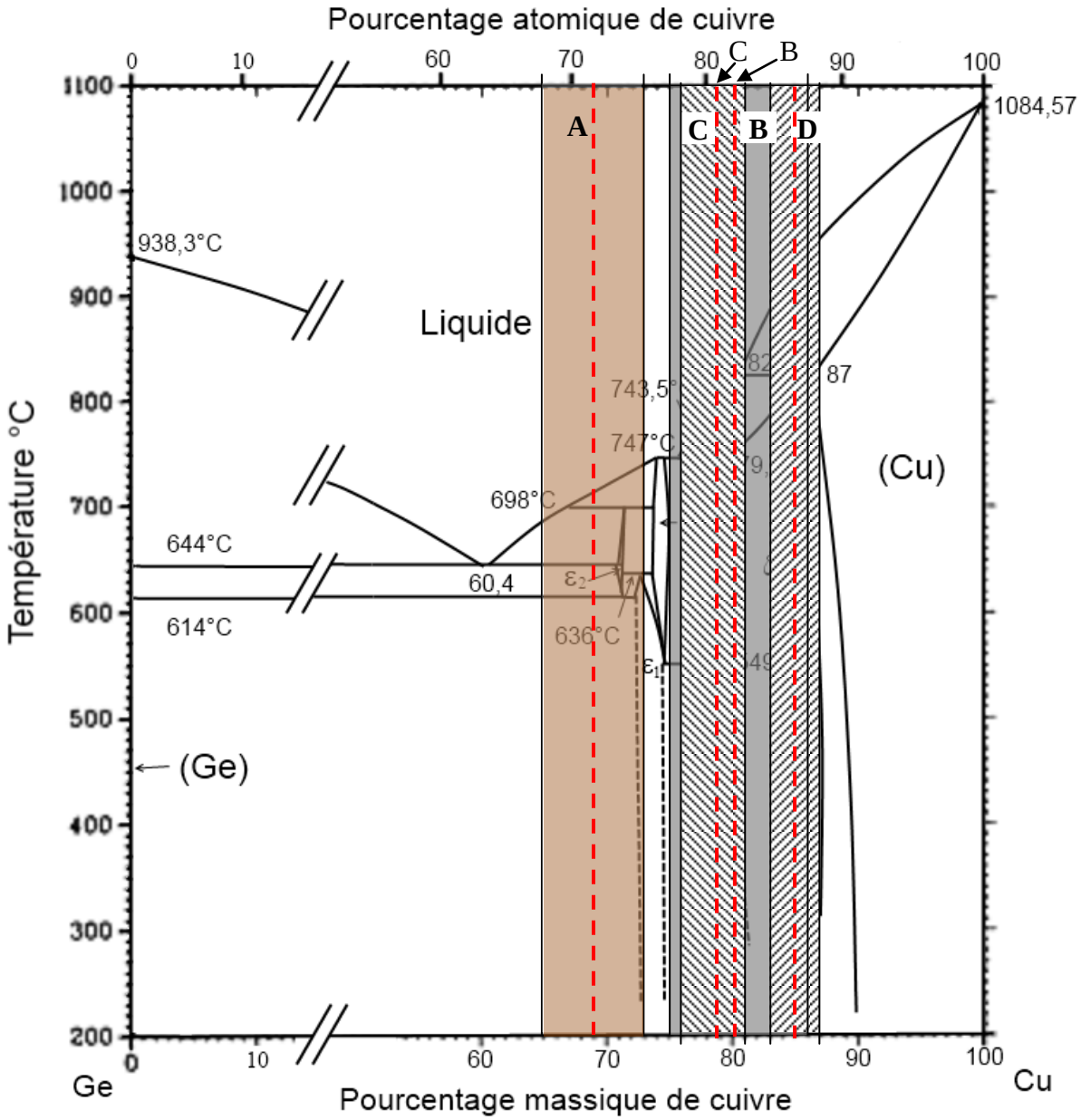


Figure 2-2 : Régions d'incertitude pour la composition des échantillons CGX

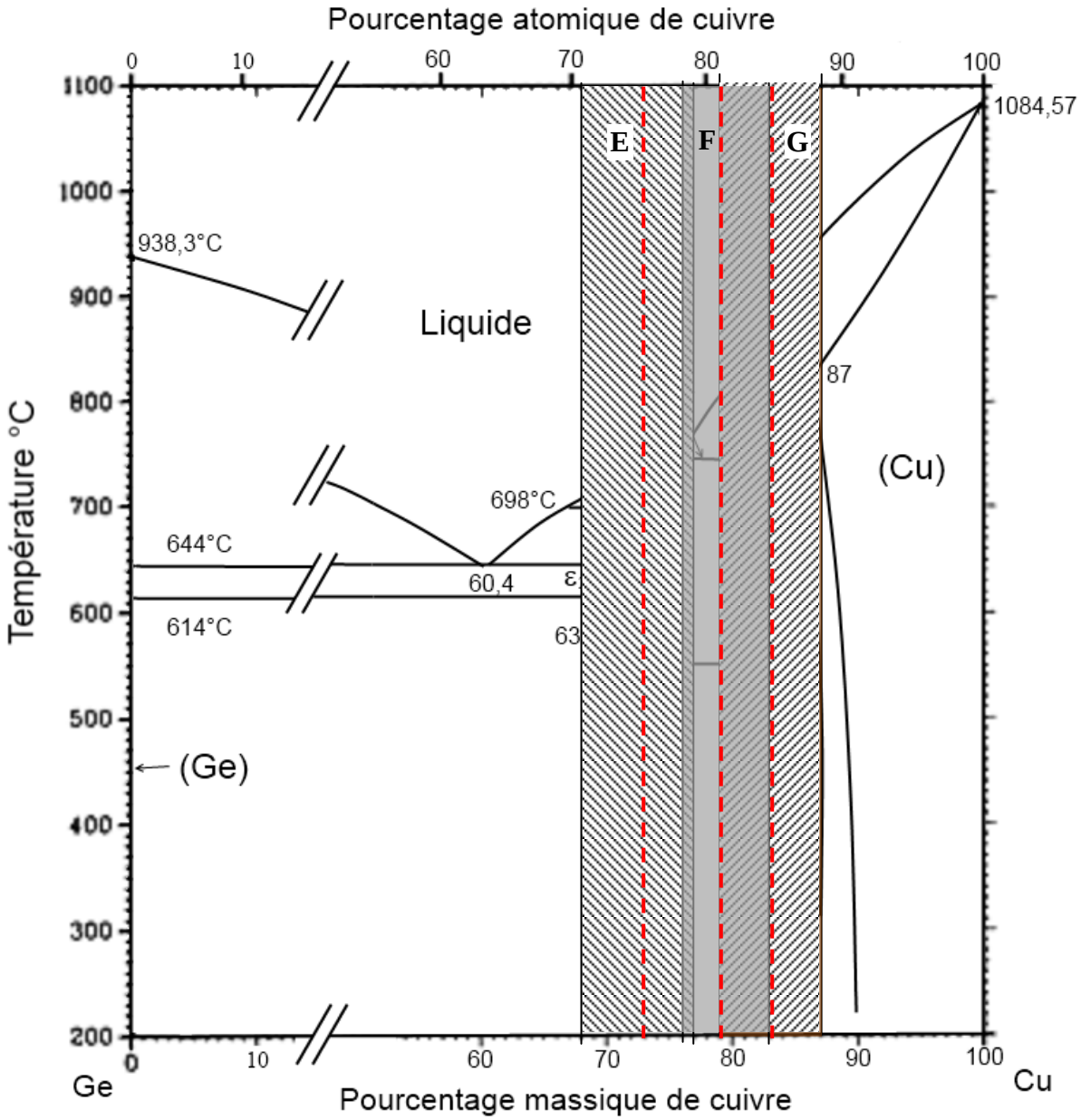


Figure 2-3 : Plages de concentrations en cuivre estimées par RBS-PIXE pour les échantillons 20nm_X

Les échantillons fabriqués sont tous riches en cuivre et permettent théoriquement de former tous les composés binaires du système cuivre-germanium. Selon les concentrations calculées à partir des mesures RBS-PIXE, les échantillons plus épais, identifiés par les lettres A, B, C et D à la figure 2-2, forment tous les composés binaires du système au cours de recuits jusqu'à une température de 850°C et ont donc permis d'identifier les angles de diffraction des phases du système cuivre-germanium qui n'étaient pas disponibles dans la littérature. Les différentes phases du système cuivre-germanium ont été « fixées » par des trempes dans le but d'en analyser les

propriétés cristallographiques à la température de la pièce avec des méthodes *ex-situ*. Ces trempes consistent en un refroidissement rapide d'environ 25°C/s des échantillons après recuit grâce au système de refroidissement à l'eau du support à échantillon. Les températures des trempes ont été déterminées par les analyses DRX *in situ*. Des analyses θ-2θ ont permis de vérifier les phases présentes après les trempes. Ces deux techniques de caractérisation seront présentées en détail à la section 2.2.

Les échantillons de 20nm d'épaisseur (lettres E, F et G à la figure 2-3) permettront de vérifier l'impact de l'épaisseur de la couche sur la séquence de formation des phases et sur les températures de transition. Des analyses de DRX *in situ* pendant recuit permettront d'observer les transitions de phase dans ces échantillons. Les phases présentes seront identifiées avec les positions angulaires des pics de diffraction obtenus avec les échantillons A, B C et D. Une analyse θ-2θ sera faite sur des échantillons trempés pour vérifier leur composition après la trempe.

La séquence de formation des phases attendue pour la concentration moyenne des échantillons selon le diagramme d'équilibre du système cuivre-germanium pour chacun des sept échantillons est présentée au tableau 2-2. Ces séquences de formation supposent qu'il n'y a aucune limitation due à la vitesse de diffusion des atomes dans les différents échantillons.

Tableau 2-2 : Températures attendues des transitions de phase dans les différents échantillons

Nom	Lettre	T°	Phases	
CG1	A	Initiale	Ge	Cu
		< 614°C	Ge	ε1-Cu_3Ge
		614°C	Ge	ε2-Cu_3Ge
		644°C	ε2-Cu_3Ge	solution liquide
		698°C	ε- Cu_3Ge	solution liquide
		715°C	Liquide	
CG2	B	Initiale	Ge	Cu
		< 490°C	ε1-Cu_3Ge	ζ-Cu_5Ge
		490°C	ζ-Cu_5Ge	
		750°C	ζ-Cu_5Ge	solution liquide
		820°C	Liquide	

CG3	**C**	Initiale	Ge	Cu
		< 549,5°C	ε1-Cu_3Ge	ζ-Cu_5Ge
		549,5°C	ε-Cu_3Ge	ζ-Cu_5Ge
		743,5°C	ζ-Cu_5Ge	solution liquide
		810°C	Liquide	
CG4	**D**	Initiale	Ge	Cu
		< 750°C	ζ-Cu_5Ge	
		750°C	ζ-Cu_5Ge	Cu
		824°C	Cu	solution liquide
		865°C	Liquide	
20nm_1	**E**	Initiale	Ge	Cu
		< 636°C	ε1-Cu_3Ge	
		636°C	ε2-Cu_3Ge	ε-Cu_3Ge
		698°C	ε-Cu_3Ge	solution liquide
		740°C	Liquide	
20nm_2	**F**	Initiale	Ge	Cu
		< 549,5°C	ε1-Cu_3Ge	ζ-Cu_5Ge
		549,5°C	ε-Cu_3Ge	ζ-Cu_5Ge
		743,5°C	ζ-Cu_5Ge	solution liquide
		810°C	Liquide	
20nm_3	**G**	Initiale	Ge	Cu
		< 770°C	ζ-Cu_5Ge	
		770°C	ζ-Cu_5Ge	solution liquide
		824°C	Cu	solution liquide
		865°C	Liquide	

Ceci conclut la présentation des échantillons utilisés pour ce travail de recherche. La prochaine section portera sur les techniques de caractérisation utilisées.

2.2 Techniques de caractérisation

Différentes techniques de caractérisation ont permis d'analyser les propriétés des échantillons et des phases du système cuivre-germanium. Ces techniques sont décrites sommairement dans les paragraphes qui suivent. Les montages expérimentaux et les paramètres d'acquisition des données sont aussi présentés.

2.2.1 Diffraction des rayons X (*DRX*) avec source synchrotron

La DRX avec source synchrotron repose sur la diffusion élastique cohérente de rayons X par des matériaux cristallins. L'interférence constructive ou destructive entre les rayons X diffusés par le matériau cristallin donne une courbe de diffraction caractéristique du matériau. La position des pics de diffraction formant la courbe dépend de la distance interréticulaire entre les plans cristallins du matériau (d_{hkl}), de l'angle d'incidence du faisceau de rayons X (θ) ainsi que de la longueur d'onde des rayons X utilisés (λ). Cette interaction est régie par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \qquad (2.1)$$

La loi de Bragg stipule qu'une onde électromagnétique de longueur d'onde λ sera diffractée par les plans cristallins possédant des indices de Miller (hkl) associés à une distance interréticulaire d_{hkl} lorsque cette onde électromagnétique atteint l'échantillon avec un angle d'incidence θ, soit l'angle de Bragg, mesuré par rapport au plan diffractant. La lettre *n* indique l'ordre de diffraction, qui sera ici toujours considéré comme unitaire.

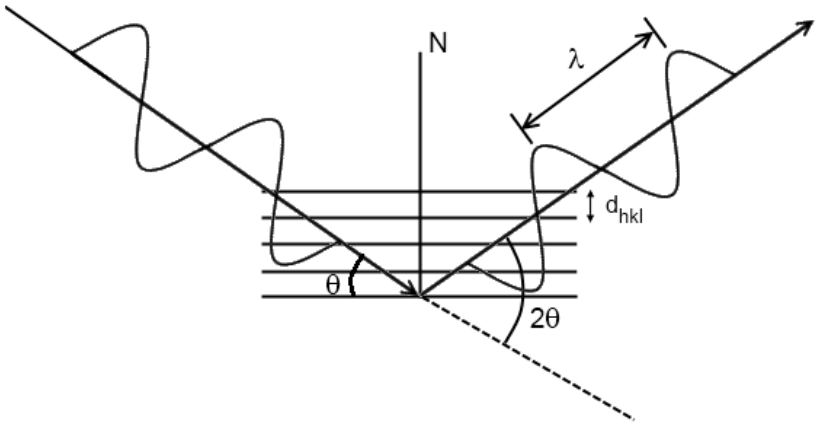


Figure 2-4 : Représentation schématique de la loi de Bragg.

La figure 2-4 représente schématiquement la diffraction d'un rayon X de longueur d'onde λ et d'angle d'incidence θ qui est diffracté à un angle 2θ par un réseau cristallin de distance interréticulaire d_{hkl}. L'axe normal aux plans interréticulaires est identifié par la lettre *N*.

Deux montages expérimentaux ont servi aux mesures de DRX avec source synchrotron. Ils sont situés sur les lignes X20A et X20C du *National Synchrotron Light Source* (NSLS) au *Brookhaven National Laboratory (BNL)*, situé sur Long Island dans l'état de New York. Le montage de la ligne X20C permet des mesures de DRX *in situ* et des analyses θ-2θ alors que le

montage de la ligne X20A permet la cartographie de l'espace réciproque d'un échantillon par l'acquisition de multiples figures de pôles. Ces techniques de caractérisation seront décrites en détail suite à la présentation du montage qui leur est associé.

Montage de la ligne X20C

Comme mentionné précédemment, le montage de la ligne X20C permet l'acquisition de courbes de DRX en temps réel au cours d'un recuit, ce qui correspond à la technique de DRX *in situ*. Ce montage permet également d'effectuer un balayage angulaire du détecteur et de l'échantillon selon la configuration Bragg-Brentano pour obtenir une analyse θ-2θ à température constante sur un échantillon tel que déposé ou trempé.

Le rayonnement synchrotron étant un rayonnement électromagnétique polychromatique, un monochromateur multicouche constitué d'une alternance de couches de tungstène et de silicium d'une période de 2.3nm[11] est utilisé pour sélectionner le rayonnement d'une énergie centrée à 6.9keV (rayons X), ce qui correspond à une longueur d'onde $\lambda = (0.179 \pm 0.002)$nm, avec une résolution en énergie dE/E = 0.011. Cette énergie est calibrée à partir de l'absorption de la raie K du Fer. La longueur d'onde sélectionnée est idéale pour effectuer des expériences de diffraction sur des matériaux cristallins, car elle est du même ordre de grandeur que leurs distances interréticulaires. Le faisceau de rayons X a une dimension de 1 mm x 0.8 mm à la surface de l'échantillon. L'acquisition de courbes de DRX en temps réel au cours d'un recuit nécessite un signal assez intense pour limiter le temps d'acquisition des courbes et obtenir une résolution temporelle permettant de détecter toute réorganisation de la structure cristalline de l'échantillon provoquée par une transition de phase. L'intensité du faisceau incident au niveau de l'échantillon est donc l'élément à prioriser lors de la sélection du monochromateur. La résolution en énergie du faisceau incident est alors plus faible, ce qui vient nuire à la résolution angulaire des pics de diffraction, mais permet par contre d'obtenir des pics de diffraction détectables même pour des quantités très faibles de matériau et des temps d'intégration très courts. Dans le cadre de ce travail de recherche, le temps d'acquisition d'une courbe est de 0.5 seconde pour les mesures de DRX *in situ* et de 0.15 seconde pour les analyses θ-2θ.

La figure 2-5 présente les éléments principaux du montage de la ligne X20C.

[11]Source: http://beamlines.ps.bnl.gov/beamline.aspx?blid=X20C

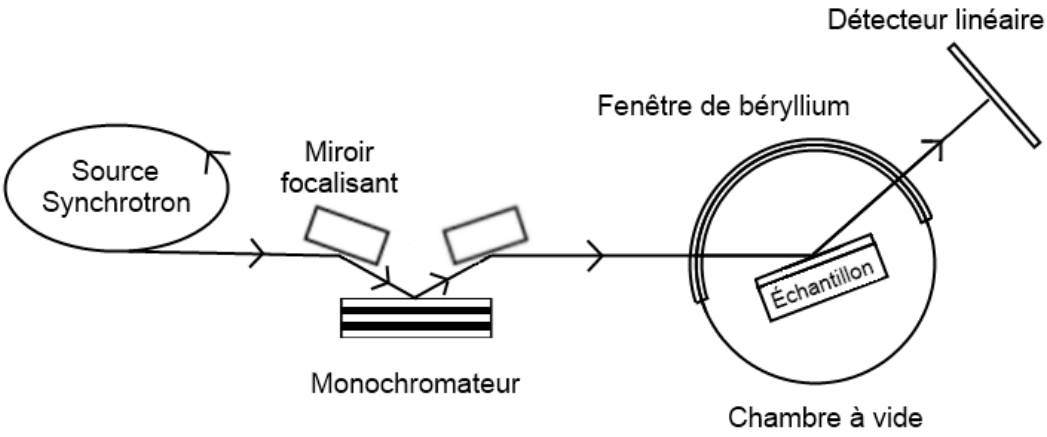


Figure 2-5 : Montage de DRX *in situ* avec source synchrotron de la ligne X20C

L'échantillon repose sur un support muni d'un élément chauffant situé dans une chambre à vide pouvant être purgée avec des gaz inertes tel l'hélium et l'azote. La figure 2-6 présente une vue rapprochée du support à échantillon.

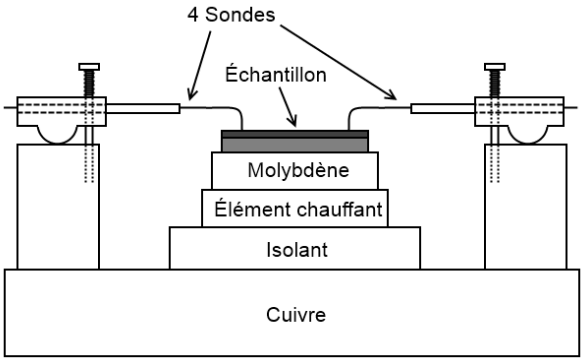


Figure 2-6 : Vue schématique rapprochée du support à échantillon

L'échantillon est déposé sur un bloc de molybdène. Ce matériau réfractaire possède une bonne conductivité thermique et une excellente stabilité chimique, ce qui en fait un matériau de contact idéal pour effectuer des recuits. Ce bloc sert d'intermédiaire entre l'élément chauffant et l'échantillon. Un thermocouple (non montré) permet de mesurer la température au niveau du bloc de molybdène en temps réel au cours du recuit. Une calibration à partir des eutectiques de trois différents métaux (Au, Al, Ag) avec le silicium permet d'assurer un bon contrôle de la température lors des recuits, car la température au niveau de l'échantillon n'est pas mesurée directement. Effectivement, les températures des eutectiques du silicium avec ces métaux (Au : 363°C, Al : 577°C, Ag : 835°C) sont des constantes, et en détectant le début de cet eutectique avec le faisceau synchrotron il est possible d'associer la température mesurée par le thermocouple

à une température réelle à la surface de l'échantillon. L'incertitude sur la température corrigée est d'environ ±3°C [32].

Un système de mesure de la résistance à quatre pointes, dont les sondes sont identifiées à la figure 2-6, est intégré au montage. Il permet de mesurer la résistance d'un échantillon au cours du recuit si cette couche est isolée électriquement du substrat. Pour étudier les réactions entre le cuivre et le germanium, il a été décidé d'utiliser des tranches de silicium (100), peu dispendieuses, et d'y déposer une couche de nitrure de silicium (Si_3N_4). Ce matériau est un isolant électrique possédant plusieurs qualités, notamment de bonnes propriétés mécaniques avec son excellente résistance aux écarts de température ainsi qu'une bonne stabilité chimique. Il sert aussi de barrière de diffusion afin d'éviter des réactions entre le substrat de silicium et les bicouches de cuivre et de germanium.

Les sondes du système de mesure de la résistance à quatre pointes permettent aussi de tenir l'échantillon en place sur le bloc de molybdène de façon à maximiser leur contact et assurer un bon transfert de chaleur au cours des recuits. Le bloc de cuivre sous le matériau isolant est refroidi à l'eau, ce qui permet de contrôler efficacement l'augmentation de la température lors des recuits en plus de permettre de refroidir l'échantillon rapidement au cours des trempes. La rampe de température utilisée pour tous les recuits effectués dans le cadre de ce travail est de 3°C/s.

La fenêtre de béryllium permet de laisser passer le faisceau de rayons X au travers de la chambre et permet ainsi de maximiser le signal reçu par le détecteur. De plus, celle-ci ne compromet pas l'intégrité structurelle de la chambre à vide, qui peut soutenir un vide de l'ordre de 10^{-7} Torr.

Le montage de la ligne X20C comporte trois axes de rotation permettant de modifier les conditions d'analyse de l'échantillon. Ces axes sont identifiés par les appellations θ, 2θ et χ. La figure 2-7 présente les axes de rotation θ et 2θ, et l'axe χ (non montré) correspond à une rotation dans un plan perpendiculaire à celui du schéma. L'axe χ permet de faire basculer l'échantillon dans un plan perpendiculaire à celui formé par la source, le point central de l'échantillon et le détecteur. Il permet d'éliminer les pics de diffraction du substrat monocristallin des analyses de DRX *in situ* et des analyses θ-2θ s'il advenait que l'alignement initial les rende visibles dans les courbes acquises. L'angle de cet axe sera gardé constant pour les mesures effectuées dans ce mémoire. L'axe θ permet à l'échantillon d'effectuer une rotation dans le plan contenant le

faisceau de rayons X incident et le détecteur. Cet axe permet de définir l'angle d'incidence du faisceau de rayons X par une rotation de la chambre à vide contenant l'échantillon. Cet angle sera noté θ dans l'ensemble de ce travail. Finalement, l'axe 2θ permet de définir la position du détecteur en lui faisant effectuer une rotation autour d'un axe central par rapport à la surface de l'échantillon, dans le plan formé par la source de rayons X, l'échantillon et le détecteur. La notation 2θ sera utilisée pour représenter l'angle entre la projection du faisceau incident à travers l'échantillon et l'axe du détecteur. Il est à noter que l'utilisation des axes de rotation varie selon le type d'analyse effectuée et les deux utilisations particulières, soit l'analyse de DRX *in situ* de pendant recuit et l'analyse θ-2θ, seront traitées dans les sous-sections 2.2.1.1 et 2.2.1.2.

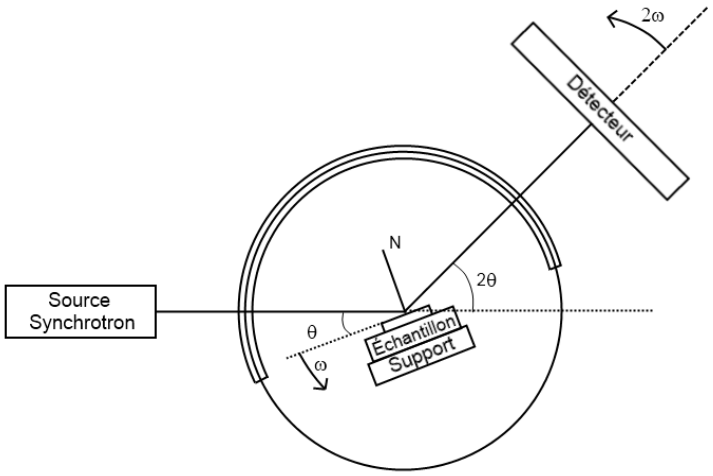


Figure 2-7 : Schéma du montage expérimental pour les analyses θ-2θ

Le détecteur utilisé dans le montage de la ligne X20C est un capteur CCD linéaire de 1024 pixels qui permet de couvrir une plage d'angles 2θ de 14° à la distance échantillon-détecteur utilisée dans le montage actuel. Pour des mesures de DRX *in situ*, sa position est fixée avant le recuit et une courbe de DRX est acquise pour ces 14° à chaque intervalle de 0.5 seconde durant le recuit. Dans le cas des analyses θ-2θ, le détecteur est centré à un angle 2θ équivalent au double de l'angle θ, soit l'angle d'incidence du faisceau de rayons X à la surface de l'échantillon. Au cours de la mesure, l'échantillon subit une rotation dans le plan formé par la source et le détecteur à une vitesse angulaire ω, alors que le détecteur se déplace au double de cette vitesse, soit 2ω, afin de conserver la géométrie de Bragg-Brentano ($2\theta = 2*\theta$) au centre du détecteur.

En connaissant la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident ainsi que les propriétés géométriques du montage utilisé pour effectuer l'expérience de diffraction, il est alors possible de calculer la distance interréticulaire associée à chacun des pics de diffraction perçus

par le détecteur et ainsi d'identifier les phases se trouvant dans l'échantillon au moment de la mesure.

2.2.1.1 Mesure de DRX *in situ*

Pour les mesures de DRX *in situ* pendant recuit, le détecteur linéaire et le support à échantillon restent immobiles. Ceci permet de percevoir l'apparition, la disparition et la variation d'intensité des pics de diffraction localisés sur une plage d'angles 2θ d'une largeur de 14°. Cette valeur est limitée par la géométrie du montage expérimental, notamment la distance entre le détecteur et l'échantillon, ainsi que par la taille du détecteur. Le support à échantillon et le détecteur sont positionnés avant le début de l'analyse en fonction de la gamme d'angles 2θ à observer. Pour les mesures de DRX *in situ*, le centre du détecteur est positionné à un angle 2θ correspondant au centre de la région angulaire à analyser, et l'échantillon est positionné de façon à ce que l'angle d'incidence du faisceau de rayons X θ soit deux fois plus petit. Avant la mesure, l'échantillon est amené à une température initiale de 100°C, après quoi il est chauffé à un taux constant jusqu'à atteindre une température cible. Avec les paramètres utilisés pour ce travail de recherche, soit un temps d'acquisition de 0.5 seconde pour une rampe à 3°C/s, on obtient une résolution d'environ 0.75°C sur la température de formation des phases. Une courbe de diffraction des rayons X est donc acquise pour la plage angulaire couverte par le détecteur toutes les 0.5 seconde. L'ensemble des courbes est mis bout à bout afin de représenter la variation d'intensité des pics de diffraction au cours du recuit selon une échelle de température. Il est à noter qu'un temps d'acquisition trop court diminue l'intensité du signal perçu. Ainsi, pour des couches très minces, il peut être intéressant de diminuer la vitesse de la rampe en température et d'augmenter le temps d'acquisition de chacune des courbes afin de maximiser le signal.

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X *in situ* sont présentés dans ce mémoire sous la forme d'une figure constituée de deux graphiques. Le graphique de gauche (voir figure 2-8a) représente l'intensité diffractée sous la forme d'une échelle de couleur allant du bleu (moins intense) au rouge (plus intense), en fonction de l'angle 2θ en degrés (axe vertical) et de la température en degrés Celsius (axe horizontal). Le graphique de droite (voir figure 2-8b) présente en abscisse la résistance normalisée par rapport à sa valeur maximale atteinte avant que la mesure de la résistance devienne instable à cause de l'agglomération ou de la fonte partielle de la couche (en rouge à la figure 2-8b) en fonction de la température du recuit en ordonnée. La partie de la

mesure de la résistance utilisée dans ce mémoire y est représentée par une ligne bleue pleine, alors que la ligne rouge pointillée correspond à la mesure de la résistance suite à l'agglomération ou la liquéfaction de la couche mince. La figure 2-8 présente un exemple typique de résultat de mesure DRX *in situ* tiré de recuits de 100 à 850°C effectués sur l'échantillon CG1 avec le détecteur centré à un angle de 52°. La mesure de la résistance en temps réel pendant le recuit nous permettra de suivre d'un point de vue des propriétés électriques les transitions de phase et de structure de l'échantillon qui ont lieu au cours du recuit.

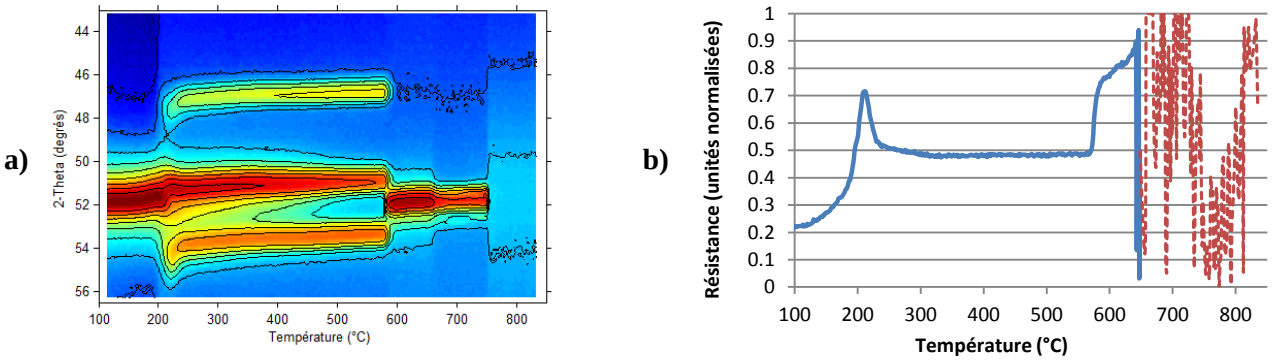


Figure 2-8 : Exemple de mesure de DRX *in situ*. a) : intensité diffractée (échelle de couleur) en fonction de la température (axe horizontal) et de l'angle 2θ (axe vertical). b) : résistance normalisée en fonction de la température.

Les différents résultats des mesures de diffraction des rayons X acquis dans le cadre de ce mémoire ont été analysés avec soin afin de déterminer si elles présentaient une contribution du substrat de silicium monocristallin d'orientation (100), de sa couche d'oxyde natif (SiO_2), de la couche inerte de nitrure de silicium (Si_3N_4) ou de la phase métastable γ. Les principaux pics de diffraction de ces matériaux sont inclus à l'Annexe 5 à titre de référence. Dans le cas de la phase métastable γ, ses pics de diffraction ont été calculés à partir des informations connues sur sa structure cristalline avec le logiciel CaRIne V3.1.

Afin de déterminer les températures auxquelles ont lieu les transitions de phase, les dérivées première et seconde de l'intensité intégrée d'un pic de diffraction sont tracées en fonction de la température. Le maximum de la dérivée première est alors considéré comme la température à laquelle un pic de diffraction apparaît, alors que son minimum est considéré comme la température à laquelle un pic disparaît.

Finalement, trois fibres optiques sont installées à différents angles par rapport à la surface de l'échantillon afin d'acquérir de l'information sur la rugosité de surface de l'échantillon en

temps réel au cours du recuit. Une fibre optique sert à acheminer le rayonnement lumineux d'un laser He:Ne jusqu'à la surface de l'échantillon alors que deux autres fibres optiques à des angles différents permettent d'obtenir un signal pour des longueurs de corrélation de 0.5µm et de 5µm, soit l'ordre de grandeur d'espacement de la rugosité à la source du signal. Une variation de l'indice de réfraction de la couche mince peut aussi affecter le signal reçu. La figure 2-9 présente pour l'échantillon CG1 un exemple de mesure de diffusion de la lumière associée à une mesure de la résistance et à la diffraction des rayons X au cours d'un recuit de 100 à 850°C à 3°C/s. On y aperçoit que l'augmentation de la résistance mesurée à environ 650°C correspond à une augmentation rapide de la diffusion de la lumière pour les distances de corrélation de 0.5µm et de 5µm, ce qui serait causé par l'agglomération de la couche mince ou la formation d'une solution liquide dans l'échantillon. À environ 750°C, le pic de diffraction à $2\theta \approx 52°$ devient très peu intense et le signal de la diffusion de la lumière diminue simultanément, ce qui serait dû à la fonte complète de la couche.

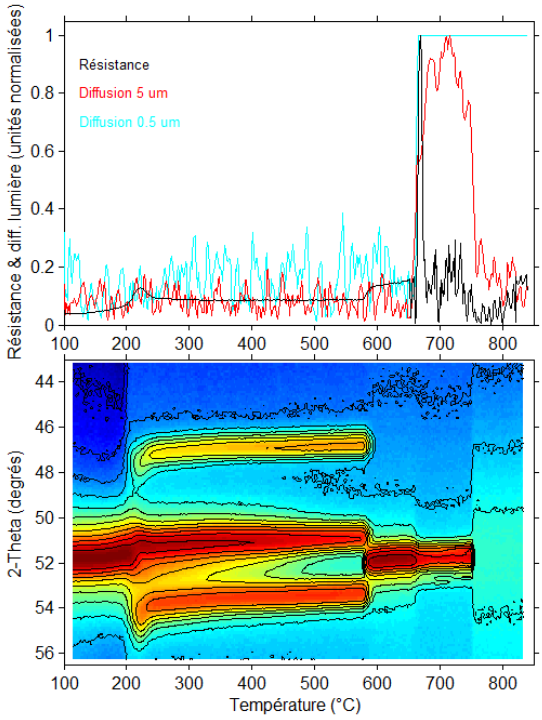


Figure 2-9 : Analyse de DRX in situ de l'échantillon CG1 avec mesure de la résistance et de diffusion de la lumière pour des longueurs de corrélation de 0.5µm et 5µm

2.2.1.2 Analyse θ-2θ

Le montage du faisceau X20C permet aussi l'acquisition de courbes de diffraction θ-2θ, qui sont obtenues dans la configuration Bragg-Brentano. La prise de mesure consiste à effectuer un balayage angulaire simultané du détecteur et de la source de rayons X de façon à mesurer l'intensité des pics de diffraction de l'échantillon pour une vaste gamme d'angles *2θ*. Pour conserver la configuration Bragg-Brentano au cours du balayage, il est nécessaire que le détecteur se déplace à une vitesse angulaire deux fois plus élevée que celle de l'échantillon. La gamme d'angles *2θ* balayée par le centre du détecteur dans cette configuration se situe entre 20° et 60° dans le cadre de ce travail. Dans le cas précis du montage utilisé ici, la source de rayons X étant immobile, car provenant du synchrotron, c'est le support à échantillon qui effectuera une rotation à une vitesse angulaire ω. Le détecteur effectue une rotation dans le même plan à une vitesse *2ω*, afin de toujours recevoir les faisceaux diffractés par l'échantillon respectant la loi de Bragg au centre du détecteur.

Les analyses θ-2θ sont particulièrement utiles pour identifier une grande quantité de pics de diffraction sur une plage angulaire plus large que le détecteur suite à la trempe d'un échantillon. On peut ainsi s'assurer que les phases présentes dans l'échantillon correspondent effectivement à celles perçues par diffraction des rayons X *in situ* quelques instants avant la trempe. Cette vérification est nécessaire, car des phases absentes au cours du recuit peuvent se former pendant la trempe et des phases présentes peuvent disparaître.

Les résultats obtenus avec cette technique sont présentés sous la forme d'une juxtaposition verticale de deux figures. La figure du bas (voir figure 2-10b à la page suivante) présente l'intensité perçue par le détecteur selon une échelle de couleurs allant du bleu au rouge en fonction de la position angulaire du détecteur *2θ* (axe horizontal) et de l'angle Ω (axe vertical), où Ω = 0° correspond au centre du détecteur. Une ligne horizontale y apparaît et représente la ligne de coupe permettant de produire le graphique du haut (voir figure 2-10a). Ce dernier montre donc l'intensité perçue au niveau du détecteur pour un angle Ω en fonction de l'angle du détecteur *2θ* sous la forme d'une courbe en deux dimensions pour mieux percevoir les pics de diffraction de faible intensité. L'exemple de la figure 2-10 est une analyse θ-2θ effectuée sur l'échantillon CG1 après une trempe à 625°C.

a)

b)

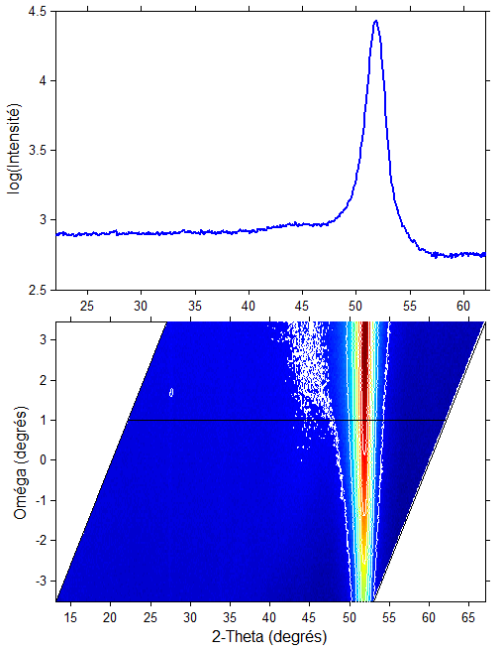


Figure 2-10 : Exemple de mesure θ-2θ. a) : Vue en coupe du graphique du bas selon un angle Ω fixé identifié par la ligne noire horizontale en b). b) : Intensité diffractée (échelle de couleurs) en fonction des angles 2θ (axe horizontal) et Ω (axe vertical).

La courbe θ-2θ de la figure 2-10 permet ici par exemple de vérifier que le principal pic de diffraction perçu suite à la trempe de l'échantillon CG1 après recuit à 625°C est bien celui qui était visible avec l'analyse de DRX *in situ* pendant le recuit et permet donc de confirmer que la trempe a permis de fixer dans l'échantillon les phases qui étaient présentes à la toute fin du recuit.

2.2.2 La cartographie de l'espace réciproque

Montage de la ligne X20A

La ligne X20A du laboratoire national de Brookhaven est quant à elle munie d'un montage permettant l'acquisition de figures de pôles dans le but de procéder à la cartographie de l'espace réciproque d'un échantillon. Cette technique expérimentale permet d'identifier un très grand nombre de pics de diffraction, autant pour les matériaux cristallins que polycristallins, ainsi que de déterminer la texture d'un échantillon, c'est-à-dire l'alignement préférentiel ou non des cristaux le constituant, en analysant la forme et la disposition des pics de diffraction associés aux plans cristallographiques de l'échantillon en fonction de leur distance interréticulaire à l'aide de 640 pixels associés chacun à un espacement interréticulaire différent.

L'avantage principal de cette technique est d'utiliser un goniomètre à 4 cercles, ce qui permet de balayer une grande partie du volume de l'espace réciproque lors de l'acquisition des données. Le montage expérimental utilisé au faisceau X20A pour l'acquisition de figures de pôles est présenté schématiquement à la figure 2-11.

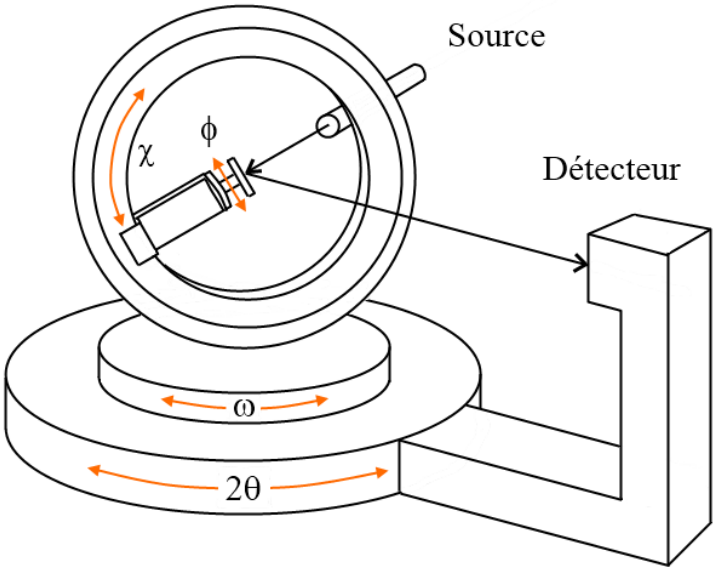


Figure 2-11 : Schéma du montage d'acquisition des figures de pôles du faisceau X20A[12]

En effectuant un alignement initial par rapport au substrat avant de lancer la mesure et en se fiant à la symétrie des phases à analyser, lorsque connue, on peut ne mesurer qu'un huitième de la sphère de l'espace réciproque, pour une symétrie d'ordre 4, sans pour autant perdre d'information sur l'échantillon. Il est donc possible d'utiliser la diffraction des rayons X sur les plans (111) de la tranche de silicium monocristallin d'orientation (100) pour ajuster la rotation de l'axe ϕ du goniomètre et ainsi permettre l'acquisition de figures de pôles alignées par rapport aux pôles du silicium monocristallin, ce qui a été fait dans le cadre de ce travail.

Le faisceau de rayons X utilisé pour la cartographie de l'espace réciproque a une longueur d'onde de 1.5406Å, qui correspond à la raie d'émission K_α du cuivre. Après acquisition, les figures de pôles sont classées par espacement interréticulaire *d*, ce qui permet de faire abstraction de la longueur d'onde utilisée et d'utiliser les paramètres de diffraction du tableau 1-3 pour interpréter les résultats obtenus. À cause de la configuration de l'appareil (géométrie, longueur d'onde utilisée), il n'est possible de mesurer que les pics de diffraction associés aux espacements

[12] Figure inspirée par la thèse de doctorat de Simon Gaudet [32]

interréticulaires *d* entre 1.551 Å et 4.323 Å. De plus, les détecteurs ne respectent pas la condition de Bragg/Brentano dans ce montage.

Les résultats obtenus avec cette technique expérimentale apparaissent sous la forme d'une figure circulaire présentant différentes taches de couleur et de forme variables. La figure circulaire représente une projection orthogonale d'un hémisphère de l'espace réciproque pour une valeur d'espacement interréticulaire *d*. L'échelle de couleur correspond à l'intensité diffractée, allant du bleu (moins intense) au rouge (très intense). Au niveau de la distribution d'intensité des pics de diffraction, quatre possibilités peuvent se présenter selon que la texture de l'échantillon est aléatoire, épitaxiale, axiotaxiale ou de fibre. La figure 2-12 présente un exemple de chacune de ces textures ainsi qu'une figure de pôles typique correspondant à la présence de cette texture.

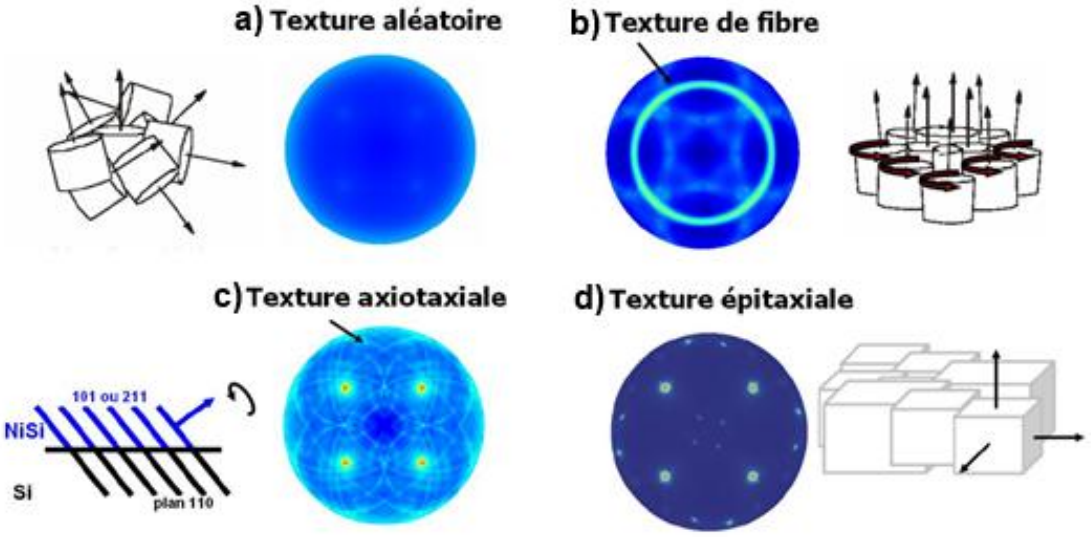


Figure 2-12 : Exemples de texture et ainsi que les figures de pôles correspondantes [32]

La figure 2-12a) présente un exemple de texture aléatoire. Cette texture est caractérisée par une intensité diffractée assez uniforme sur l'ensemble de la figure de pôles.

La figure 2-12b) montre un exemple de texture de fibre. Dans ce cas, l'échantillon analysé est formé d'une multitude de grains dont la même famille de plans cristallins est parallèle à la surface de l'échantillon. L'angle de rotation de chacun de ces grains autour de l'axe perpendiculaire à ces plans cristallins est aléatoire. Cette distribution aléatoire est responsable de la formation de cercles dans la figure de pôle tel qu'observé à la figure 2-12b). La position

angulaire de ce cercle sur la figure de pôles est déterminée par l'angle entre les plans parallèles à la surface de l'échantillon et les plans diffractant.

La figure 2-12c) montre un exemple de texture axiotaxiale. Cette texture donne des figures de pôles où des cercles dus à la diffraction au niveau de la couche axiotaxiale sont centrés sur certains pôles du substrat monocristallin de Si(100). Ce phénomène est dû au fait que le substrat et la couche axiotaxiale formée à sa surface présentent une continuité d'espacement interréticulaire à leur interface commune. Un exemple pour les plans (101) ou (211) de la phase NiSi avec les plans (110) du silicium est illustré à la figure 2-12c). Les grains formant la couche axiotaxiale ayant une liberté de rotation selon l'axe perpendiculaire aux plans formant la continuité d'espacement interréticulaire, les pics de diffraction forment alors des cercles autour des différents pics de diffraction du substrat correspondant à ces plans cristallins dans les figures de pôles.

Finalement, la figure 2-12d) montre un exemple de texture épitaxiale. Celle-ci correspond à des pics de diffraction discrets de plans possédant tous le même espacement interréticulaire. Ces pics sont dus au fait que tous les plans cristallins appartenant à une même famille sont parallèles entre eux d'un grain à l'autre dans la couche mince formée sur le substrat. Il n'y a donc pas d'anneaux dans la figure de diffraction, car les grains n'ont aucune distribution angulaire aléatoire autour d'un axe de rotation. Dans les échantillons de ce mémoire, les figures de pôles dues au substrat de silicium (100) présentent une texture épitaxiale.

Un programme développé par S. Gaudet est utilisé [32] pour analyser les données obtenues au faisceau X20A. Ce programme permet tout d'abord de créer des figures de pôles pour un espacement interréticulaire donné. Il est aussi possible de simuler la position des pics de diffraction apparaissant sur les figures de pôles à partir de l'information fournie sur la structure cristalline du matériau, soit les paramètres de maille et la position des atomes dans la maille cristalline. Il permet ainsi de simuler une texture épitaxiale ainsi qu'une texture de fibre pour une famille de plans cristallins et une orientation des plans cristallins par rapport à la surface de l'échantillon fournie par l'utilisateur. Il est alors possible de comparer les données expérimentales aux simulations théoriques et ainsi d'associer l'intensité diffractée perçue à un matériau et une texture. L'analyse des figures de pôles permet donc de complémenter les analyses de DRX *in situ* pour l'identification des phases présentes en plus d'apporter de l'information sur leur texture.

Une façon de présenter les figures de diffraction est d'effectuer une intégration selon l'angle ϕ du volume de l'hémisphère perpendiculaire à la figure de pôles en présentant l'intensité diffractée selon une échelle de couleur en fonction de l'espacement interréticulaire *d* (axe horizontal) et de l'angle d'élévation ψ (axe vertical) comme à la figure 2-14. L'angle ψ est défini dans le référentiel de l'échantillon, où l'axe Z est normal à la surface de l'échantillon, comme présenté à la figure 2-13.

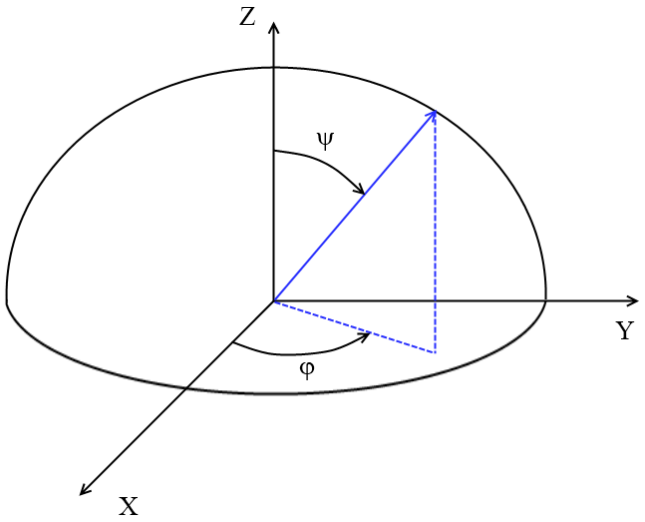


Figure 2-13 : Angles ψ et φ définis dans le référentiel de l'échantillon

La plage d'angles φ couverte par la figure de ψ en fonction de *d* est fixée préalablement et peut être choisie de façon à intégrer l'ensemble de l'intensité diffractée pour toutes les valeurs de φ, option qui sera choisie pour mettre en évidence tous les pics de diffraction perçus pour chacun des espacements interréticulaires *d* au cours de la cartographie de l'espace réciproque. Cette représentation a pour avantage de permettre une identification rapide des espacements interréticulaires d'intérêt pour l'analyse des figures de pôles, qui contiennent quant à elles l'information sur la texture des couches formées. La figure 2-14 présente un exemple de ce type de graphique créé à partir des figures de pôles acquises sur l'échantillon CG1 trempé à 625°C.

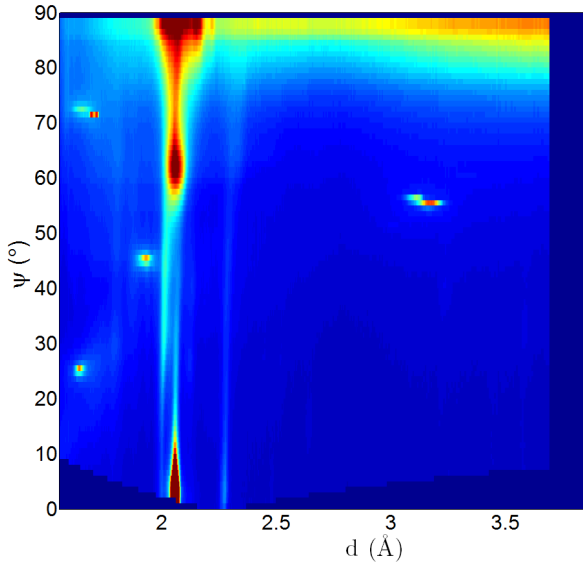


Figure 2-14 : Intensité diffractée en fonction de l'espacement interréticulaire *d* et de l'angle ψ

Ceci termine la présentation de la méthode expérimentale. Le prochain chapitre portera sur les résultats obtenus au cours des différentes expériences effectuées dans le cadre de ce travail de recherche.

CHAPITRE 3 RÉSULTATS

Ce chapitre présente les résultats obtenus au cours de ce projet de recherche, que ce soit des courbes de diffraction des rayons X *in situ* acquis lors de recuits, des analyses θ-2θ effectuées sur des échantillons trempés ou bien des figures de pôles. Les résultats sont regroupés par objectif, soit l'analyse des températures de transition et des réactions ayant lieu dans les échantillons lors de recuits jusqu'à 850°C ainsi que l'analyse de la texture des phases du système cuivre-germanium qui se sont formées au cours de ces recuits.

Le recuit étant fait dans une atmosphère d'hélium purifié, la quantité d'oxygène présente au cours du recuit est minime et ne devrait pas interférer avec la séquence de formation de phases dans l'échantillon. Plusieurs phénomènes surviennent aussi au cours du recuit, notamment une agglomération de la couche, la fonte partielle de la couche pour former une solution liquide ou bien la fonte complète de la couche. Ces phénomènes ont un impact sur l'intensité diffractée, la mesure de la résistance et la mesure de la diffusion de la lumière sur l'échantillon. Selon le diagramme d'équilibre, en fonction de la concentration en cuivre dans l'échantillon, une fonte partielle de l'échantillon peut survenir lorsque deux phases sont présentes dans celui-ci. L'échantillon forme alors une solution liquide, formée de grains d'une phase qui sont immergés dans un liquide. En augmentant encore la température, les grains finissent par fondre complètement et les couches de cuivre et de germanium forment alors un liquide.

3.1 Températures de transition et séquence de formation des phases

Les résultats permettant l'analyse des températures de transition de phase observées pour les différents échantillons seront présentés dans cette section.

Les analyses de DRX *in situ* au cours de recuits jusqu'à 850°C des 7 échantillons, avec le détecteur centré à un angle 2θ = 50°, ainsi que la mesure de leur résistance au cours du recuit sont présentées aux figures 3-1 et 3-3. Les lignes rouges pointillées représentent les données de mesure de la résistance acquises suivant la perte du signal électrique pendant le recuit et elles ne seront pas considérées dans l'analyse de la résistance. Cette perte du signal électrique peut être expliquée par une agglomération de la couche formée ou bien la formation d'une solution liquide dans l'échantillon. La température d'agglomération correspond à une perte d'intégrité subite de la couche qui forme alors des agglomérats. Ce phénomène empêche le courant électrique de circuler

entre les sondes de mesure, et donc empêche la mesure de la résistance de la phase en présence, en plus d'augmenter grandement la rugosité de la couche, ce qui peut être capté par la mesure de la diffusion de la lumière pendant le recuit. L'utilisation du signal obtenu par la diffusion de lumière au cours du recuit (non montré) a permis de déterminer la rugosité de la surface de la couche mince et donc de trancher dans quel état se trouve la couche à une température donnée au cours du recuit. Des histogrammes récapitulatifs de l'ensemble des transitions de phase des échantillons seront présentés aux figures 3-5 et 3-6.

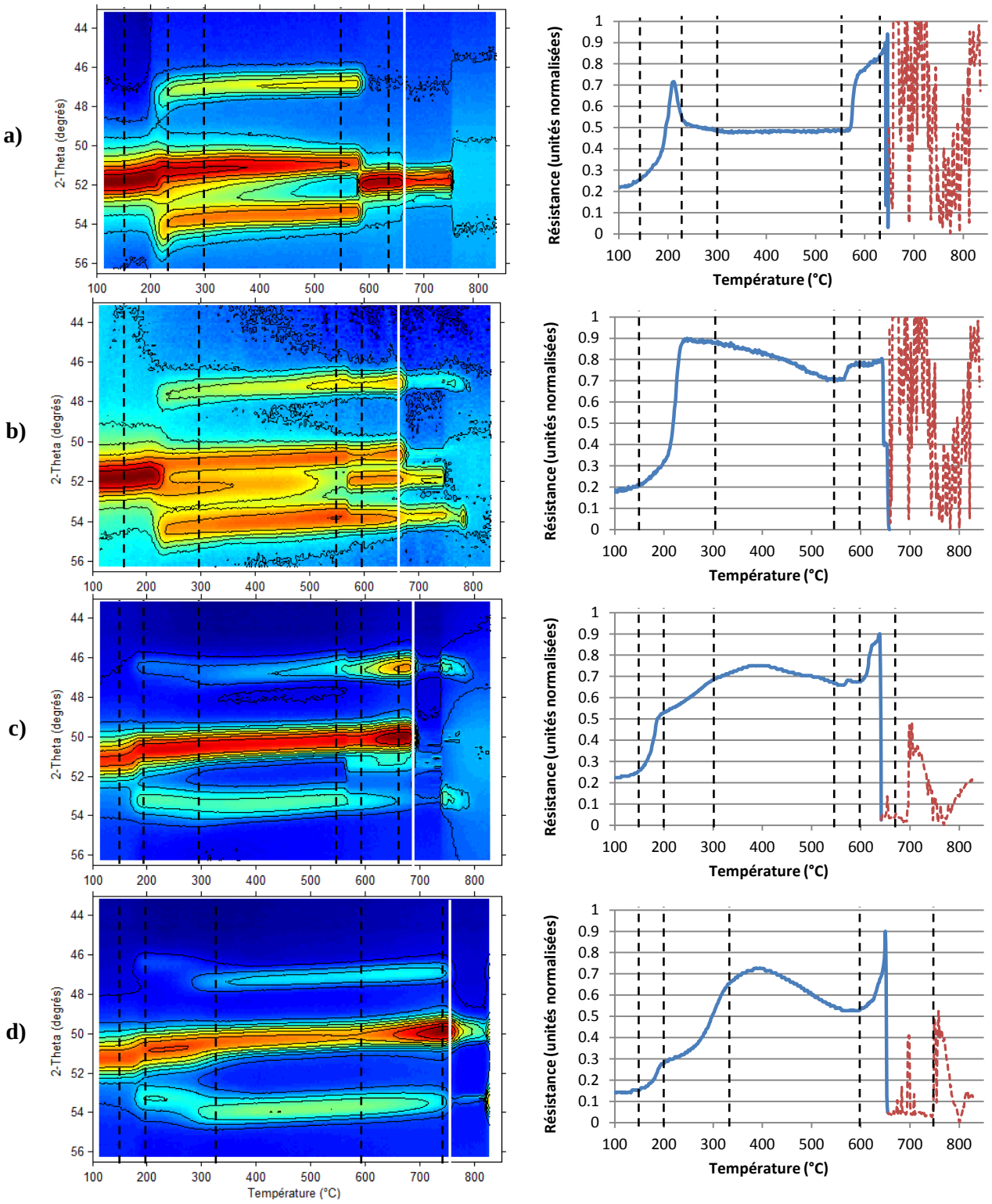


Figure 3-1 : DRX *in situ* pendant recuit jusqu'à 850°C et mesure de la résistance au cours du recuit pour les échantillons CG1 (a), CG2 (b), CG3 (c) et CG4 (d)

Les lignes blanches verticales visibles dans les analyses de DRX *in situ* de la figure 3-1 indiquent l'apparition d'une solution liquide dans les échantillons et donc le début de leur fonte. Le signal de diffusion de la lumière pour les longueurs de corrélation de 0.5µm et de 5µm subit alors une forte augmentation (figures non montrées), ce qui permet d'identifier la formation d'une solution liquide dans l'échantillon. Cette augmentation pourrait aussi être due à une agglomération de la couche mince. La fonte complète des échantillons survient à une température plus élevée. Les lignes verticales pointillées noires à la figure 3-1 indiquent les coupes extraites des courbes de DRX *in situ* des échantillons CG1, CG2, CG3 et CG4 qui sont présentées à la figure 3-2. Les phases et les plans cristallins associés à chacun des pics de diffraction perçus y sont identifiés.

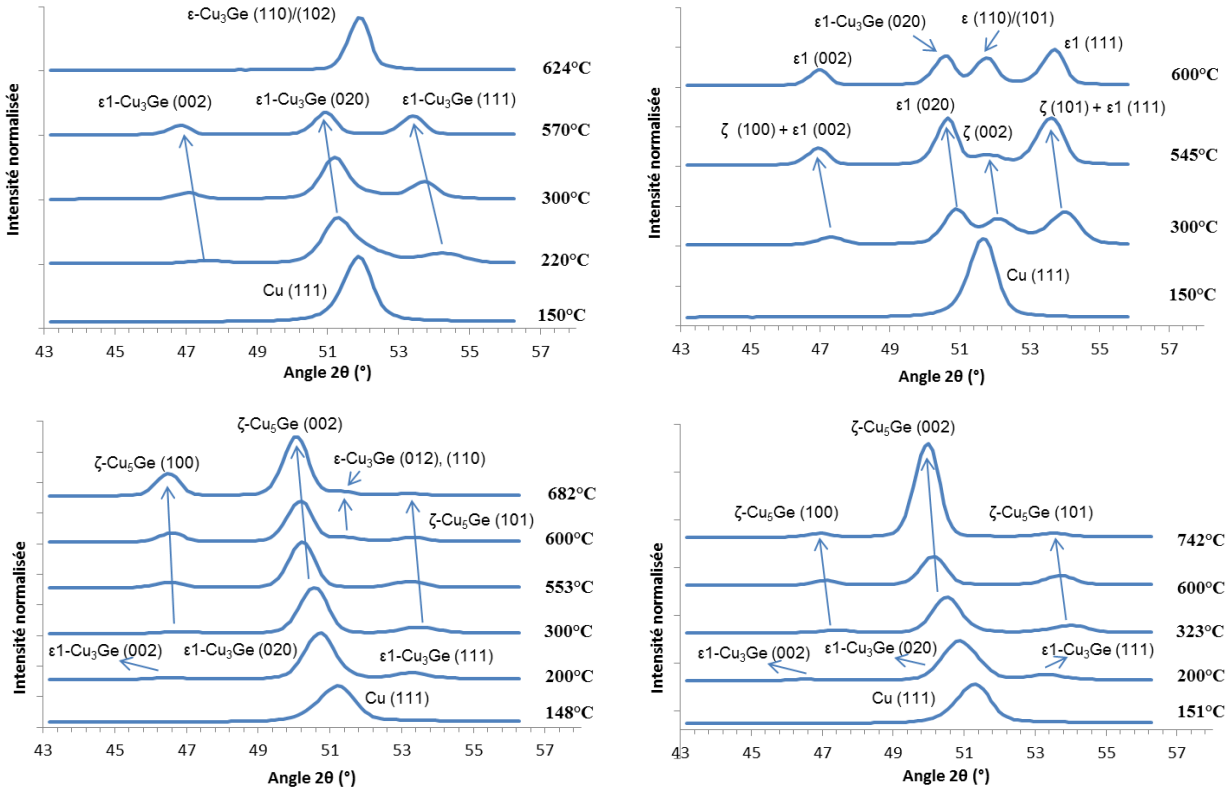


Figure 3-2 : Vue en coupe de l'analyse DRX des échantillons CG1, CG2, CG3 et CG4 (dans l'ordre habituel) à différentes températures

Les données sont normalisées par rapport à l'intensité du pic le plus intense et l'échelle verticale d'intensité normalisée est linéaire. On ne remarque aucun des pics de diffraction du germanium dans les échantillons CGX, ce qui laisse supposer que le germanium est à l'état amorphe dans les échantillons tels que déposés. Les analyses θ-2θ effectuées sur les échantillons

à température de la pièce avant recuit viennent confirmer cette constatation (non montrées, voir Annexe 3). On remarque à la figure 3-2 que les pics de diffraction des plans (111) du cuivre ne sont pas toujours centrés au même angle 2θ dans les vues en coupes. À la figure 3-1, il est évident que les pics de diffraction des plans (111) du cuivre des échantillons CG3 et CG4 sont plus étroits que ceux des échantillons CG1 et CG2, sans doute à cause de la taille des grains formés (des grains plus gros donnent des pics de diffraction plus étroits) qui est possiblement plus grande dans les couches de cuivre plus épaisses. Cette différence de largeur des pics peut affecter la position perçue de ceux-ci.

3.1.1 Échantillon CG1 – 72% at. Cu

On remarque sur la courbe de DRX *in situ* de l'échantillon CG1 à la figure 3-1a qu'une première phase se forme aux alentours de 200°C, provoquant l'apparition de trois pics de diffraction. Ces trois pics de diffraction seraient dus à la formation de la phase ε1-Cu3Ge et leur position angulaire (2θ) est décalée d'environ +1.5° par rapport aux valeurs rapportées dans la fiche de l'ICDD de la phase (voir ε1-Cu_3Ge monoclinique au tableau 1-3). L'apparition de cette phase coïncide avec une augmentation de la résistance mesurée (figure 3-1a). La résistance diminue ensuite simultanément avec le déplacement angulaire d'environ -0.5° des trois pics de diffraction pour atteindre un minimum local lorsque la phase ε1-Cu_3Ge est complètement formée. La diminution de la résistance accompagnée d'une diminution d'angle de diffraction des trois familles de plans cristallins peut être expliquée par une reconfiguration des grains de la phase ε1-Cu_3Ge de façon à en minimiser l'énergie. Cette reconfiguration structurelle modifierait aussi les propriétés électriques de la phase, notamment sa résistance. Selon d'Heurle et coll. [21], cette diminution de la résistivité serait due à l'augmentation de l'ordre à longue portée dans l'échantillon, qui devrait avoir pour effet connexe de diminuer la largeur des pics de diffraction associés à la phase ε1-Cu_3Ge. Toujours selon d'Heurle et coll. [21], les défauts présents initialement dans la bicouche favorisent la formation de la phase ε1-Cu_3Ge. Par après, l'apport en énergie thermique pendant le recuit favorise la diffusion des atomes dans la couche, ce qui leur permet de combler ces défauts structurels. La disparition de ces défauts permettrait donc de minimiser la résistivité de la couche en augmentant l'ordre à longue portée.

On remarque à la figure 3-1a qu'au cours du recuit, l'intensité du pic de diffraction à 47° dû aux plans (002) semble augmenter avec la température, alors que le pic à 2θ = 51° dû aux

plans (020) diminue en intensité. Le pic à 54° des plans (111) reste stable. Ces variations d'intensité pourraient être dues à une réorientation des grains de la phase ε1-Cu_3Ge selon une direction préférentielle, ce qui sera vérifié au chapitre 3.2.1.3 avec l'analyse des figures de pôles obtenues sur des morceaux de l'échantillon CG1 trempés à différentes températures.

La mesure de la résistance de l'échantillon CG1 reste stable jusqu'à 563°C, température à laquelle une nouvelle phase commence à apparaître. Un seul pic de diffraction est visible pour cette phase à la figure 3-1a pour un angle 2θ de 52°. D'autres analyses de DRX *in situ* (non montrées, voir Annexe 1) permettent d'observer l'apparition de pics de diffraction pour 2θ = 28°, 29°, 33° et 59.5°. Selon les données recueillies par Abbaschian et Olesinski [5] et les concentrations de cuivre et de germanium de cet échantillon, la phase se formant à cette température serait la phase cubique ε2-Cu_3Ge, dans l'hypothèse où la réaction n'est pas limitée par la diffusion des atomes au travers de la bicouche. Selon des simulations effectuées avec le logiciel de monsieur Simon Gaudet, ces pics de diffraction pourraient aussi être dus à la phase ε-Cu_3Ge, notamment le pic à environ 52°, provenant d'une combinaison des plans (110), $(\bar{1}20)$ et (102). Les paramètres de mailles de la phase ε2-Cu_3Ge et ses pics de diffraction n'étant pas connus, il est donc difficile de confirmer hors de tout doute quelle est la phase présente. À 583°C, la phase ε1-Cu_3Ge disparaît complètement de l'échantillon au profit de la phase ε2-Cu_3Ge ou ε-Cu_3Ge, qui reste la seule présente jusqu'à la fonte de l'échantillon.

3.1.2 Échantillon CG2 – 82% at. Cu

Dans l'échantillon CG2, deux phases se formeraient simultanément aux alentours de 220°C (figure 3-1b). Une d'entre elles serait la phase ε1-Cu_3Ge, alors que la seconde serait la phase ε-Cu_3Ge, ε2-Cu_3Ge ou ζ-Cu_5Ge. En vue des résultats d'Aboelfotoh et coll. [13] pour une bicouche constituée d'environ 18% atomique de germanium comme l'échantillon CG2 (82% at. de cuivre, voir tableau 2-1), c'est la phase ζ-Cu_5Ge qui devrait se former à l'équilibre. Il a été présenté pour l'échantillon CG1 que la phase ε-Cu_3Ge ou ε2-Cu_3Ge s'étant formée à 563°C présentait un pic de diffraction aux alentours de 29° qui n'est pas visible ici. De plus, lorsque le pic à 52° disparaît, la résistance mesurée atteint un minimum, ce qui implique que la phase restante serait ε1-Cu_3Ge. Par élimination, le pic à un angle 2θ d'environ 52° appartiendrait donc à la phase ζ-Cu_5Ge. Selon Aboelfotoh et coll. [13], la littérature rapporte un pic de diffraction pour un espacement interréticulaire d = 2.10 Å (2θ = 50.75° à λ = 1.80 Å) alors qu'ils ont perçu ce pic

à d = 2.00 Å (2θ = 53.49° à λ = 1.80 Å). Le pic à 2θ = 52° se trouvant entre ces valeurs, il est donc plausible qu'il corresponde à la phase ζ-Cu_5Ge avec une maille légèrement déformée. La position des pics de diffraction des phases ε1-Cu_3Ge et ζ-Cu_5Ge étant très proche aux alentours de 47° et 54°, on ne perçoit qu'un large pic de diffraction dans chacun des cas. Les pics de diffraction de la phase ε1-Cu_3Ge sont situés à un angle légèrement supérieur à leur position attendue selon la littérature scientifique, peut-être à cause de la présence de la phase ζ-Cu_5Ge qui provoquerait des contraintes dans la couche. Un pic de diffraction semble apparaître à un angle de 40° au cours du recuit aux environs de 270°C. Il serait dû aux plans (110) de la phase ε1-Cu_3Ge selon Aboelfotoh et coll. (voir ε1-Cu_3Ge orthorhombique au tableau 1-3). À environ 540°C, la phase ζ-Cu_5Ge est presque complètement disparue et la résistance mesurée est à son minimum dû à la présence de la phase ε1-CuGe de basse résistivité. Une nouvelle phase commence à se former à 560°C, ce qui semble confirmé par l'apparition d'un pic de diffraction à un angle 2θ d'environ 29° (non montré, voir Annexe 1) et l'apparition d'un pic à 2θ = 52°, simultanément avec une augmentation de la résistance. Ces pics de diffraction pourraient être dus à l'apparition de la phase ε-Cu_3Ge. Les phases ε1-Cu_3Ge et ε-Cu_3Ge restent toutes les deux visibles jusqu'à la fonte complète de la bicouche aux environ de 750°C. À cette température, les pics de diffraction disparaissent tous des figures de DRX *in situ* et il ne reste plus qu'un bruit de fond d'une intensité de beaucoup inférieur aux pics de diffraction des phases solides.

3.1.3 Échantillons CG3 et CG4 – 81 et 87% at. Cu

La phase ε1-Cu_3Ge de basse résistivité se forme initialement dans les échantillons CG3 et CG4 aux alentours de 180°C. La phase ε1-Cu_3Ge disparaît ensuite vers 280°C pour laisser place à ζ-Cu_5Ge. Ce changement de phase semble graduel en vue de l'allure des pics de diffraction de la figure 3-1c et d. Il semblerait que la phase ζ-Cu_5Ge se forme à partir de la phase ε1-Cu_3Ge suite à un apport supplémentaire de cuivre au-delà des limites de stabilité de la phase ε1-Cu_3Ge, stable entre 74.9% et 76.9% de cuivre. Cette transition graduelle serait due à la ressemblance entre les structures cristallines des phases ε1-Cu_3Ge et ζ-Cu_5Ge, mise en évidence par Aboelfotoh et coll. [13] (voir figure 1-3, section 1.2, p.13), ce qui impliquerait une reconfiguration minimale des atomes dans l'échantillon pour conserver la stabilité de la couche avec l'augmentation de la concentration en cuivre. Les pics de diffraction de la phase ε1-Cu_3Ge sont visibles ici aux positions attendues selon la littérature, soit 2θ = 46.5° pour les plans (002), 50.75° pour les plans

(020) et 53.5° pour les plans (111), contrairement à l'échantillon CG1. La phase ζ-Cu_5Ge reste présente jusqu'à la fonte respective des échantillons CG3 et CG4 à 690 et 756°C.

On remarque de plus à la figure 3-1d que l'intensité relative des pics de diffraction de la phase ζ-Cu_5Ge apparaissant à environ 280°C diffère entre les échantillons CG3 et CG4. Ceci pourrait être expliqué par une orientation des grains de la phase ζ-Cu_5Ge différente dans les deux échantillons. Un pic de diffraction supplémentaire apparaît à partir de 567°C à un angle légèrement inférieur à 52° dans l'échantillon CG3. Celui-ci serait dû à la formation de la phase ε-Cu_3Ge selon le diagramme d'équilibre du système Cu-Ge. Bien que la séquence de formation de phases dans les échantillons CG3 et CG4 soit très similaire, l'échantillon CG3 (81% at. de Cu) fond à environ 690°C alors que l'échantillon CG4 (87% at. de Cu) fond à 756°C, ce qui est attendu en vue du diagramme d'équilibre, pour lequel les échantillons plus riches en cuivre atteignent la phase liquide à des températures plus élevées.

Ceci conclut l'analyse des résultats portant sur la séquence de formation de phases des échantillons CGX. La prochaine section portera sur les résultats obtenus pour les échantillons d'une épaisseur de 20nm. Les analyses de DRX *in situ* lors de recuits jusqu'à 850°C des échantillons 20nm_1, 20nm_2 et 20nm_3 ainsi que la mesure de la résistance en temps réel au cours des recuits sont présentées à la figure 3-3 :

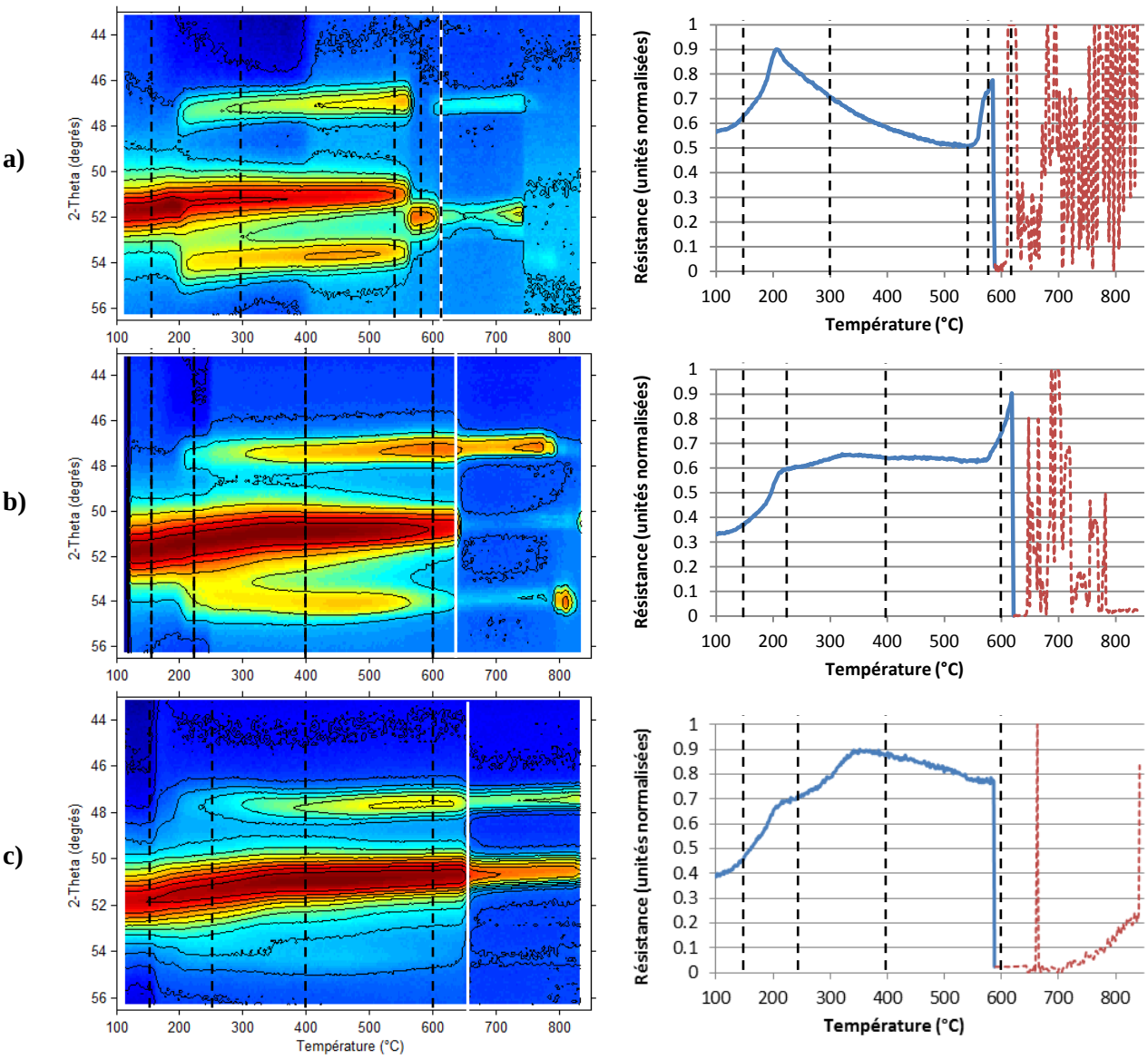


Figure 3-3 : DRX in situ pendant recuit jusqu'à 850°C et mesure de la résistance au cours du recuit pour les échantillons 20nm_1 (a), 20nm_2 (b) et 20nm_3 (c)

La figure 3-4 de la page suivante présente les vues en coupe des analyses DRX *in situ* correspondant aux lignes verticales pointillées de la figure 3-3. Les phases et plans cristallins associés aux différents pics de diffraction y sont identifiés.

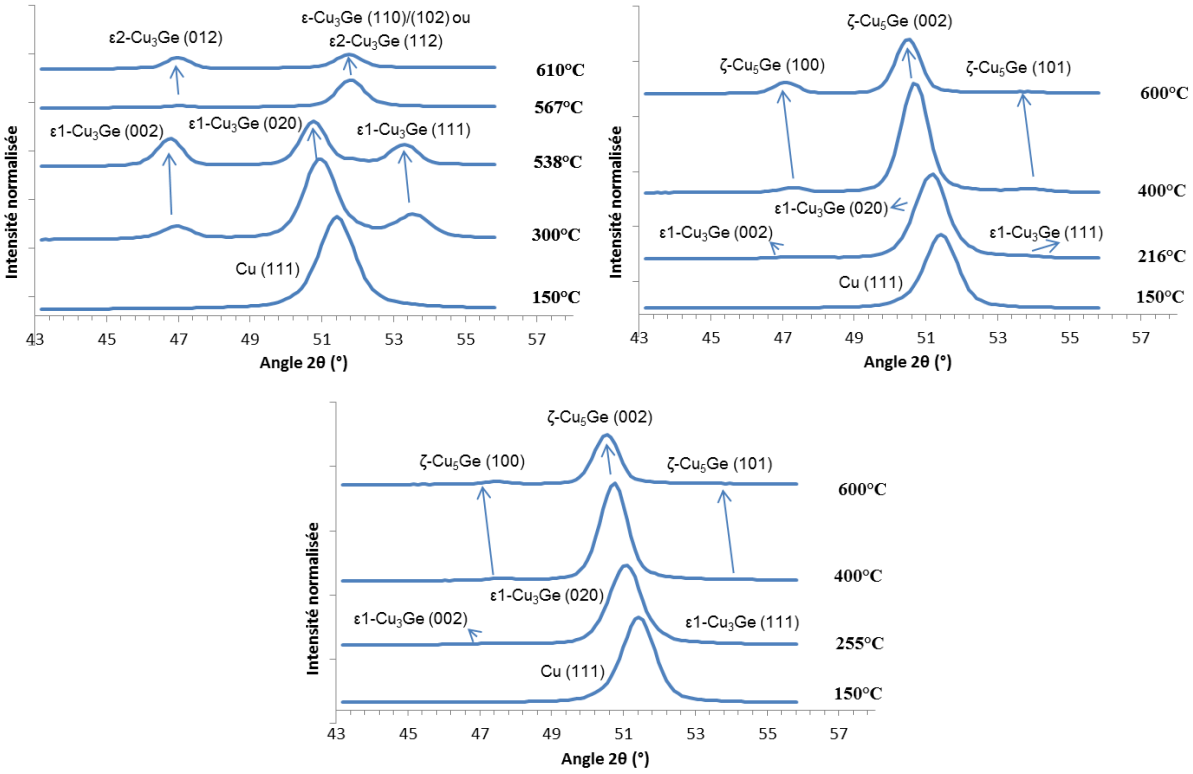


Figure 3-4 : Vue en coupe de l'analyse DRX des échantillons 20nm_1, 20nm_2 et 20nm_3 (dans l'ordre habituel) à différentes températures

3.1.4 Échantillon 20nm_1 – 75% at. Cu

On remarque pour l'échantillon 20nm_1 une figure de DRX *in situ* très similaire à celle de l'échantillon CG1. La phase ε1-Cu_3Ge se forme à environ 203°C dans les deux échantillons. La diminution de la résistance suivant la formation de la phase ε1-Cu_3Ge est par contre beaucoup plus progressive dans le cas de l'échantillon 20nm_1, avec un minimum de résistance atteint seulement quelques degrés avant la transition vers la phase ε-Cu_3Ge ou ε2-Cu_3Ge autour de 563°C. Comme pour l'échantillon CG1, les positions angulaires des pics de diffraction de la phase ε1-Cu_3Ge à sa formation sont d'environ 0.5° supérieures à celles attendues selon la littérature. Contrairement à l'échantillon CG1, un pic de diffraction supplémentaire apparaît dans l'échantillon à une température de 609°C. En analysant les figures de DRX *in situ* pendant recuit jusqu'à 850°C centrées à des angles 2θ de 30°, 38° et 60° (non montrées, voir l'Annexe 1), on remarque que d'autres pics de diffraction non visibles à la figure 3-3 sont apparus à 563°C et à 609°C. En fonction de la concentration de cuivre de l'échantillon bicouche et en supposant que les réactions prenant place dans l'échantillon ne soient pas limitées par la diffusion, la phase se

formant à 563°C serait la phase hexagonale ε-Cu_3Ge, suivie d'une coexistence des phases ε-Cu_3Ge et ε2-Cu_3Ge à partir de 609°C. La position angulaire des pics de diffraction mesurés correspond généralement bien avec les angles de diffraction attendus pour la phase ε-Cu_3Ge à partir 563°C, alors que les pics obtenus par calcul pour la phase cubique ε2-Cu_3Ge avec un paramètre de maille *a* entre 5.0 et 5.15 Å correspond assez bien aux pics restants. La diminution graduelle de la résistivité au court du recuit viendrait de l'augmentation graduelle de l'ordre à longue portée dans l'échantillon. L'apport en énergie thermique favoriserait la diffusion des atomes dans la couche et permettrait à ceux-ci de combler des défauts structurels ayant favorisé initialement la formation de la phase, tel que mentionné par d'Heure et coll.[21] dans leurs travaux sur le système cuivre-germanium.

3.1.5 Échantillons 20nm_2 et 20nm_3 – 81 et 84% at. Cu

Les figures de DRX *in situ* des échantillons 20nm_2 et 20nm_3 sont similaires, bien que les intensités relatives des différents pics visibles n'y soient pas les mêmes. Leurs courbes de résistance ont aussi de grandes similitudes avec celles des échantillons CG3 et CG4. On y remarque une première augmentation de la résistance, qui correspond à la formation de la phase ε1-Cu_3Ge, puis une seconde augmentation lorsque la phase ζ-Cu_5Ge se forme. Dans les deux cas, la phase ε1-Cu_3Ge se forme initialement aux alentours de 200°C (180°C dans les échantillons CG3 et CG4), puis la phase ζ-Cu_5Ge apparaît à environ 320°C (280°C dans les échantillons CG3 et CG4) et la phase ε1-Cu_3Ge n'est plus visible. La phase ζ-Cu_5Ge reste présente jusqu'à la formation d'une solution liquide dans la bicouche (voir lignes blanches verticales à la figure 3-3). Par contre, l'intensité relative des pics de diffraction est différente d'un échantillon à l'autre, ce qui laisse supposer que l'orientation des grains des phases ε1-Cu_3Ge, initialement, ainsi que l'orientation des grains de la phase ζ-Cu_5Ge ne sont pas les mêmes dans les deux échantillons. Notamment, le pic à $2\theta = 54°$ des phases ε1-Cu_3Ge (plans (111)) et ζ-Cu_5Ge (plans (101)) est intense et bien défini pour l'échantillon 20nm_2 alors qu'il est difficile à percevoir et se perd dans le bruit de fond pour l'échantillon 20nm_3 (voir figure 3-3b et c). De plus, l'intensité du pic de diffraction des plans (100) de la phase ζ-Cu_5Ge à $2\theta = 47.5°$ pour l'échantillon 20nm_2 augmente au détriment du pic à 54° des plans (101) parallèlement à une augmentation de la résistance mesurée au cours du recuit. La position des pics ne changeant pas outre la dilatation thermique, ce phénomène est probablement dû à une réorientation des grains de la phase ζ-Cu_5Ge

dans l'échantillon afin de minimiser l'énergie dans la couche, au détriment de sa résistance électrique. Comme pour les échantillons épais, il est évident en vue des résultats d'analyses de DRX *in situ* que la température de fonte des échantillons bicouches de 20nm d'épaisseur augmente avec leur concentration en cuivre, comme attendu selon le diagramme d'équilibre. Comme mentionné précédemment, la température d'apparition de la première solution liquide de chacun des échantillons est représentée par une ligne blanche verticale aux figures 3-1 pour les échantillons CGX et 3-3 pour les échantillons 20nm_X.

Les figures 3-5 et 3-6 ci-dessous récapitulent la séquence de formation de phases observée au cours des différentes analyses de DRX *in situ* pendant recuit jusqu'à 850°C ainsi que les températures pour lesquelles les transitions de phase se produisent pour les échantillons épais (CGX) et de 20nm d'épaisseur (20nm_X), respectivement.

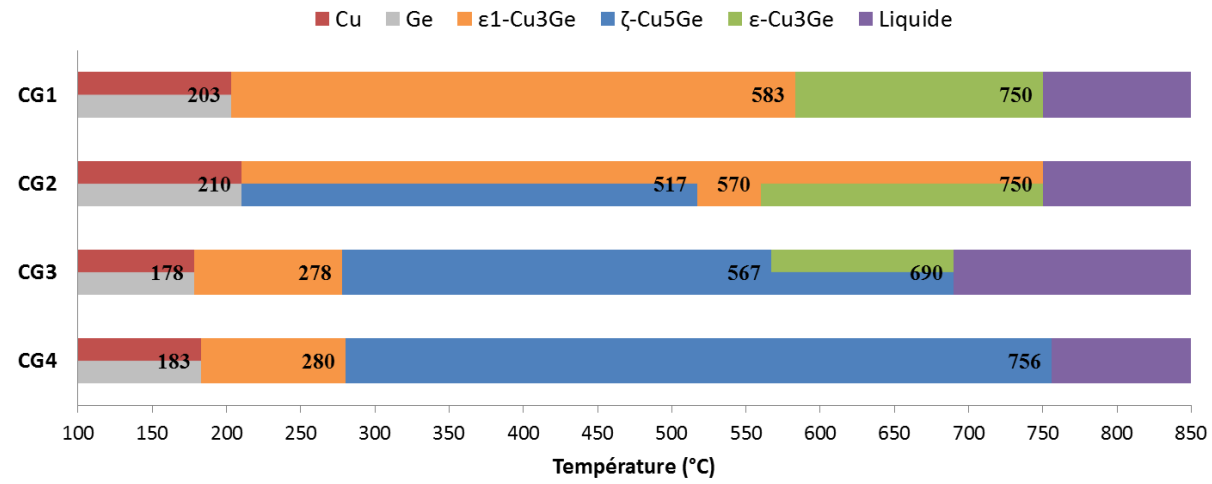


Figure 3-5 : Séquence de formation des phases des échantillons CGX

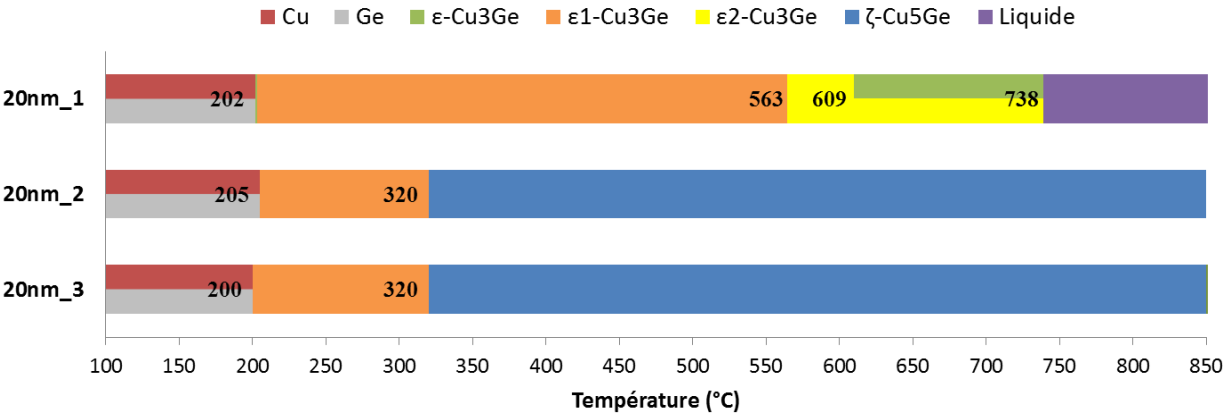


Figure 3-6 : Séquence de formation des phases des échantillons 20nm_X

Dans les graphiques précédents, la mention « liquide » correspond à la fonte complète de la bicouche. Lorsqu'une solution liquide est présente, les pics de diffraction visibles sont associés à la phase encore visible, sans distinction pour la présence d'une solution liquide.

Pour finir cette section, des analyses de DRX *in situ* ont été effectuées en juin 2010 et en novembre 2011 sur des fragments des échantillons CG3 et CG4 fabriqués en mai 2010 et entreposés à température de la pièce en contact avec l'air afin de vérifier quelles étaient les phases présentes à la température de la pièce et vérifier l'influence des phases présentes initialement sur la séquence de formation des phases. Ces analyses sont visibles à la figure 3-7 de la page suivante. En 17 mois (de juin 2010 à novembre 2011), il est clair que le germanium présent dans la bicouche à température de la pièce a cristallisé, comme le démontre le pic très large à $2\theta \approx 32°$ à la figure 3-10. Ce comportement du germanium amorphe est attendu en présence de métal comme le cuivre. La température de cristallisation du germanium amorphe en présence de cuivre mesurée au cours d'un recuit à 3°C/s était d'environ 275°C selon les travaux de Gaudet et coll. [25]. Par contre, dans ce cas il y avait un excédent de germanium amorphe, alors qu'ici le germanium a complètement réagi avec le cuivre à environ 220°C avant d'avoir la possibilité de cristalliser. Dans le cadre des résultats de ce mémoire, la cristallisation s'est produite à température ambiante. Étant donné la formation à la température de la pièce de la phase ε1-Cu_3Ge , il serait donc envisageable de former cette phase lors de recuits isothermes à basse température afin de ne pas dépasser le budget thermique des procédés de microfabrication. Des travaux plus poussés devront être entrepris pour vérifier cette hypothèse. On remarque aussi un pic de diffraction intense à température de la pièce pour un angle $2\theta \approx 44°$. Ce pic pourrait être dû à un oxyde de cuivre s'étant formé à la surface de l'échantillon tel que déposé, ou bien à un autre contaminant atmosphérique ayant réagi ou non avec la bicouche au cours des mois. La position du pic concorderait avec la diffraction des plans (111) du Cu_2O à $2\theta = 42.83°$, reconnu pour former une couche épitaxiale à la surface du cuivre lors de sa formation [24], dont des défauts structurels permettent de relâcher les contraintes dues à la différence d'espacement interréticulaire, soit a= 4.2696Å pour le Cu_2O et a = 3.6149 Å pour le cuivre .

Aussi, la phase ε1-Cu_3Ge s'est formée dans les bicouches, comme le démontrent les pics de diffraction à $2\theta = 47°$ et 54° visibles pour les deux échantillons en novembre 2011. Dans les deux cas, la température de fonte de la bicouche se retrouve maintenant à une plus haute température, soit d'environ 693°C à environ 735°C pour l'échantillon CG3 et d'environ 760°C à

environ 820°C pour l'échantillon CG4. Il est aussi possible que la présence d'impuretés telles que l'oxygène change la constitution des échantillons et affecte leur température de fonte.

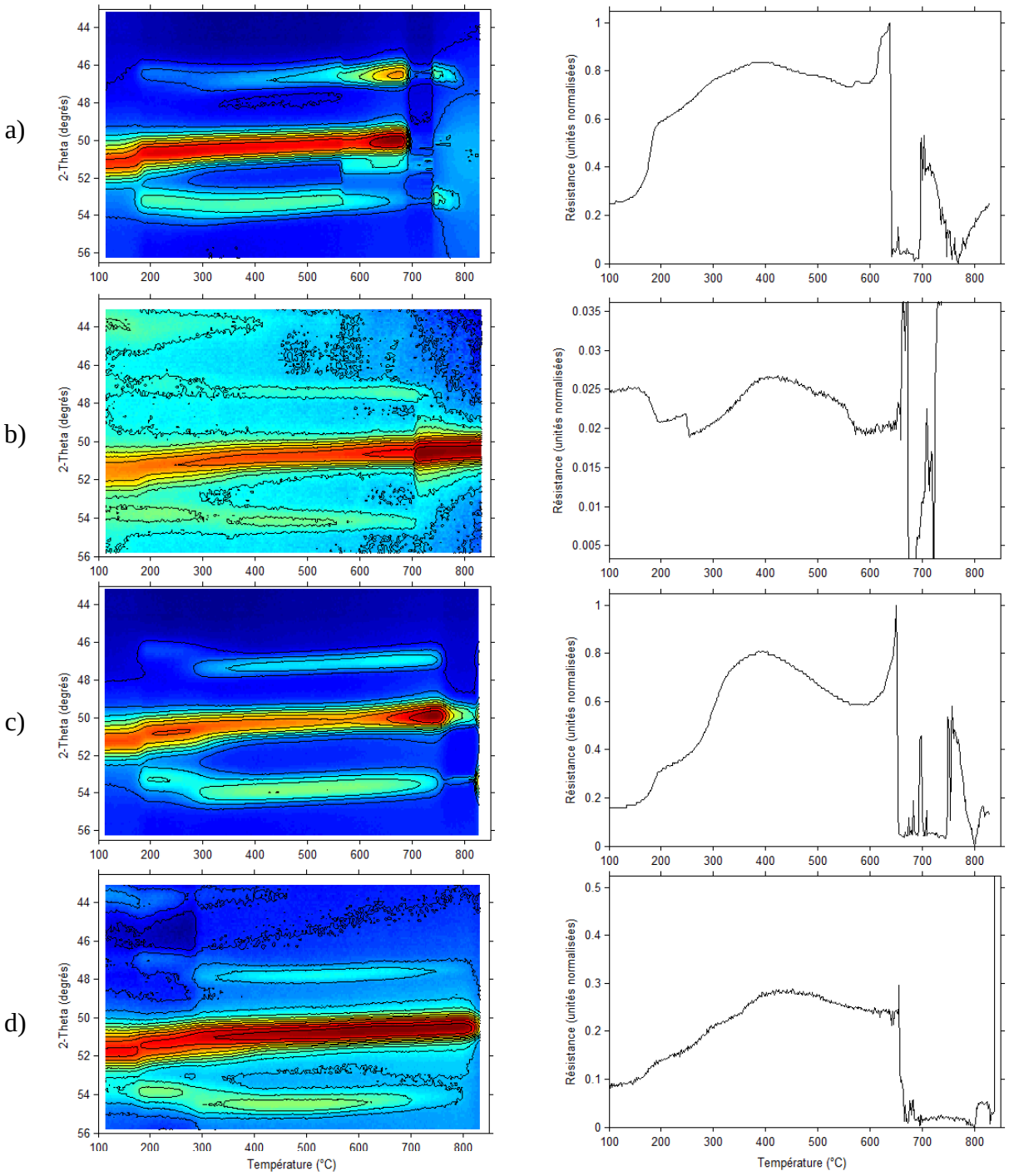


Figure 3-7 : Analyse de DRX in situ jusqu'à 850°C de l'échantillon CG3 avec le détecteur centré à 50° a) : en juin 2010 et b) : en novembre 2011 et de l'échantillon CG4 avec le détecteur centré à 50° c) : en juin 2010 et d) : en novembre 2011

Malheureusement, la même expérience n'a pu être effectuée avec les échantillons CG1 et CG2, car ils ont été fabriqués le 26 octobre 2011. Un autre échantillon de concentration entre celle des échantillons CG1 et CG2 a pu être analysé en juin 2010 et novembre 2011 et les résultats des analyses de DRX *in situ* effectuées sur cet échantillon sont présentés à la figure 3-8 à titre comparatif. Pour cet échantillon, la présence des pics de diffraction du germanium cristallisé ainsi que les pics de la phase ε1-Cu_3Ge à la température initiale du recuit sont visibles sur la figure de DRX de l'échantillon acquise 17 mois après sa fabrication.

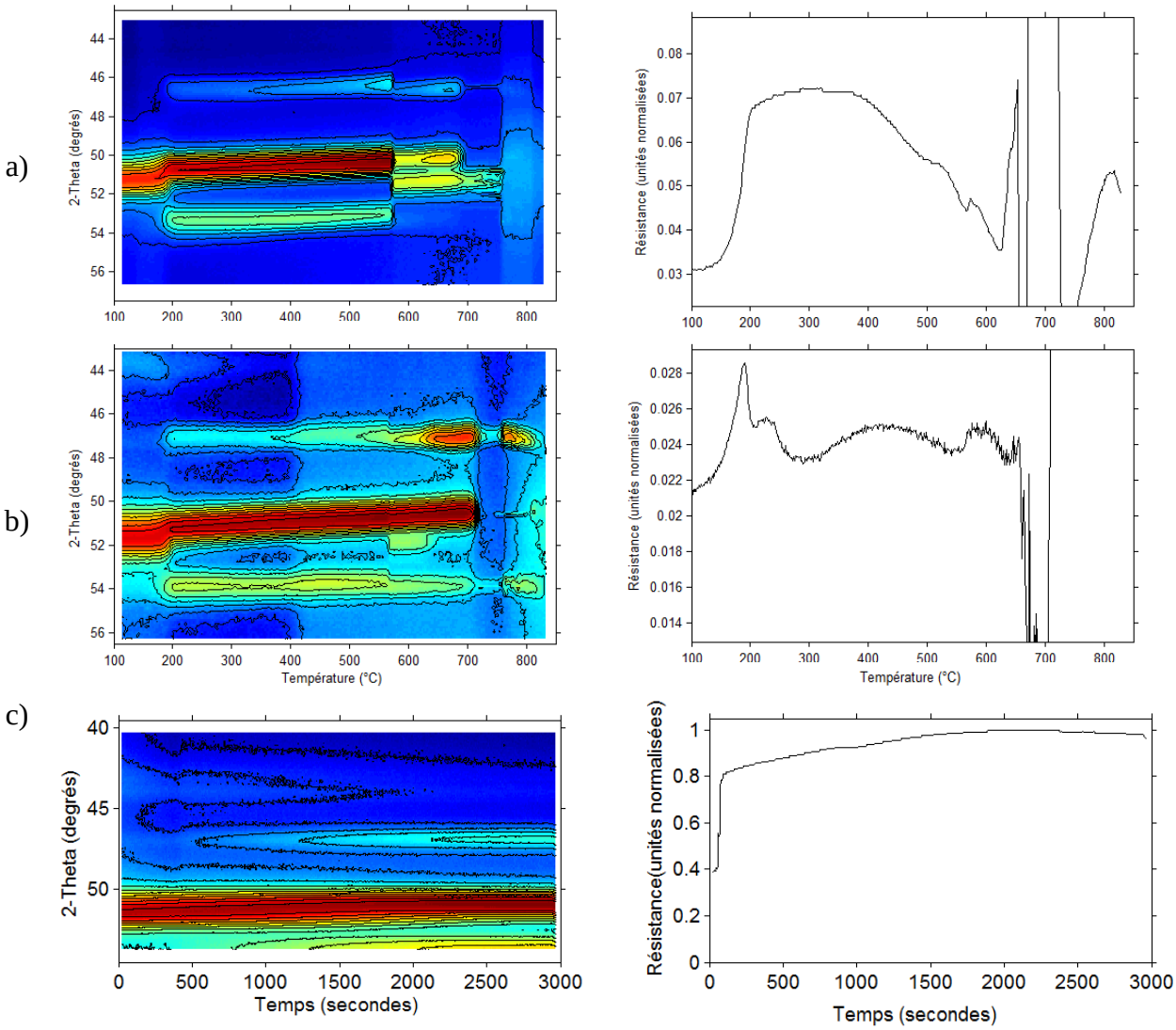


Figure 3-8 : Analyse de DRX *in situ* jusqu'à 850°C d'un échantillon de concentration atomique de cuivre entre celles des échantillons CG1 et CG2 avec le détecteur centré à 50° a) : en juin 2010 et b) : en novembre 2011 ainsi que c) : Analyse isotherme effectuée sur un fragment de cet échantillon à 120°C (rampe à 9°C/s) d'une durée de 49 minutes en février 2011 avec le détecteur centré à 47°

Finalement, des analyses isothermes ont été effectuées en février 2011 sur des échantillons fabriqués en juin 2010 sur lesquelles on peut déjà percevoir des pics dus au germanium polycristallin au début de la mesure :

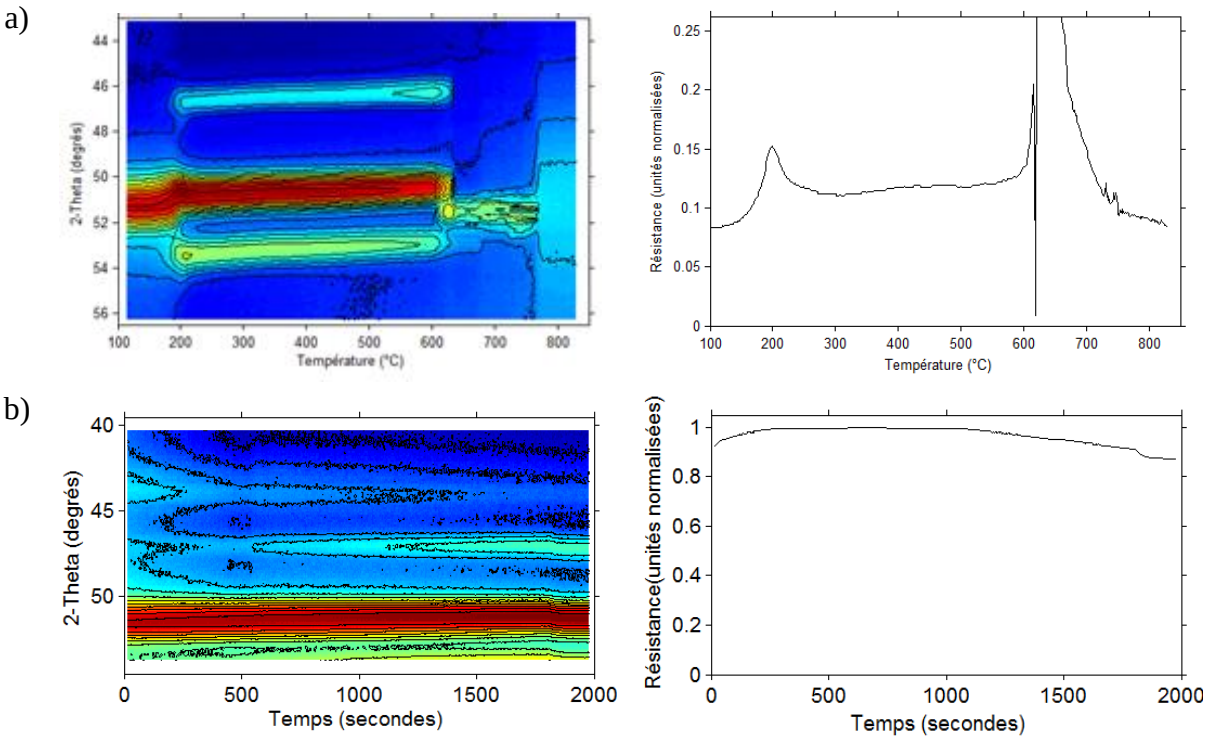


Figure 3-9 : a) Analyse de DRX *in situ* jusqu'à 850°C d'un échantillon de concentration en cuivre comparable à l'échantillon CG1 en juin 2010 et b) Analyse isotherme à 120°C (rampe à 9°C/s) d'une durée de 30 minutes en février 2011

Il semblerait donc que le germanium amorphe en contact avec du cuivre polycristallin cristallise à température de la pièce avec un temps suffisamment long, soit huit mois dans le cas présent. Dans les travaux de S. Gaudet et coll. [25], la cristallisation du germanium amorphe en présence de cuivre se produisait à partir de 275°C au cours d'une rampe à 3°C/s commençant à 100°C. De plus, des pics caractéristiques de la phase ε1-Cu_3Ge sont visibles à la température de la pièce dans l'échantillon tel que déposé comme on peut le voir à la figure 3-10 à des angles 2θ d'environ 47 et 54°.

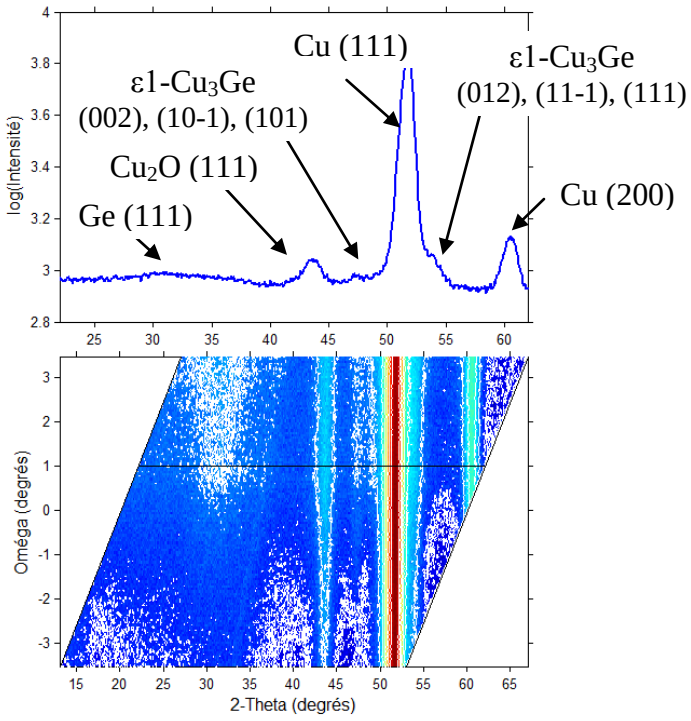


Figure 3-10 : Analyse θ-2θ de l'échantillon CG2 tel que déposé (fabriqué en juin 2010 – analysé en novembre 2011)

Ceci conclut la section portant sur la séquence de formation des phases et sur les températures de transition dans les différents échantillons. La prochaine section portera plutôt sur l'analyse de la texture des trempes effectuées sur les échantillons CG1 et CG2.

3.2 La texture

Cette section porte sur l'analyse de la texture des échantillons et repose essentiellement sur l'analyse de la cartographie de l'espace réciproque des trempes effectuées sur les échantillons CG1 et CG2. Les résultats seront séparés par phase pour mettre en évidence les pics de diffraction des phases moins connues du système cuivre-germanium ainsi que les textures obtenues dans les différents échantillons.

Les figures 3-11 à 3-14 des pages suivantes représentent l'intensité diffractée intégrée par rapport à l'angle azimutal φ pour chaque distance interréticulaire d en fonction de l'angle d'élévation ψ (voir figures 2-11 et 2-13 pour le schéma du montage expliquant les différents angles de rotation). Tel que mentionné dans la méthode expérimentale, cette représentation a pour avantage de permettre un survol rapide de l'ensemble des pics de diffraction perçus dans le volume de l'espace réciproque sondé pendant l'acquisition de figures de pôles pour un même échantillon trempé. Les figures 3-11 et 3-13 mettent donc en évidence les distances interréticulaires d pour lesquelles les figures de pôles nous révèleront de l'information sur la texture des phases présentes dans les échantillons CG1 et CG2 trempés à des températures de 300, 490, 555, 625 et 660°C pour l'échantillon CG2 et de 20, 220, 300, 500, 625 et 720°C pour l'échantillon CG1. Cette représentation de la cartographie de l'espace réciproque ne permet par contre pas une analyse complète de la texture, et cet aspect sera traité avec l'analyse des figures de pôles des échantillons trempés pour des distances interréticulaires déterminées par l'analyse des figures de ψ en fonction de d. Les pics de diffraction y sont identifiés en groupes en fonction de la phase responsable ainsi que de l'orientation de la texture de fibre qui serait à l'origine de la disposition des pics observée, après confirmation de la texture avec les figures de pôles qui seront traitées plus loin dans ce chapitre.

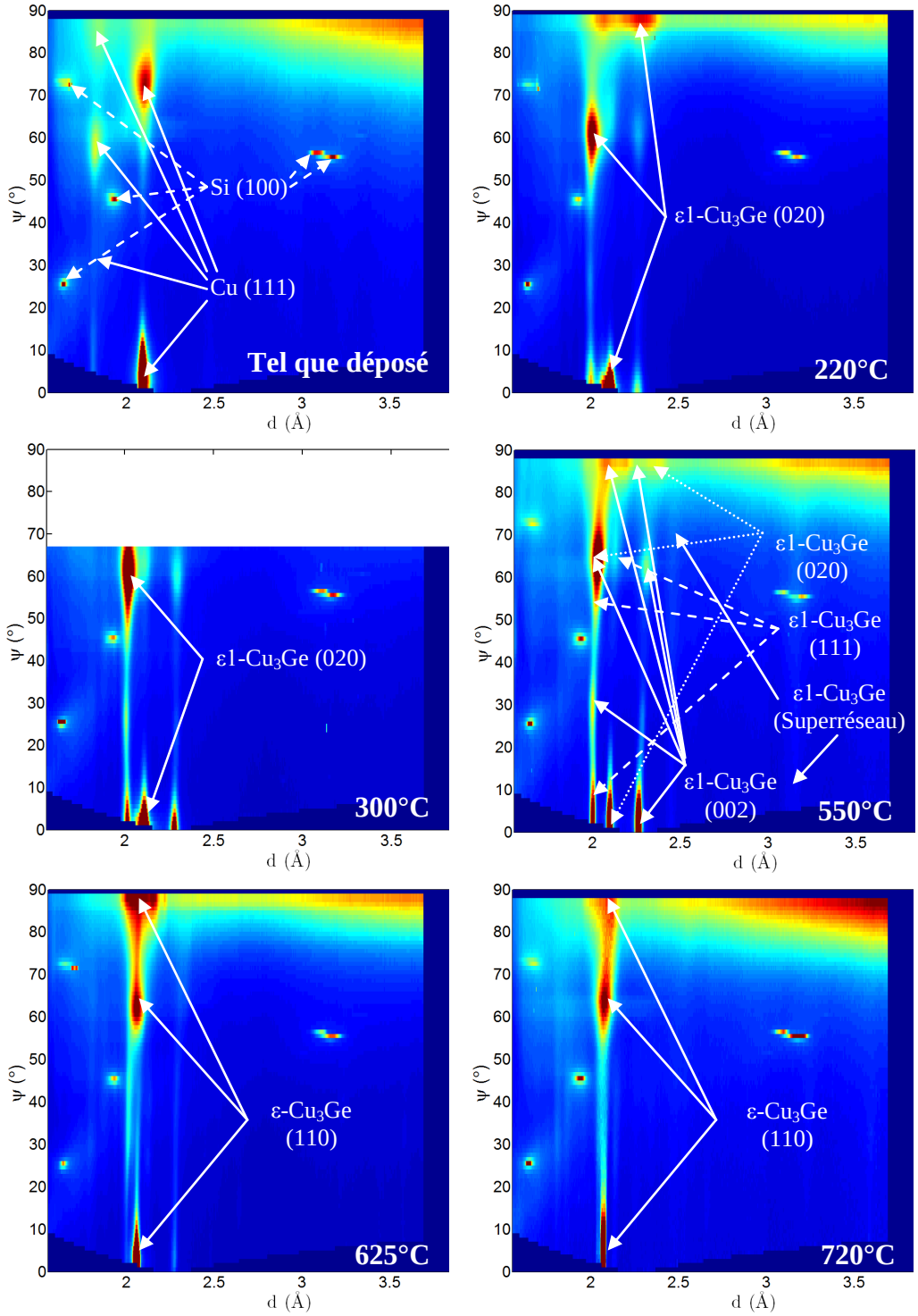


Figure 3-11 : ψ vs *d* pour l'échantillon CG1 tel que déposé, trempé à 220, 300, 550, 625 et 720°C. Les données obtenues à 300°C sont partielles à cause de problèmes survenus pendant la mesure

À partir du graphique de ψ en fonction de d pour l'échantillon tel que déposé, on peut identifier les valeurs d'espacements interréticulaires pour lesquelles les figures de pôles permettront de mettre en évidence la texture du cuivre tel que déposé. L'analyse des figures de

pôles révèle que la couche de cuivre formée possède principalement une texture de fibre (111). Les principaux pics de diffraction associés à cette texture sont identifiés dans le graphique de ψ en fonction de *d* de la figure 3-11. Les pics de diffraction du substrat de silicium (100) y sont aussi identifiés à titre indicatif. La texture de fibre (111) du cuivre implique qu'une grande proportion des grains de cuivre de l'échantillon CG1 tel que déposé ont leurs plans (111) parallèles à la surface de l'échantillon.

La figure 3-12 présente une vue rapprochée des graphiques de *ψ* en fonction de *d* pour chacune des trempes de l'échantillon CG1, ce qui permet de présenter plus d'information sur les pics de diffraction présents pour des espacements interréticulaires entre 1.8 Å et 2.5 Å.

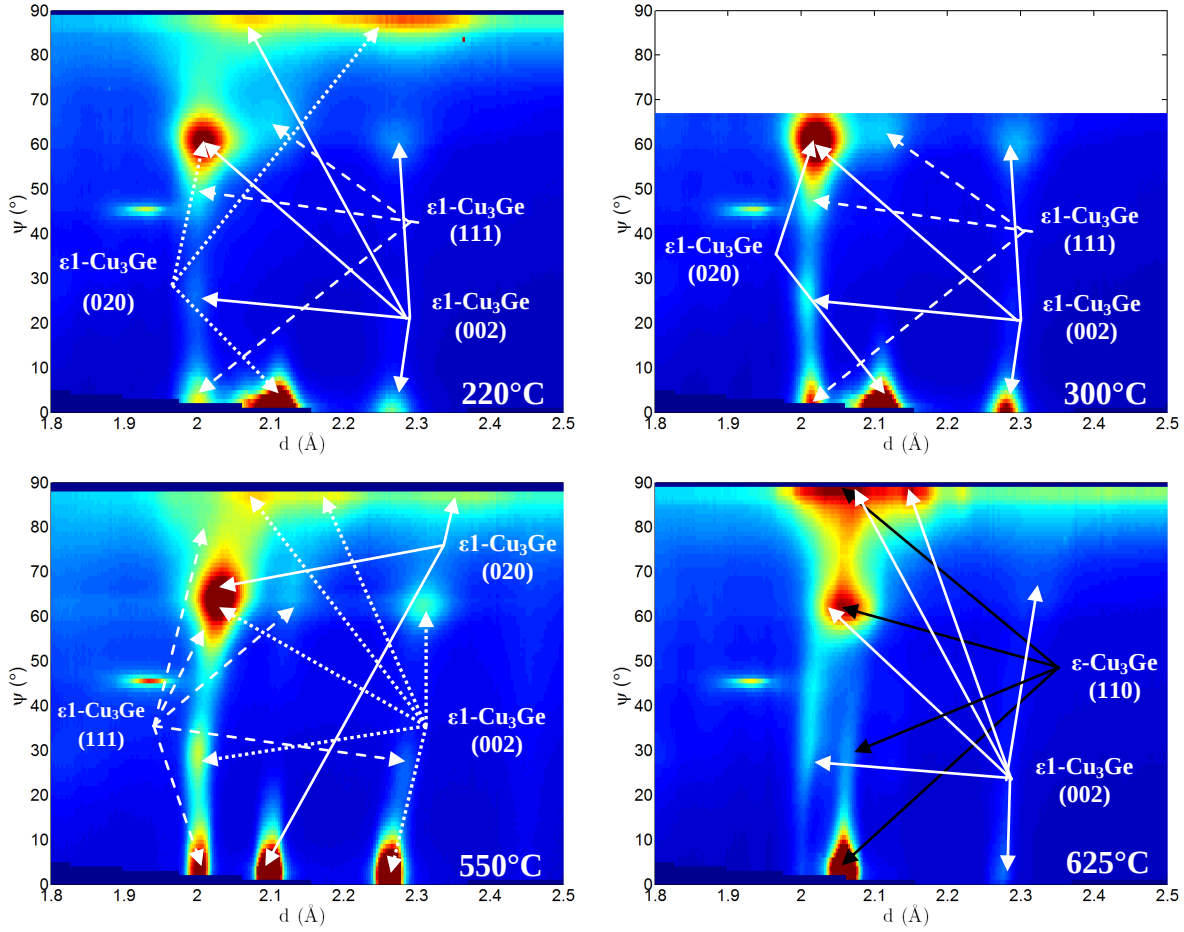


Figure 3-12 : Vue rapprochée des graphiques de ψ vs *d* pour l'échantillon CG1 trempé à 220, 300, 550 et 625°C

Pour la trempe à 220°C, la phase ε1-Cu_3Ge est visible comme attendu d'après les analyses de DRX *in situ* effectuées sur l'échantillon CG1; celle-ci possède une texture de fibre (020). Le pic à $d \approx 2.10$Å pour $\psi = 0°$ est plus large que les autres pics à $\psi = 0°$. Le phénomène observé ici peut être le même que pour le pic à $2\theta \approx 51°$ ($d \approx 2.10$ Å) de la phase ε1-Cu_3Ge dans les figures de DRX *in situ* de l'échantillon CG1 lorsque la résistance atteignait un maximum autour de 220°C à la figure 3-1a avant la formation complète de la phase ε1-Cu_3Ge. Dans l'échantillon trempé à 220°C, la phase ε1-Cu_3Ge a principalement une texture de fibre (020), mais des pics de diffraction de moindre intensité à $\psi = 0°$ pour d = 2.00 et 2.26 Å laissent entrevoir une faible présence des textures de fibre (111) et (002) de la phase ε1-Cu_3Ge.

Pour la trempe à 300°C, les pics associés aux textures de fibre (111) et (002) de la phase ε1-Cu_3Ge ont gagné en intensité aux dépens de la texture (020). Le pic à $d \approx 2.10$ Å a aussi notablement diminué en largeur. Ces changements dans la couche s'accompagnent d'une diminution de la résistance mesurée (figure 3-1a).

Pour la trempe à 550°C, les pics de diffraction de la phase ε1-Cu_3Ge à $\psi = 0°$ à $d = 2.03$ Å, $d = 2.11$ Å et $d = 2.27$ Å ont tous une intensité comparable. Ces pics de diffraction sont dus respectivement aux textures de fibre (111), (020) et (002). Le pic à $d = 2.11$ Å pour $\psi = 0°$ est maintenant d'une largeur similaire aux pics à $d = 2.03$ Å et $d = 2.27$ Å et la résistance mesurée est stable depuis 300°C. D'après la forme allongée en ψ des pics de diffraction, il semblerait que les grains de la phase ε1-Cu_3Ge ont une distribution d'angles plus large autour de $\psi = 0°$ qu'à une température de 300°C. Ceci implique que les plans cristallins des grains ne sont pas parfaitement parallèles à la surface de l'échantillon, mais inclinés jusqu'à un angle d'environ 10° degrés par rapport à la normale à cette surface. Des pics de diffraction supplémentaires d'une très faible intensité sont observés pour l'échantillon trempé à 550°C à $d = 2.45$ Å et $d = 3.15$ Å et peuvent être expliqués par la plus grande organisation à longue portée du réseau cristallin des grains de la phase ε1-Cu_3Ge, selon Aboelfotoh et coll. [13]. Avec l'apport en énergie thermique dû au recuit, les grains croissent, ce qui amène l'apparition de pics de diffraction supplémentaires dus au superréseau (*superlattice reflections*, voir figure 3-11, trempe à 550°C). On peut donc voir des pics de diffraction de très faible intensité à $d = 2.45$ Å et $d = 3.15$ Å pour la trempe à 550°C à la figure 3-11 dus respectivement à la diffraction des plans (110) et (011) du superréseau de la phase ε1-Cu_3Ge.

Pour la trempe à 625°C, un seul pic de diffraction intense demeure perceptible à $\psi = 0°$, pour un espacement interréticulaire de 2.06 Å. Deux autres pics sont aussi visibles à d = 2.06 Å pour $\psi = 62°$ et $\psi = 90°$. On peut associer l'ensemble de ces pics de diffraction à la phase hexagonale ε-Cu_3Ge selon les résultats de la section précédente. Les simulations réalisées à l'aide du logiciel de S. Gaudet associent ces pics de diffraction à la texture de fibre (110) de la phase ε-Cu_3Ge. La position angulaire des pics de diffraction à d = 2.06 Å selon l'axe ψ confirme que cette phase est ε-Cu_3Ge et non pas ε2-Cu_3Ge, ce qui n'avait pu être confirmé hors de tout doute avec la seule analyse des figures de DRX *in situ* à la section précédente. La phase ε-Cu_3Ge serait attendue à cette température à l'équilibre thermodynamique pour la concentration de cuivre mesurée dans l'échantillon CG1 selon le diagramme d'équilibre du système cuivre-germanium.

Pour la trempe à 720°C (voir figure 3-11), les pics de diffraction de la phase ε1-Cu_3Ge ont complètement disparu et seule la phase ε-Cu_3Ge est encore perceptible. La position de ces pics de diffraction correspond encore à la texture de fibre (110) de la phase ε-Cu_3Ge.

Ceci conclut l'analyse des graphiques de ψ en fonction de d des trempes effectuées sur l'échantillon CG1. La prochaine section portera sur l'analyse du même type de graphique, mais cette fois pour l'échantillon CG2. La figure 3-13 de la page suivante présente les graphiques de ψ en fonction de d obtenus pour l'échantillon CG2 trempé à des températures de 300, 490, 555, 625 et 660°C.

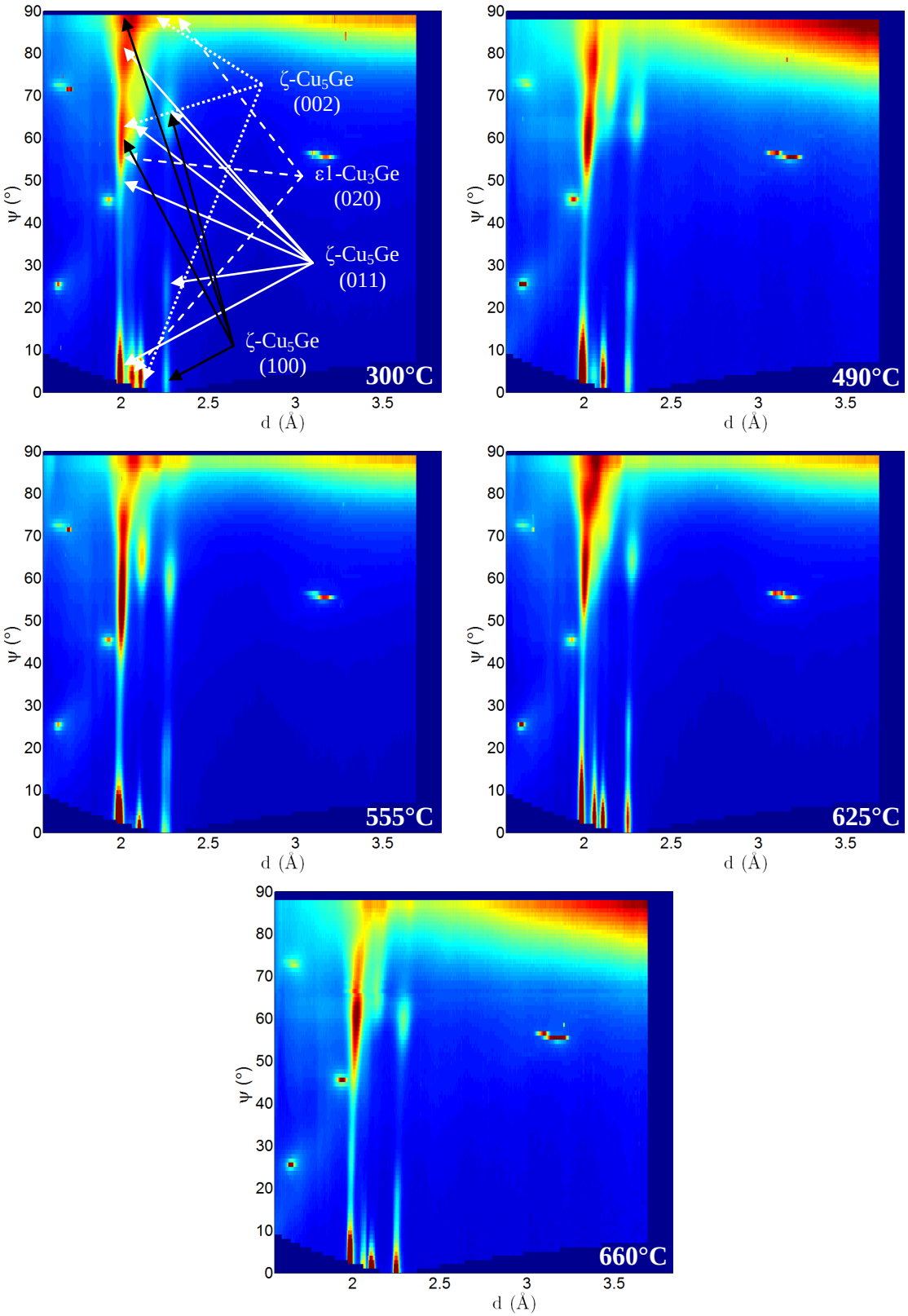


Figure 3-13 : ψ vs *d* pour l'échantillon CG2 trempé à 300, 490, 555, 625 et 660°C

Les pics de diffraction perçus étant groupés aux alentours de d = 2.00 Å, une vue rapprochée entre d = 1.8 et d = 2.5 Å des graphiques de ψ en fonction de d obtenus pour les trempes de l'échantillon CG2 est présentée à la figure 3-14.

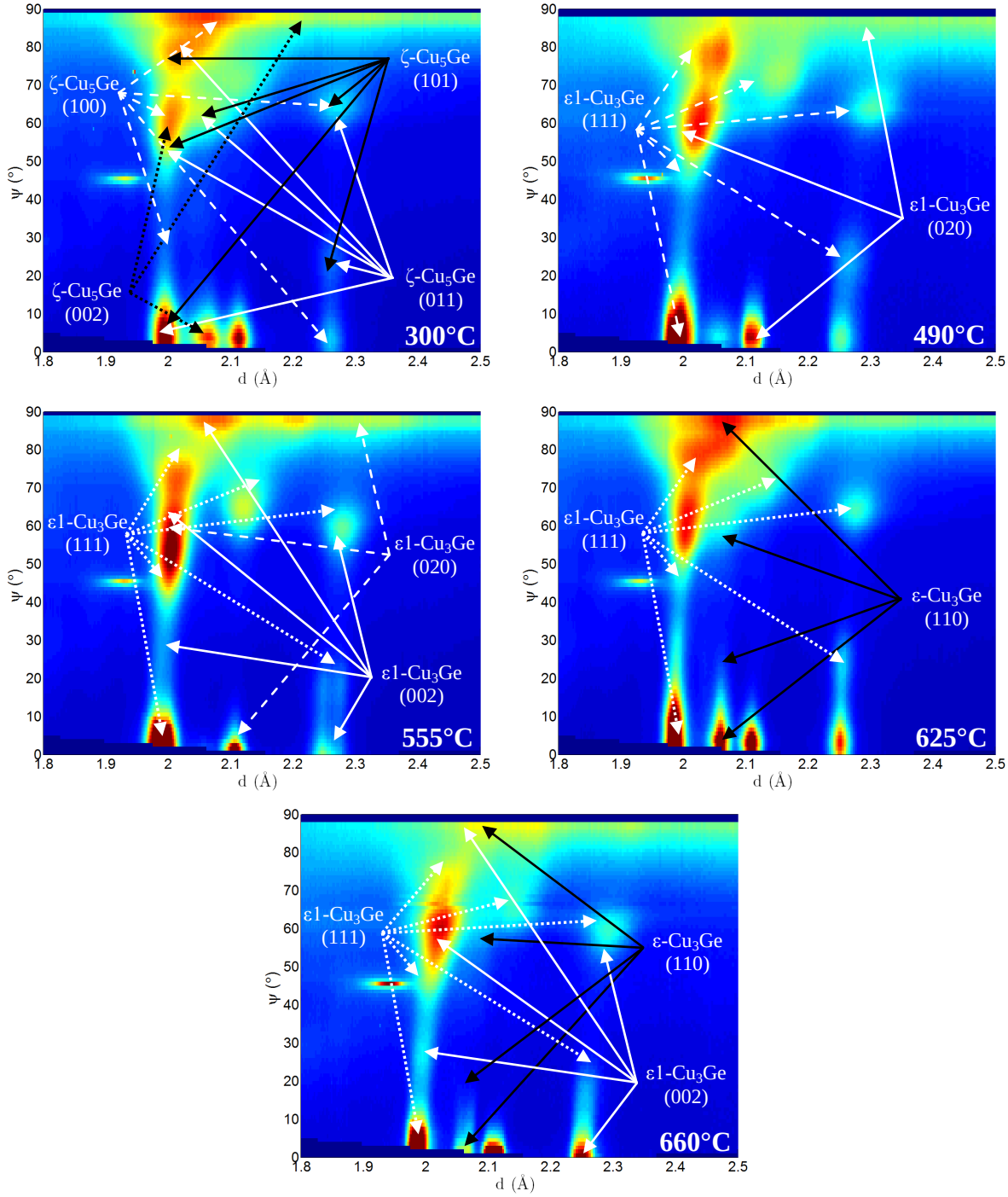


Figure 3-14 : Vue rapprochée des graphiques de ψ vs *d* pour l'échantillon CG2 trempé à 300, 490, 555, 625 et 660°C

Pour la trempe à 300°C, on aperçoit la présence des pics de diffraction des phases ε1-Cu3Ge et ζ-Cu_5Ge tel qu'attendu en vue des résultats des analyses de DRX *in situ*. Les pics de diffraction associés à la texture de fibre (111) de la phase ε1-Cu_3Ge sont les plus intenses. La texture la plus prononcée de la phase ζ-Cu_5Ge serait une texture de fibre (002) donnant un pic de diffraction à $\psi = 0°$ pour un espacement interréticulaire d = 2.06 Å. La position du pic à d = 2.06 Å plutôt que 2.10 Å sera abordée au chapitre 3.2.1.4.

À 490°C, le pic à $\psi = 0°$ et d = 2.06 Å de la phase ζ-Cu_5Ge est pratiquement disparu, alors que le pic à $\psi = 0°$ et d = 2.00 Å de la phase ε1-Cu_3Ge de texture de fibre (111) a augmenté en intensité. La résistance mesurée pendant l'analyse de DRX in situ est proche d'un minimum pour une température de 490°C, ce qui concorde bien avec la disparition presque totale de la phase ζ-Cu_5Ge, plus résistive, et la présence de la phase ε1-Cu_3Ge de basse résistivité.

À 555°C, le pic à $\psi = 0°$ et d = 2.06 Å de la phase ζ-Cu_5Ge a complètement disparu et la résistance a atteint sa valeur minimale. Le pic de la phase ε1-Cu_3Ge de texture de fibre (111) à $\psi = 0°$ et d = 2.00 Å est encore le plus intense visible, mais le pic à $\psi = 55°$ et d = 2.00 Å aussi associé à la texture de fibre (111) a augmenté en intensité.

À 625°C, un pic de la phase ε-Cu_3Ge apparaît à $\psi = 0°$ et d = 2.06 Å. La résistance mesurée dans l'échantillon augmente de nouveau, et les pics de la phase ε1-Cu_3Ge changent d'intensité relative. Effectivement, les pics de diffraction de la texture de fibre (002) de ε1-Cu3Ge augmentent en intensité, comme ceux de la texture de fibre (020).

À 660°C, les pics de diffraction de la phase ε-Cu3Ge diminuent d'intensité alors que l'intensité des pics de la phase ε1-Cu_3Ge reste stable.

Ceci conclut l'analyse des graphiques de ψ en fonction de d obtenus pour les trempes des échantillons CG1 et CG2. Ceux-ci nous ont informés sur la texture des phases présentes en plus de nous aider à confirmer les phases aperçues initialement au cours des analyses de DRX *in situ* de la section précédente. La prochaine section portera sur les figures de pôles obtenues sur les échantillons trempés, qui nous aideront à confirmer les textures des différentes phases visibles dans ces échantillons.

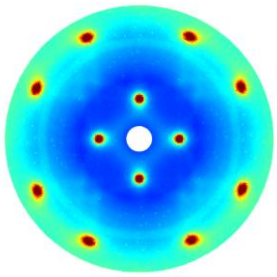
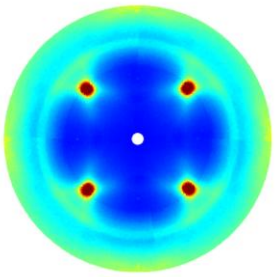
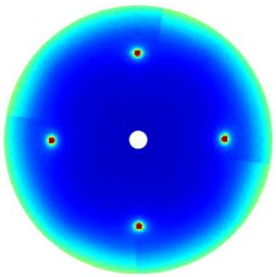
3.2.1 Les figures de pôles – phases stables

Nous allons maintenant analyser les figures de pôles obtenues pour les trempes effectuées sur les échantillons CG1 et CG2 dans le but d'obtenir plus d'information sur la texture des différentes phases présentes ainsi qu'une confirmation de leur séquence de formation dans ces échantillons. Le signal du substrat de silicium monocristallin sera d'abord mis en évidence, puis la texture des phases stables du système Cu-Ge présentes dans chaque échantillon trempé sera déterminée et finalement les informations acquises sur les phases métastables seront présentées.

3.2.1.1 Le substrat de silicium

Afin de distinguer les pics de diffraction de la bicouche de surface des autres pics de diffraction dus au substrat, la figure 3-15 présente à titre indicatif les signaux correspondant au substrat de silicium monocristallin d'orientation (100). Les points intenses correspondent aux pics de diffraction du silicium monocristallin de structure cristalline cubique diamant. Les figures sont acquises pour une plage d'espacement interréticulaire Δd d'environ ±0.01Å autour de la valeur cible.

Figure 3-15 : Figures de pôles du silicium monocristallin de l'échantillon CG1 tel que déposé

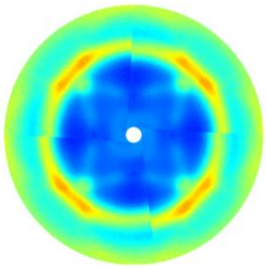
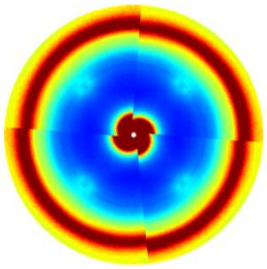
Si (311)(131)(113) d = 1.64 Å	Si (022) d = 1.92 Å	Si (111) d = 3.14 Å
		

Il est à noter qu'aucun pic de diffraction pouvant être associé à la couche de nitrure de silicium telle que déposée ou après recuit n'a pu être identifié dans les figures de pôles acquises, sans doute à cause de la nature amorphe de la couche.

3.2.1.2 Les phases Cu et Ge

Afin mettre en évidence l'évolution de la texture dans les échantillons CG1 et CG2 au cours des recuits, la texture initiale des couches de cuivre et de germanium à la température de la pièce avant recuit a d'abord été déterminée. Les figures de pôles obtenues pour les distances interréticulaires correspondant aux principaux pics de diffraction du cuivre et du germanium sont présentées aux figures 3-16 et 3-18 pour les valeurs de la distance interréticulaire à laquelle l'intensité des pics de diffraction semblait maximale selon les figures de pôles acquises.

Figure 3-16 : Figures de pôles du cuivre de l'échantillon CG1 tel que déposé

Cu (200) d = 1.82 Å	Cu (111) d = 2.10 Å
	

La figure 3-16 démontre que le cuivre tel que déposé possède principalement une texture de fibre (111), tel que perceptible pour une distance interréticulaire de 2.10 Å correspondant aux plans (111). Pour cette figure de pôles, on observe un anneau de très forte intensité ainsi qu'un point centré à $\psi = 0°$. La figure de pôle obtenue pour une distance interréticulaire de 1.82 Å correspondant aux plans (200) vient confirmer la présence majoritaire de la texture de fibre (111), tout en laissant paraître un faible pic à $\psi = 0°$ associé à une texture de fibre (200). La mauvaise correspondance entre les quadrants de la figure de pôle pourrait être due à un des trois phénomènes suivants. Tout d'abord, il est possible que le système de cartographie de l'espace réciproque fût mal aligné par rapport au substrat de silicium (100) avant l'acquisition des figures de pôles, ce qui provoquerait un décentrage de l'intensité diffractée acquise et une discontinuité dans la figure de pôle. Il est aussi possible que le substrat de silicium (100) ait quelques degrés de «cut-off », ce qui aurait pour effet de causer un décalage angulaire entre les plans (111) du cuivre et (100) du silicium. Les plans (111) du cuivre de texture de fibre (111) seraient alors parallèles à la surface de l'échantillon, contrairement aux plans (100) du silicium. Comme le système est aligné aux pôles du silicium, les pics du cuivre sembleraient alors décentrés. Finalement, il est

possible que la texture de fibre du cuivre ne soit pas exactement selon la direction (111), avec les plans (111) parallèles à la surface de l'échantillon. Les fibres de cuivre seraient alors légèrement inclinées par rapport à la normale à la surface de l'échantillon. Ceci aurait pour effet de provoquer un décentrage des pôles du cuivre par rapport à ceux du substrat silicium (100), qui servent de référence pour l'alignement du système de cartographie de l'espace réciproque.

La détermination de la cause de ce décalage pourrait être le sujet d'une étude ultérieure. La symétrie rotationnelle d'ordre quatre sera donc utilisée pour créer les figures de pôles de ce mémoire en faisant abstraction du décalage mentionné précédemment.

La figure de pôle pour d = 1.82Å présente une modulation de l'intensité diffractée de l'anneau à $\psi \approx 60°$ dû aux plans (200). Ces pics sont dus au substrat de silicium (plans (022)), comme le démontre la figure de pôle de la figure 3-17 pour d = 1.82 Å de l'échantillon CG1 trempé à 550°C.

Figure 3-17 : Figures de pôles du silicium (022) de l'échantillon CG1 trempé à 550°C

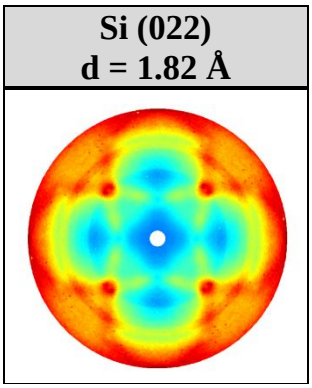
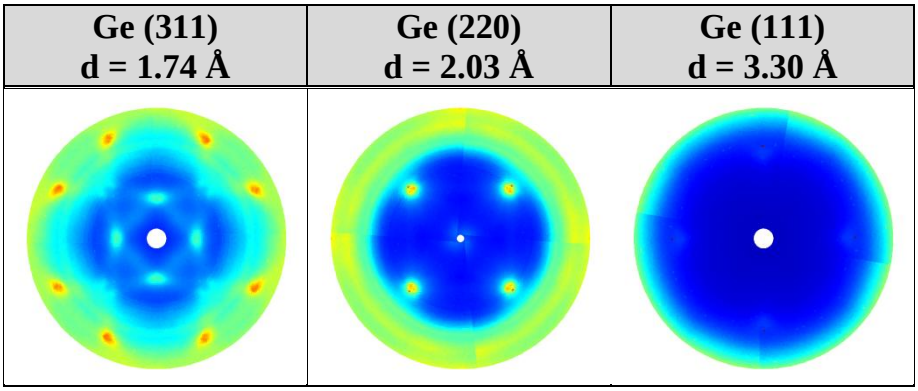


Figure 3-18 : Figures de pôles du germanium de l'échantillon CG1 tel que déposé



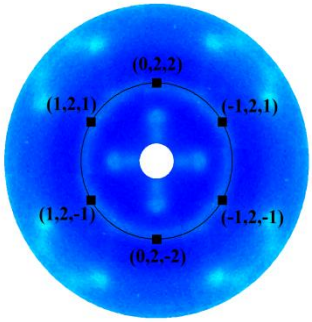
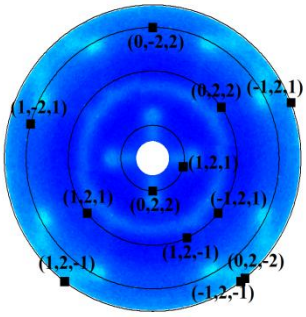
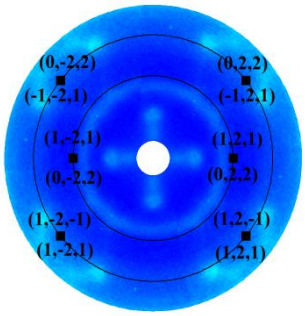
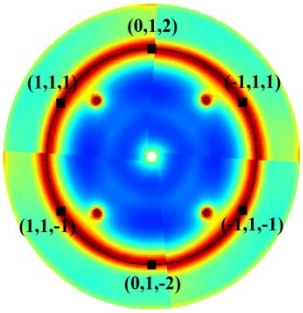
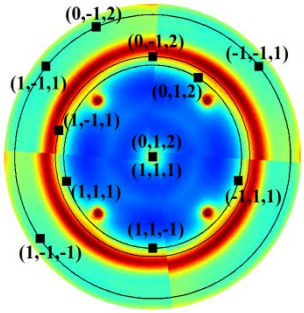
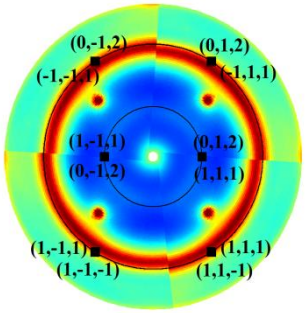
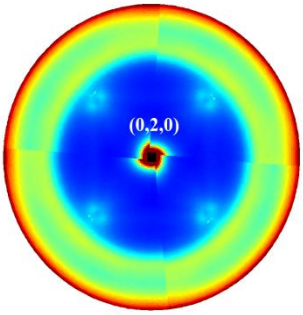
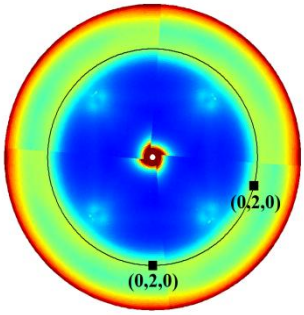
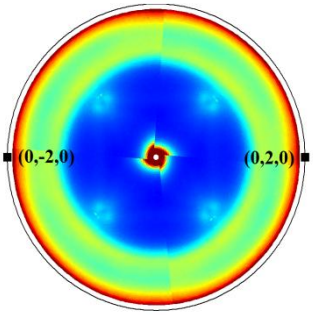
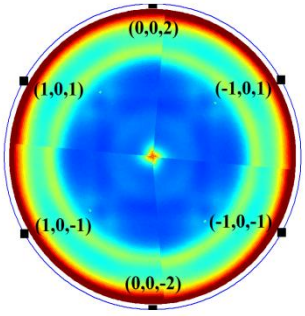
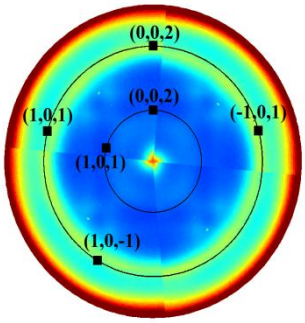
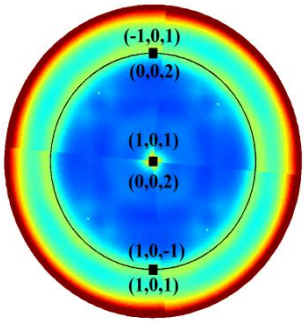
On remarque à la figure 3-18 que les pics de diffraction du germanium ne peuvent pas être distingués du bruit de fond des figures de pôles acquises sur l'échantillon CG1 tel que déposé. De plus, les pics de diffraction du substrat de silicium sont perceptibles pour toutes les distances interréticulaires d'intérêt du germanium, car ils possèdent tous deux la même structure cristalline et ont des paramètres de maille proches l'un de l'autre. Il en est de même pour les pics de diffraction du cuivre, qui lui sont superposés en partie à d = 1.74 Å et d = 2.03 Å. Comme aucune intensité diffractée n'a pu être associée aux pics de diffraction du germanium dans les analyses effectuées dans les semaines suivant la fabrication des échantillons, cette phase sera considérée comme amorphe dans les échantillons tels que déposés, tous utilisés dans un laps de temps de trois semaines dans le cadre des expériences de ce mémoire à moins d'une indication contraire.

Pour la suite de l'analyse des figures de pôles, on supposera que les conditions initiales correspondant à l'état « tel que déposé » des bicouches sont identiques dans les échantillons CG1 et CG2, avec une couche de cuivre ayant une texture de fibre d'orientation (111) déposée sur une couche de germanium amorphe. Cette hypothèse est réaliste étant donné que les mêmes conditions de dépôt ont été utilisées et que seules les épaisseurs relatives des couches varient.

3.2.1.3 La phase ε1-Cu_3Ge – Échantillon CG1

La figure 3-19 présente les quatre figures de pôles de l'échantillon CG1 trempé à 220°C pour les espacements interréticulaires correspondant aux plans cristallins de la phase ε1-Cu_3Ge responsables de la plus grande intensité diffractée relative, soit d = 1.54, 2.00, 2.10 et 2.28 Å. Chacune des colonnes correspond à la simulation des pics de diffraction des quatre principales familles de plans cristallins responsables de l'intensité diffractée de la phase ε1-Cu_3Ge, superposée aux figures de pôles pour la valeur de d donnée au début de la rangée. En plus des données expérimentales, chaque case du tableau présente donc la simulation des principaux pôles (carrés noir foncé) et des anneaux d'intensité diffractée dus à la texture de fibre de la phase ε1-Cu_3Ge (minces anneaux noirs). Ces simulations ont été effectuées en utilisant la structure monoclinique de la phase ε1-Cu_3Ge correspondant à la fiche 00-006-0693 de la base de données PDF-II de l'ICDD (voir tableau 1-3). Cette structure permet la meilleure correspondance avec les pics pouvant être associées la phase ε1-Cu_3Ge. Dans le tableau de la figure 3-19, les pôles et la texture de fibre sont identifiés respectivement par des carrés et des lignes sur les figures de pôles.

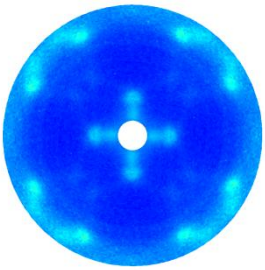
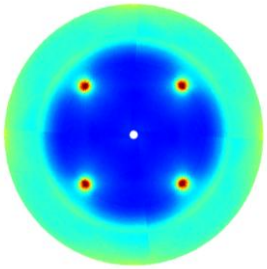
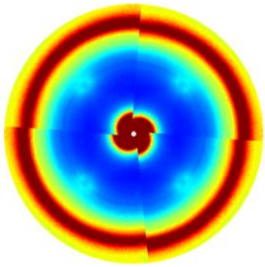
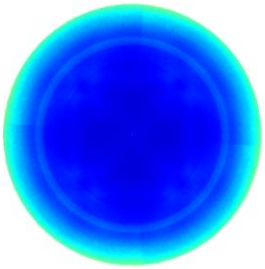
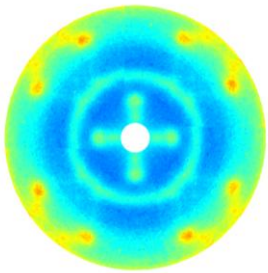
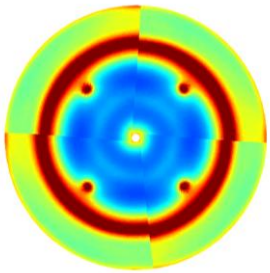
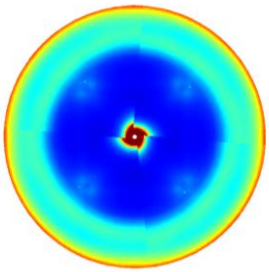
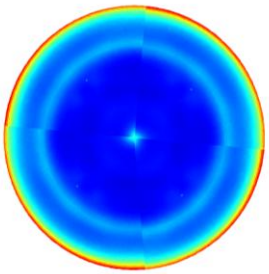
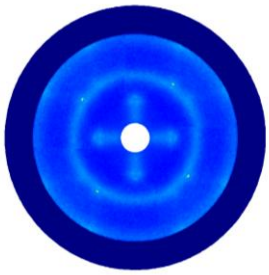
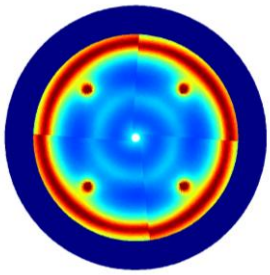
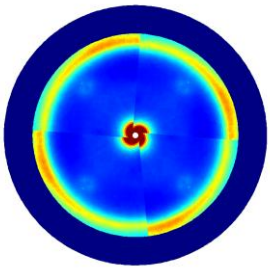
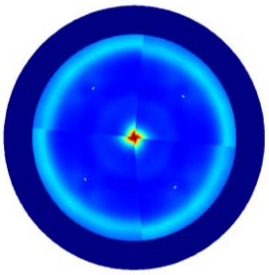
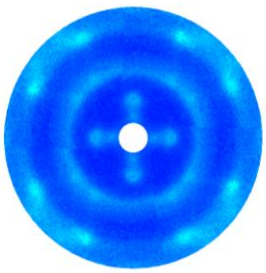
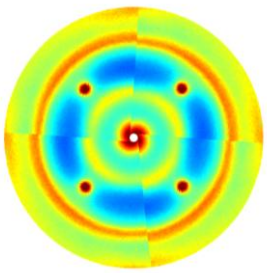
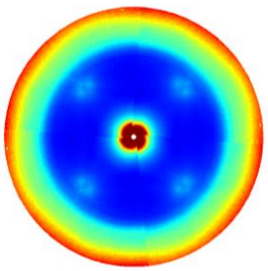
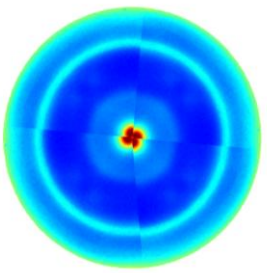
Figure 3-19 : 4 figures de pôles et texture de la phase ε1-Cu_3Ge pour la trempe à 220°C de l'échantillon CG1

	Texture		
d (Å)	**(020)**	**(111)**	**(002)**
1.54 **(121)** **(022)**			
2.00 **(111)** **(012)**			
2.10 **(020)**			
2.28 **(002)** **(101)**			

La simulation des pics des pôles et de la texture de fibre étant calculée à partir de la structure théorique de la phase, les figures de pôles présentées correspondent ainsi aux espacements interréticulaires théoriques de la phase ε1-Cu_3Ge de structure monoclinique. Le maximum d'intensité des pics de diffraction de la phase ε1-Cu_3Ge observés dans les figures de pôles de l'échantillon CG1 est situé à un espacement interréticulaire d = 1.57 Å pour les plans (022), d = 2.02 Å pour les plans (111), d = 2.12 Å pour les plans (020) et d = 2.27 Å pour les plans (002). Il semblerait donc que les paramètres de maille de la phase ε1-Cu_3Ge soient légèrement plus grands dans cet échantillon que ceux attendus selon la littérature, qui sont de d = 1.54Å pour les plans (022), d = 2.00 Å pour les plans (111), d = 2.10 Å pour les plans (020) et d = 2.28 Å pour les plans (002), ce qui représente un écart Δd de +0.03Å, +0.02Å, +0.02Å et -0.01Å, respectivement. Il est possible que des contraintes dues au refroidissement rapide de l'échantillon lors de la trempe soient à la source de cette différence.

La figure 3-20 présente les figures de pôles des distances interréticulaires correspondant à la phase ε1-Cu_3Ge pour chacune des trempes effectuées sur l'échantillon CG1 afin de mettre en évidence l'évolution de la texture de la phase ε1-Cu_3Ge dans celui-ci au cours du recuit jusqu'à 850°C. Il est à noter que l'échelle d'intensité est la même pour toutes les figures de pôles à d = 2.00 Å, d = 2.10 Å et d = 2.28 Å.

Figure 3-20 : Figures de pôle des principaux pics de diffraction de la phase ε1-Cu_3Ge pour les trempes de l'échantillon CG1

T°	ε1-Cu_3Ge (022) d = 1.54 Å	ε1-Cu_3Ge (111) d = 2.00 Å	ε1-Cu_3Ge (020) d = 2.10 Å	ε1-Cu_3Ge (002) d = 2.28 Å
≈20°C				
220°C				
300°C				
550°C				

On observe initialement pour l'échantillon CG1 tel que déposé une très grande intensité diffractée à d = 2.10 Å qui démontre la présence de cuivre ayant une texture de fibre (111), tel qu'observé précédemment. La phase ε1-Cu_3Ge ne s'est pas encore formée dans l'échantillon et aucune intensité diffractée visible ne peut lui être associée.

À une température de 220°C, la phase ε1-Cu_3Ge est maintenant formée et l'anneau associé au cuivre dans la figure de pôle à d = 2.10 Å n'est plus visible, ce qui laisse supposer la complète disparition de cette phase. La phase ε1-Cu_3Ge possède principalement une texture de fibre d'orientation (020), telle que déterminée précédemment. Des pics moins intenses à $\psi = 0°$ pour d = 2.00 Å et d = 2.28 Å démontrent que des textures de fibre (111) et (002) sont aussi présentes. À d = 1.54 Å, un anneau apparaît à $\psi = 25°$ qui peut être associé aux plans (022) de la phase ε1-Cu_3Ge.

À 300°C, les pics associés aux textures de fibre d'orientation (111) et (002) de la phase ε1-Cu_3Ge ont augmenté en intensité aux dépens des pics des textures de fibre d'orientation (020) et (022).

À 550°C, tous les pics de diffraction à $\psi = 0°$ ont augmenté en intensité par rapport aux figures de pôles acquises sur l'échantillon trempé à 300°C, ce qui laisse supposer une plus grande texturation de l'échantillon, sans doute favorisée par l'énergie thermique supplémentaire fournie par le recuit entre 300 et 550°C. L'augmentation d'intensité la plus considérable concerne la texture de fibre d'orientation (111). L'augmentation d'intensité la moins marquée est celle de la texture de fibre d'orientation (020), qui était la principale présente dans l'échantillon trempé à 300°C et qui le demeure à 550°C.

À partir de ces observations, on remarque que la phase ε1-Cu_3Ge a une texture de fibre dans l'échantillon CG1 trempé à 220, 300 et 500°C. De plus, on remarque que l'intensité relative des pics de diffraction dus aux différentes textures change entre le pic de haute résistance visible aux alentours de 220°C (voir figure 3-1) et le plateau de basse résistance présent à 550°C. À 625°C (non montré), il est évident que la majeure partie de la phase ε1-Cu_3Ge n'est plus présente dans l'échantillon. Pour les figures de pôles acquises pour l'échantillon CG1 trempé à 720°C, aucune intensité diffractée associée à la phase ε1-Cu_3Ge n'est perceptible.

3.2.1.4 La phase ε1-Cu_3Ge – Échantillon CG2

Comme pour l'échantillon CG1, les figures de pôles aux espacements interréticulaires associées aux plans cristallins de la phase ε1-Cu_3Ge ont été analysées pour les différentes trempes de l'échantillon CG2. La figure 3-21 fait l'analyse de la texture présente dans l'échantillon CG2 trempé à 300°C pour chacun des trois espacements interréticulaires associés aux principaux plans diffractant de la phase ε1-Cu_3Ge. Les principales figures de pôles ont

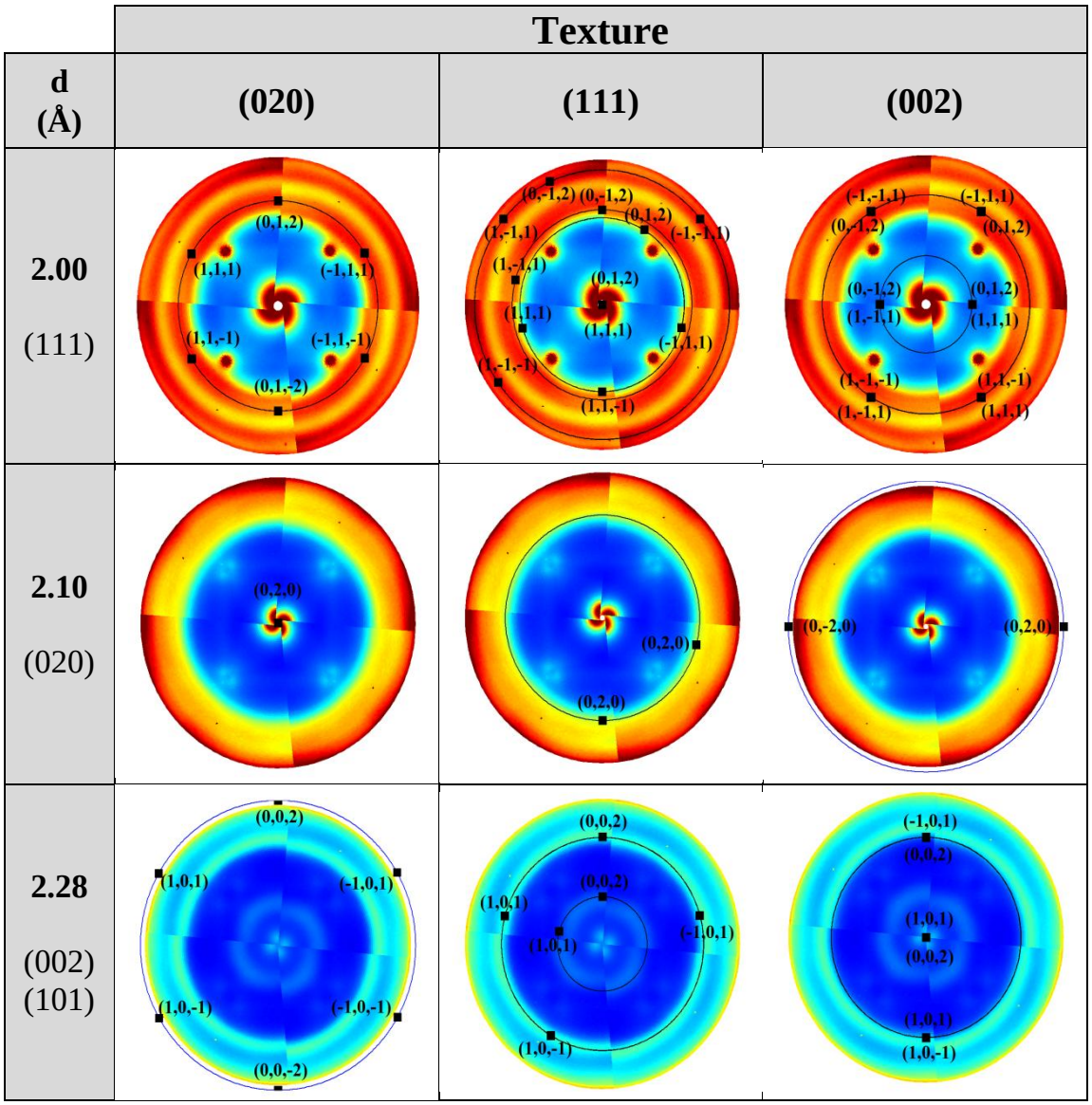
d'abord été identifiées par l'analyse d'une vidéo (non montrée) constituée de l'ensemble des figures de pôles obtenues pour l'échantillon CG2 trempé à 300°C. Il a ainsi été plus facile de cibler les figures de pôles à analyser pour chacune des phases présentes. Ainsi, des pics à ψ = 0° ont été aperçus à d = 2.00 Å, d = 2.06 Å, d = 2.11 Å et d = 2.26 Å. Ces pics pourront ensuite être associés aux phases ε1-Cu_3Ge et ζ-Cu_5Ge tel qu'attendu en vue des résultats des sections précédentes.

Comme mentionné au cours de l'analyse des graphiques de ψ en fonction de d, le pic à ψ = 0° pour d = 2.06 Å présent après la trempe à 300°C a été associé à la phase ζ-Cu5Ge, car après sa disparition, la résistance mesurée est à son plus faible, ce qui implique que la phase restante est la phase ε1-Cu_3Ge, la phase binaire de plus faible résistivité dans le système cuivre-germanium selon les travaux d'Aboelfotoh et al. [1],[16]. La position du pic de la phase ζ-Cu_5Ge pourrait être expliquée par les contraintes dans la couche mince. Le pic de diffraction attendu pour la phase ζ-Cu_5Ge ayant l'espacement interréticulaire le plus proche de d = 2.06 Å est produit par les plans (002), qui possèdent un espacement interréticulaire théorique de 2.10 Å selon la base de données PDF-2 de l'ICDD et de 2.14 Å selon les résultats d'Aboelfotoh et al [16]. Par contre, en supposant que la maille élémentaire de la phase ζ-Cu_5Ge est ici comprimée de 0.1Å selon la direction (001) à cause de contraintes dans la couche, ce qui amène un paramètre de maille c de 4.1 Å au lieu de 4.2 Å, l'espacement interréticulaire des plans (002) passe à 2.05 Å. En supposant que la maille n'est déformée que selon la direction (001), la position angulaire 2θ des pics de diffraction des plans (101) et (100) bouge très peu et seul le pic des plans (002) subit une translation de plus de 1° pour λ = 1.8 Å (soit 2θ = 50.75° pour d = 2.1 Å et 2θ = 52.08° pour d = 2.05 Å). En supposant ensuite une légère dilatation des paramètres de maille a et b de la phase ζ-Cu_5Ge pour compenser la compression selon c, on obtient une bonne concordance entre la position des pics expérimentaux et théoriques pour a = b = 2.61 Å, une augmentation de 0.03 Å par rapport aux valeurs de la littérature (voir tableau 1-3).

La figure 3-21 présente l'analyse de la texture de la phase ε1-Cu_3Ge dans l'échantillon CG2 trempé à 300°C. Comme pour l'échantillon CG1, On analyse ici trois fois les mêmes trois figures de pôles en y superposant des pics de diffraction et des anneaux correspondant à une texture de fibre simulée à partir de la structure cristalline théorique de la phase ε1-Cu_3Ge monoclinique afin de vérifier si les patrons observés correspondent à l'intensité diffractée provenant de cette phase. Il est à noter que les figures de pôles pour d = 1.54 Å ne présentent ici

aucune intensité diffractée et ne sont donc pas incluses, ce qui implique que la phase ε1-Cu_3Ge a une texture de fibre (020) moins prononcée dans l'échantillon CG2 que dans l'échantillon CG1.

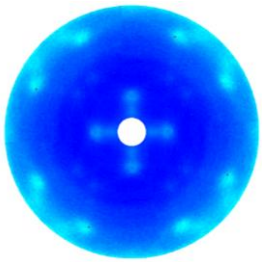
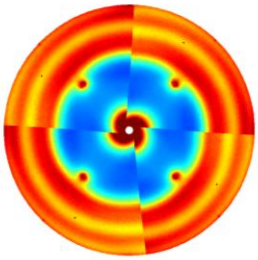
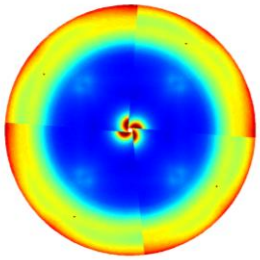
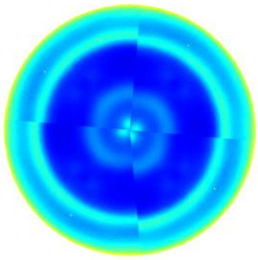
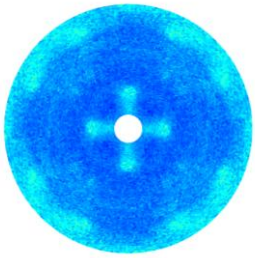
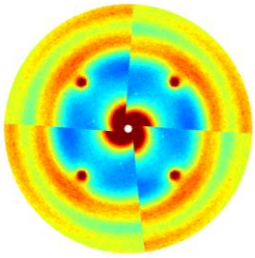
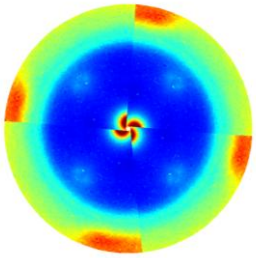
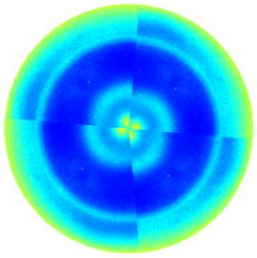
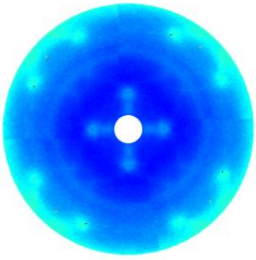
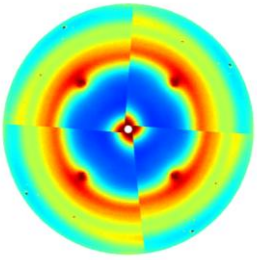
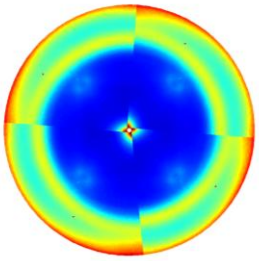
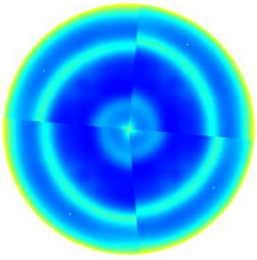
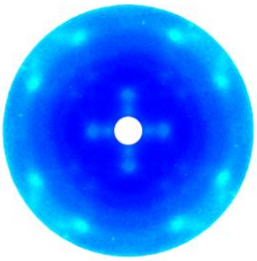
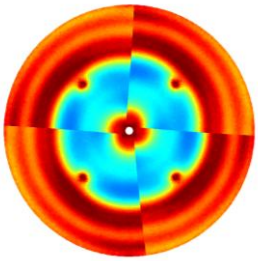
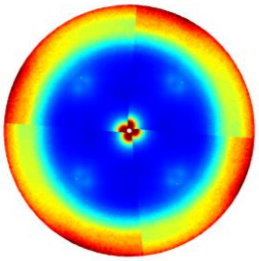
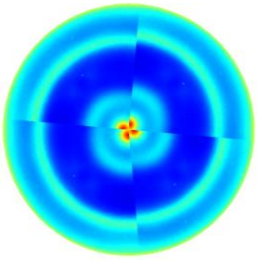
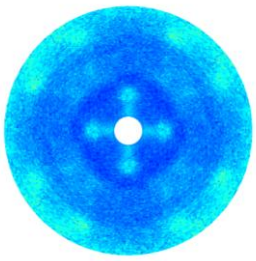
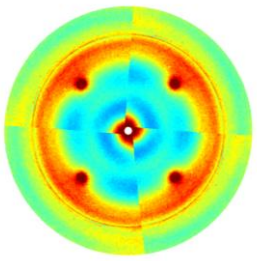
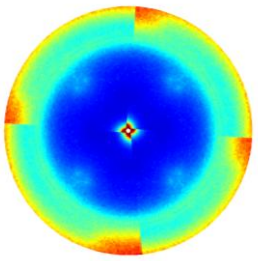
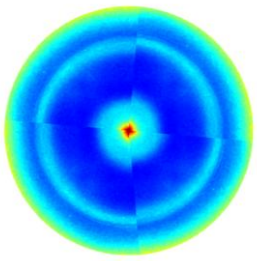
Figure 3-21 : Trois figures de pôles et texture de la phase ε1-Cu_3Ge pour la trempe à 300°C de l'échantillon CG2



Le pic à ψ = 0° pour *d* = 2.00Å de la figure 3-21 vient confirmer les déductions faites à partir des graphiques de ψ en fonction de *d*, soit que la phase ε1-Cu_3Ge possède principalement une texture de fibre d'orientation (111) à une température de 300°C. La texture de fibre (020) est aussi visible, comme le montre le pic à ψ = 0° pour *d* = 2.10Å. Finalement, la texture (002) est presque absente, avec un pic de très faible intensité à ψ = 0° pour *d* = 2.28 Å. La figure 3-22 montre l'évolution de la texture de la phase ε1-Cu3Ge au cours du recuit en présentant les figures

de pôles correspondant aux espacements interréticulaires pour lesquels sont observées les plus grandes intensités diffractées.

Figure 3-22 : Figures de pôle des principaux pics de diffraction de la phase ε1-Cu_3Ge pour les trempes de l'échantillon CG2

T°	ε1-Cu_3Ge (022) d = 1.54 Å	ε1-Cu_3Ge (111) d = 2.01 Å	ε1-Cu_3Ge (020) d = 2.11 Å	ε1-Cu_3Ge (002) d = 2.26 Å
300°C				
490°C				
555°C				
625°C				
660°C				

Comme mentionné lors de l'analyse de 3-21, à 300°C la phase ε1-Cu_3Ge possède principalement une texture de fibre d'orientation (111).

À 490°C, l'intensité des pics à ψ = 0° à *d* = 2.01 Å, *d* = 2.11 Å et *d* = 2.26 Å, a augmenté, ce qui laisse supposer que la taille des grains de la phase ε1-Cu_3Ge a aussi augmenté au cours du recuit. La position des pics de diffraction a été déterminée par la position des maxima d'intensité diffractée des pics à ψ = 0° à partir de l'ensemble des figures de pôles acquises sur l'échantillon trempé à 490°C. La texture de fibre d'orientation (111) est encore la principale texture de la phase ε1-Cu_3Ge à cette température.

À 555°C, tous les pics à ψ = 0° ont diminué en intensité. De plus, à cette température la phase ζ-Cu_5Ge a complètement disparu de l'échantillon. Comme certains des pics de diffraction de ces deux phases sont superposés à *d* ≈ 2 Å et *d* = 2.26 Å, l'intensité diffractée restante peut être attribuée à la phase ε1-Cu_3Ge. La texture de la phase ε1-Cu_3Ge est encore principalement une texture de fibre d'orientation (111).

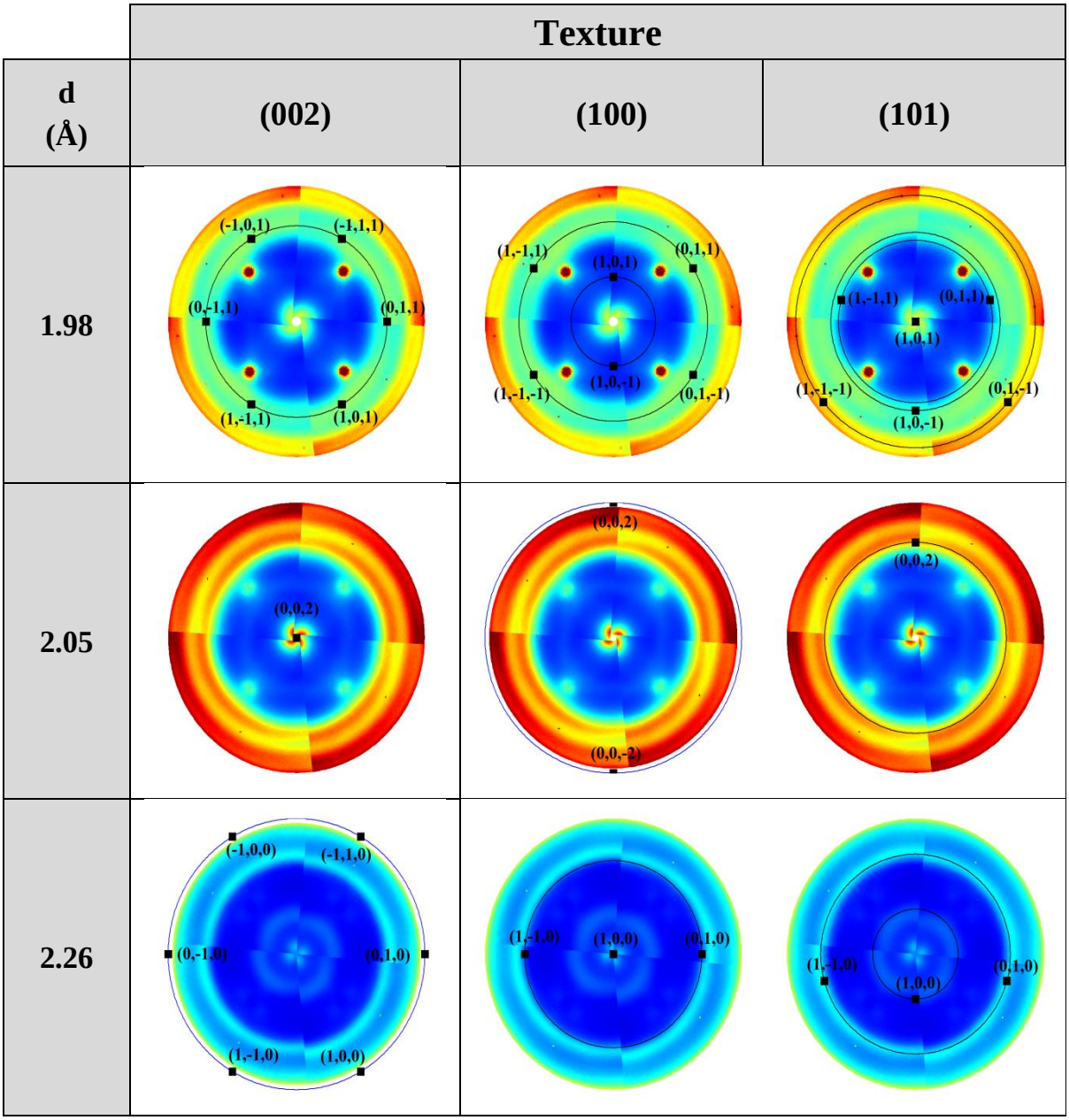
À 625°C, on retrouve des figures de pôles similaires à celles perçues à 300°C, mais avec un pic à ψ = 0° beaucoup plus intense à *d* = 2.26Å. La texture de fibre d'orientation (002) de la phase ε1-Cu_3Ge est donc plus prononcée dans l'échantillon qu'à 555°C. Les pics à ψ = 0° pour *d* = 2.11 Å et *d* = 2.26 Å ont aussi augmenté en intensité par rapport à la trempe à 555°C.

À 660°C, les pics de la phase ε1-Cu_3Ge sont encore visibles, mais plus faibles qu'à 625°C. La proportion entre les différentes textures semble la même que pour la trempe à 625°C, avec la texture de fibre d'orientation (111) encore majoritaire.

3.2.1.5 La phase ζ-Cu_5Ge

La figure 3-24 présente trois figures de pôles et la texture de la phase ζ-Cu_5Ge observée pour l'échantillon CG2 trempé à 300°C ainsi que les trois simulations des pics de diffraction principaux de la phase pour les espacements interréticulaires *d* = 1.98, 2.05 et 2.26 Å.

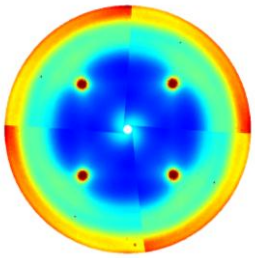
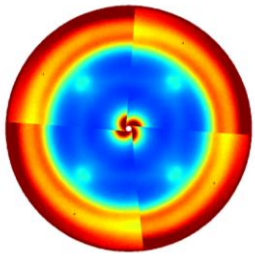
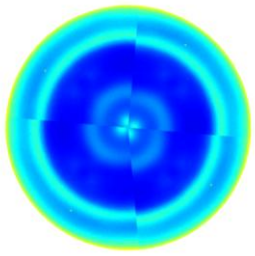
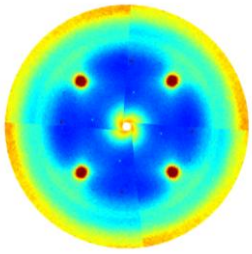
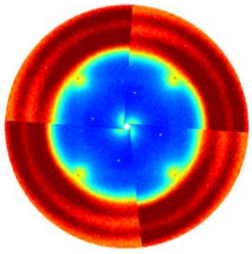
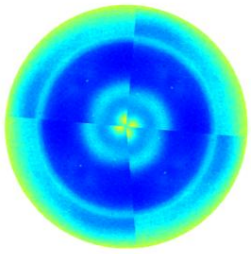
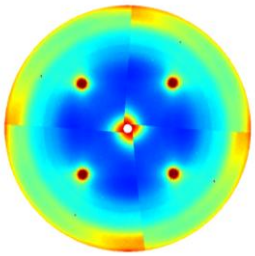
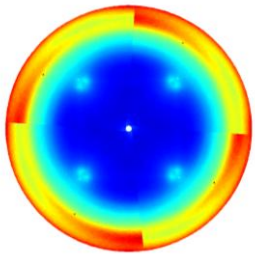
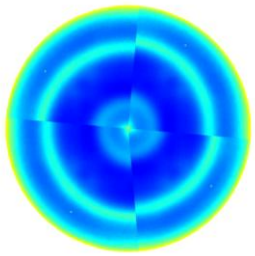
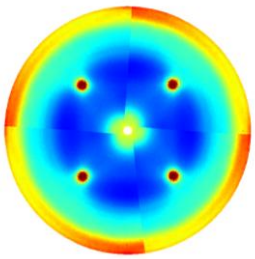
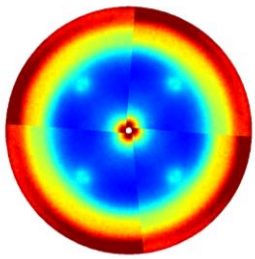
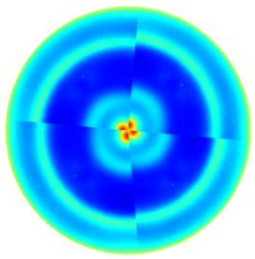
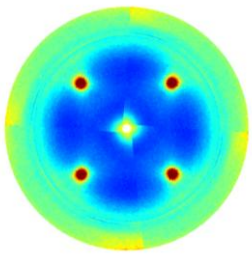
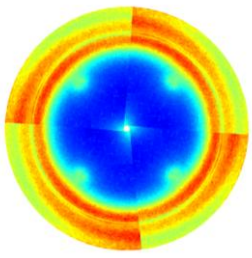
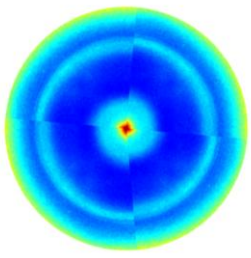
Figure 3-23 : Trois figures de pôles et texture de la phase ζ-Cu_5Ge pour la trempe à 300°C de l'échantillon CG2



On remarque d'après les figures de pôles obtenues pour l'échantillon CG2 une texture de fibre (002) très prononcée pour la phase ζ-Cu5Ge. Les autres pics visibles à ψ = 0° pour d = 1.98 Å et d = 2.26 Å sont en partie dus à la phase ε1-Cu_3Ge.

La figure 3-24 présente les figures de pôles des principaux pics de diffraction de la phase ζ-Cu_5Ge pour les différentes trempes effectuées sur l'échantillon CG2.

Figure 3-24 : Figures de pôles de la phase ζ-Cu_5Ge pour les trempes de l'échantillon CG2

T°	ζ-Cu_5Ge (101) d = 1.98 Å	ζ-Cu_5Ge (002) d = 2.05 Å	ζ-Cu_5Ge (010) d = 2.26 Å
300°C			
490°C			
555°C			
625°C			
660°C			

Sur les figures de pôles de la figure 3-24, les pics de la phase ε1-Cu_3Ge sont visibles pour les distances interréticulaires d = 2.02 Å et d = 2.26 Å. À 300°C, on perçoit le pic très intense des

plans (002) de la phase ζ-Cu_5Ge à un angle ψ = 0° pour d = 2.06 Å, indiquant clairement la présence d'une texture de fibre d'orientation (002).

À 490°C, l'intensité du pic à ψ = 0° pour d = 2.05 Å de la phase ζ-Cu_5Ge a beaucoup diminué, alors que les pics associés à la phase ε1-Cu_3Ge ont augmenté en intensité. La texture de fibre (002) demeure la principale texture de la phase ζ-Cu_5Ge.

À 555°C, la phase ζ-Cu_5Ge n'est plus perceptible à ψ = 0° pour d = 2.05 Å. Cette figure de pôle semble confirmer la disparition de la phase ζ-Cu_5Ge, comme l'analyse de DRX *in situ* pendant recuit jusqu'à 850°C de la figure 3-1.

À 625°C, la phase ζ-Cu_5Ge est absente bien qu'un pic soit visible à ψ = 0°. Ce pic serait plutôt dû à l'apparition de la phase ε-Cu_3Ge comme il a été discuté plus tôt et qui sera confirmé avec l'analyse des figures de pôles des phases métastables au chapitre 3.2.2.1.

À 660°C, la phase ζ-Cu_5Ge est toujours absente de l'échantillon.

3.2.2 Les figures de pôles – phases métastables

Très peu d'information est disponible dans la littérature concernant les phases métastables du système cuivre germanium. Les différentes informations obtenues dans le cadre de ce mémoire par les analyses de DRX *in situ*, les analyses θ-2θ effectuées sur les échantillons trempés et les figures de pôles seront incluses dans cette section afin de mettre en évidence les pics de diffraction associés à ces phases, qui restent présentes dans les échantillons suite à une trempe rapide.

Tout d'abord, les échantillons trempés présentant des pics de diffraction ne pouvant être associés aux phases stables du diagramme d'équilibre Cu-Ge et appartenant donc par élimination aux phases métastables ε-Cu_3Ge et ε2-Cu_3Ge ont été identifiés au tableau 3-1 de la page suivante. La possibilité que des composés provenant d'une réaction avec des impuretés dues à l'exposition à l'atmosphère aient pu se former a aussi été vérifiée et a été exclue. La phase présente la plus probable en vue des pics de diffraction perçus est aussi mentionnée. Les pics de diffraction visibles seront analysés afin de tenter de confirmer qu'ils appartiennent aux phases métastables connues du système cuivre germanium, soit les phases ε-Cu_3Ge et ε2-Cu_3Ge.

Tableau 3-1 : Échantillons trempés présentant des phases métastables.

Échantillon	T° des trempes	Phase métastable présente
CG1	625°C	ε-Cu_3Ge
	720°C	ε-Cu_3Ge
CG2	625°C	ε-Cu_3Ge
CG3	610°C	ε-Cu_3Ge
	690°C	ε-Cu_3Ge
20nm_1	585°C	ε-Cu_3Ge
	625°C	ε2-Cu_3Ge

Les prochaines sections porteront donc sur l'analyse des résultats permettant d'obtenir plus d'information sur ces phases.

3.2.2.1 La phase ε-Cu_3Ge

La figure 3-25 ci-dessous présente l'analyse θ-2θ effectuée après la trempe à 625°C de l'échantillon CG1, pour laquelle seule la phase ε-Cu_3Ge est visible.

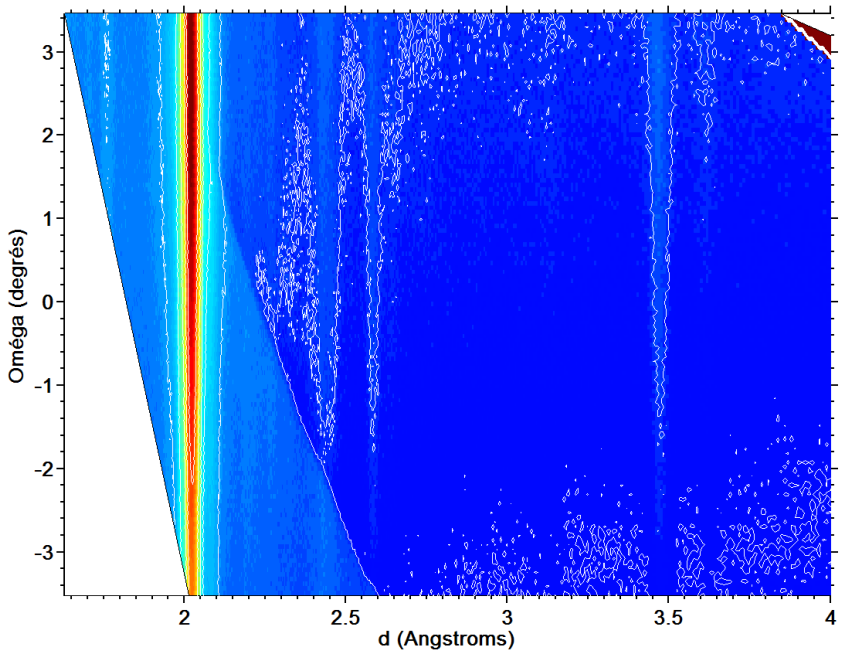


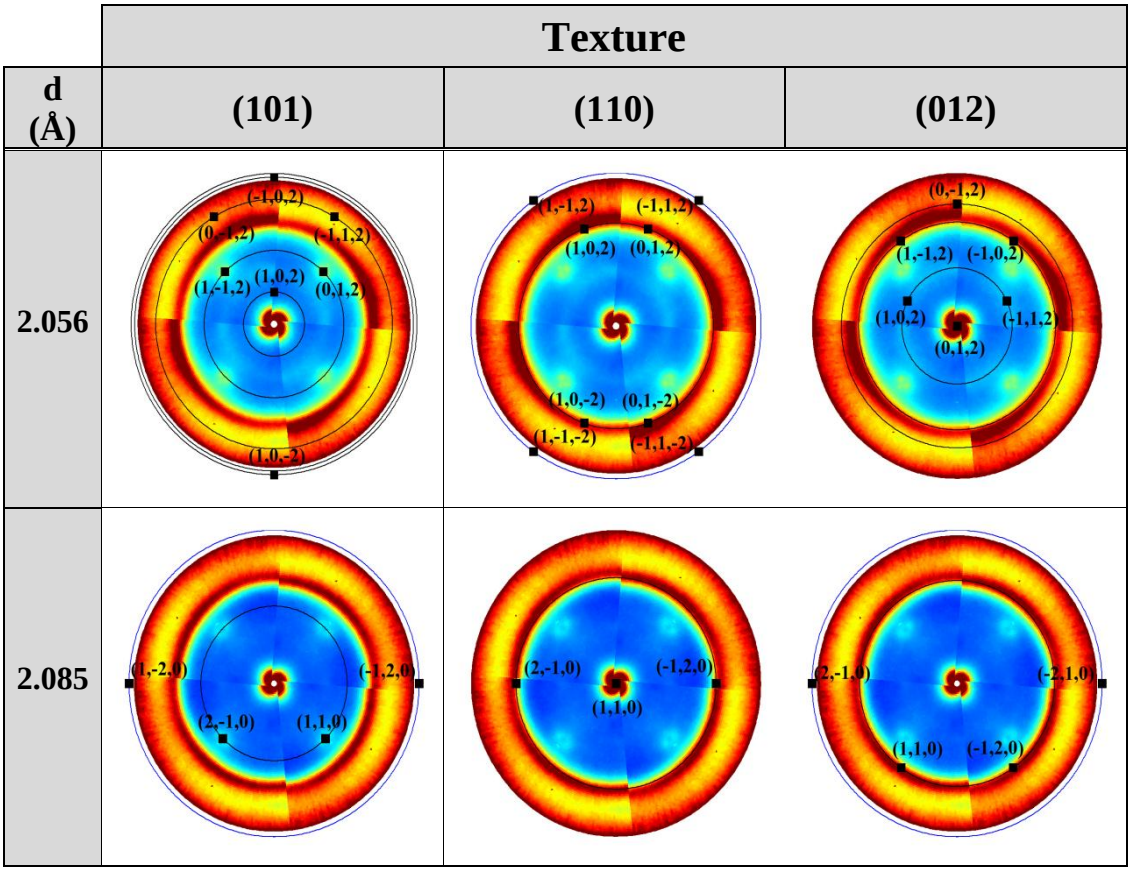
Figure 3-25 : Analyse θ-2θ sur l'échantillon CG1 trempé à 625°C avec les espacements interréticulaires en abscisse.

On observe à la figure 3-25 plus de pics de diffraction que dans le graphique de ψ en fonction de *d* du même échantillon trempé. Un total de 10 pics de diffraction sont visibles, localisés à des espacements interréticulaires *d* de 1.700, 1.750, 2.025 (le plus intense), 2.175, 2.250, 2.425, 2.675, 3.200, 3.475 et 3.600 Å. Il est possible que certains de ces pics de diffraction puissent provenir d'autres phases s'étant formées dans l'échantillon au cours de la trempe.

Dans les analyses de DRX *in situ* effectuées avec le détecteur à des angles 2θ de 30°, 38°, 50° et 60°, on peut voir des pics de diffraction à 1.80, 2.05, 3.20, 3.55 et 3.65 Å à une température de 625°C. Contrairement aux analyses θ-2θ et aux graphiques de ψ en fonction de d, les pics de diffraction observés ici proviennent exclusivement des phases présentes au cours du recuit.

La phase ε-Cu_3Ge est présente à haute température dans les échantillons CG1 (trempe à 625°C) et CG2 (trempe à 625°C). Les deux figures de pôles montrant la texture de cette phase sont présentées aux figures 3-26 et 3-27. Comme les espacements interréticulaires de ces figures de pôles sont très proches, une résolution de ± 0.005Å a été utilisée avec le logiciel d'analyse des données de la cartographie de l'espace réciproque pour créer les figures de pôles. Une telle résolution donne moins d'intensité diffractée, mais permet de mieux distinguer les pics associés à chacun des espacements interréticulaires lorsque ceux-ci sont très proches l'un de l'autre. Comme pour les autres phases analysées précédemment, les pics de diffraction et la texture de fibre simulée ont été superposés aux deux figures de pôles acquises pour *d* = 2.056 et 2.085 Å afin de créer les figure 3-26 et 3-27.

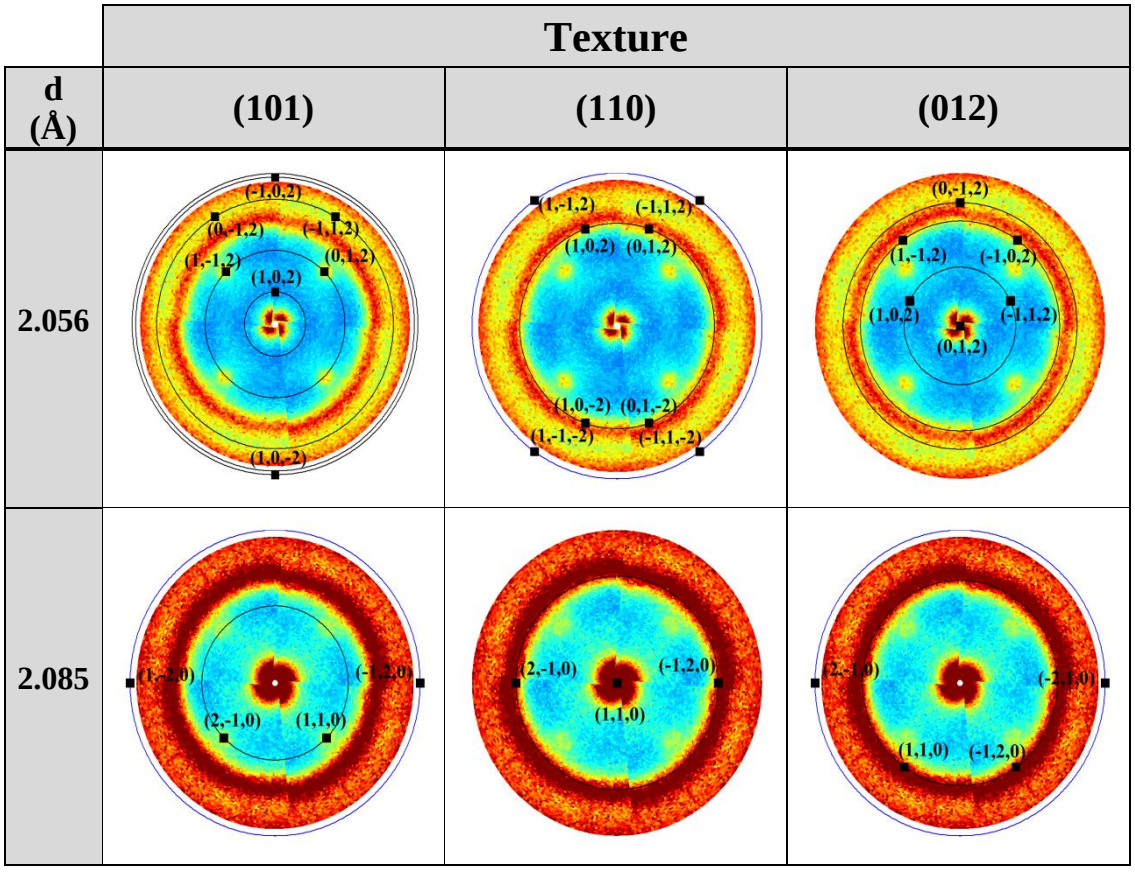
Figure 3-26 : Deux figures de pôles et texture de la phase ε-Cu_3Ge pour la trempe à 625°C de l'échantillon CG1



D'après les figures de pôles présentant la texture de la phase ε-Cu_3Ge répertoriées à la figure 3-26, la phase ε-Cu_3Ge possède un mélange des textures de fibre d'orientation (110) et (012). Selon l'intensité diffractée perçue, il ne semble pas y avoir de texture (101) dans cet échantillon. Par contre, la présence de certains pics de diffraction de faible intensité de la phase ε1-Cu_3Ge, tel que vu dans le graphique de ψ en fonction de *d* de la trempe à 625°C de l'échantillon CG1 présenté à la figure 3-11, ainsi que la proximité des deux distances interréticulaires d'intérêt (2.056 Å et 2.085 Å) empêche de bien identifier les pics de diffraction dus à la phase ε-Cu_3Ge ainsi que sa texture exacte. Une analyse minutieuse de la vidéo constituée des figures de pôles acquises sur l'échantillon CG1 trempé à 625°C permet par contre de mettre en évidence que le pic de diffraction à $\psi = 0°$ passe par un maximum à $d \approx 2.056$Å et que son intensité diminue avec l'augmentation de *d* vers 2.085 Å, avant de disparaître autour de 2.1 Å. La texture de la phase ε-Cu_3Ge est donc une texture de fibre (012).

La figure 3-27 présente deux figures de pôles de la phase ε-Cu_3Ge pour l'échantillon CG1 trempé à 720°C, pour lequel les pics de la phase ε1-Cu_3Ge ont complètement disparu, ce qui permet de mieux identifier les pics de diffraction qui sont dus exclusivement à la phase ε-Cu_3Ge.

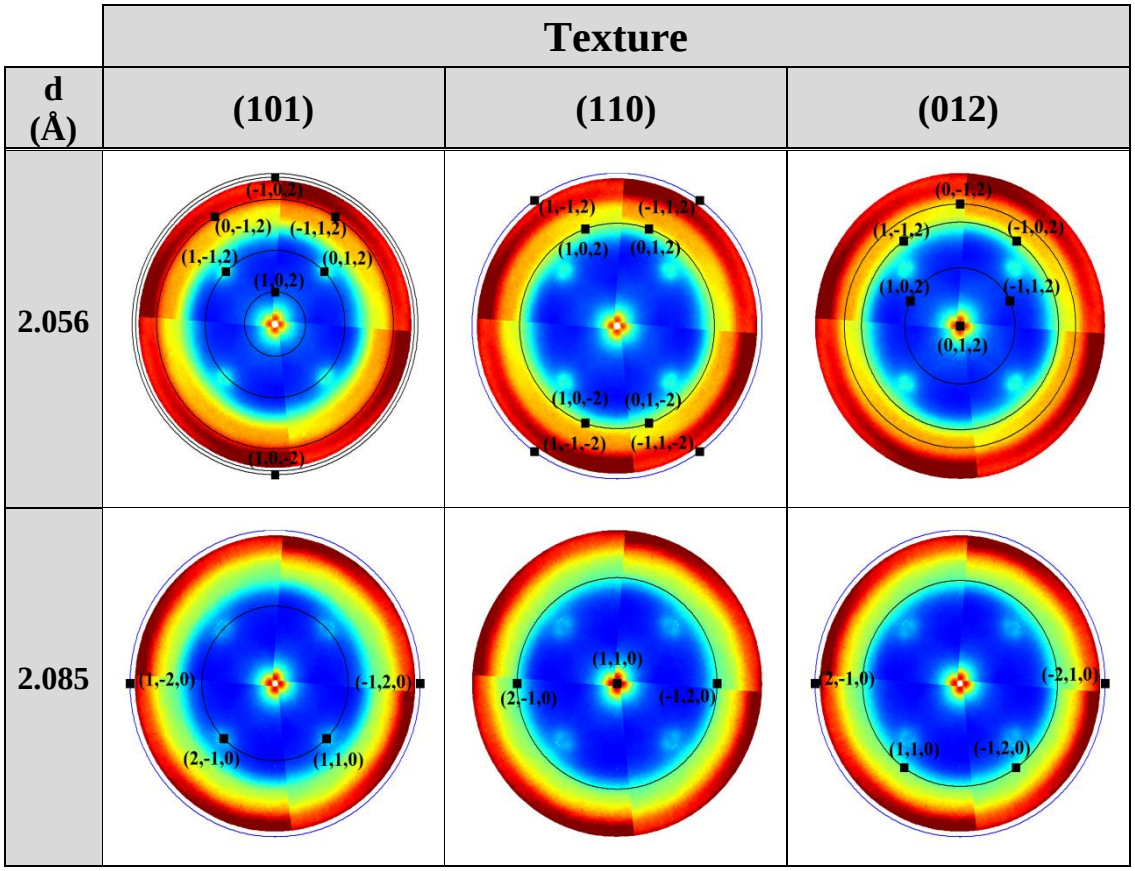
Figure 3-27 : Deux figures de pôles et texture de la phase ε-Cu_3Ge pour la trempe à 720°C de l'échantillon CG1



On observe à la figure 3-27 un très intense pic de diffraction à ψ = 0° pour d = 2.085 Å, associé aux plans (110) de la phase ε-Cu_3Ge. Celle-ci a donc principalement une texture de fibre d'orientation (110), avec des pics de diffraction d'une intensité beaucoup plus faible laissant paraître une texture de fibre d'orientation (012) (pic à ψ = 0° pour d = 2.056Å).

L'analyse de la texture de la phase ε-Cu_3Ge a aussi été effectuée pour l'échantillon CG2 trempé à 625°C. Les résultats sont visibles à la figure 3-28 ci-dessous.

Figure 3-28 : Deux figures de pôles et texture de la phase ε-Cu_3Ge pour la trempe à 625°C de l'échantillon CG2



Les pics de diffraction de la figure 3-28 semblent confirmer la présence de la phase ε-Cu_3Ge de texture de fibre (110). Par contre, en analysant la vidéo constituée des figures de pôles acquises sur l'échantillon CG2 trempé à 625°C, on remarque que l'intensité du pic à $\psi = 0°$ est pratiquement nulle à $d = 2.085$ Å alors qu'elle passe par un maximum à $d = 2.056$ Å. La phase ε-Cu_3Ge a donc une texture de fibre (012).

3.2.2.2 La phase ε2-Cu_3Ge

La phase ε2-Cu_3Ge ne se forme dans aucun des échantillons pour lesquels la cartographie de l'espace réciproque a été effectuée, soit les échantillons CG1 et CG2. Elle serait seulement perçue dans l'échantillon 20nm_1 à partir d'une température de 609°C. À cette température, on perçoit les pics de diffraction associés à la phase ε-Cu_3Ge, présents depuis 563°C, en plus de pics de diffraction supplémentaires ne pouvant être associés aux phases stables du système cuivre-germanium. À une température de 609°C, les analyses de DRX *in situ* lors de recuits jusqu'à

850°C effectuées sur l'échantillon 20nm_1 et centrées à des angles 2θ de 30, 38, 50 et 60° permettent d'identifier un pic de diffraction à un angle 2θ = 47° en plus de la disparition du pic de diffraction à 2θ = 43° qui laisse place à deux pics à 42 et 44°. Selon l'aspect de ces pics, à cette température la phase formée coexiste avec une solution liquide dans l'échantillon. Les pics visibles pour la phase ε2-Cu_3Ge sont donc localisés à des angles 2θ de 28, 29.5, 33 (très faible), 42, 44, 47 et 52°. La figure 3-29 présente ces analyses de DRX *in situ* effectuées sur l'échantillon 20nm_1, où la plage de température pendant laquelle la phase ε2-Cu_3Ge est présente est délimitée par deux lignes verticales. On ne perçoit pas de pic de diffraction à 35.8, 60 et 64° bien que ces pics de diffraction aient une intensité attendue relativement intense aux autres pics de diffraction dans le cas de l'analyse de la diffraction sur un échantillon poudreux (polycristallin). Par contre, comme la couche est texturée et que les analyses de DRX *in situ* ne permettent que la diffraction des plans cristallins parallèles à la surface de l'échantillon, il est possible que tous les pics de diffraction n'apparaissent pas dans les résultats obtenus.

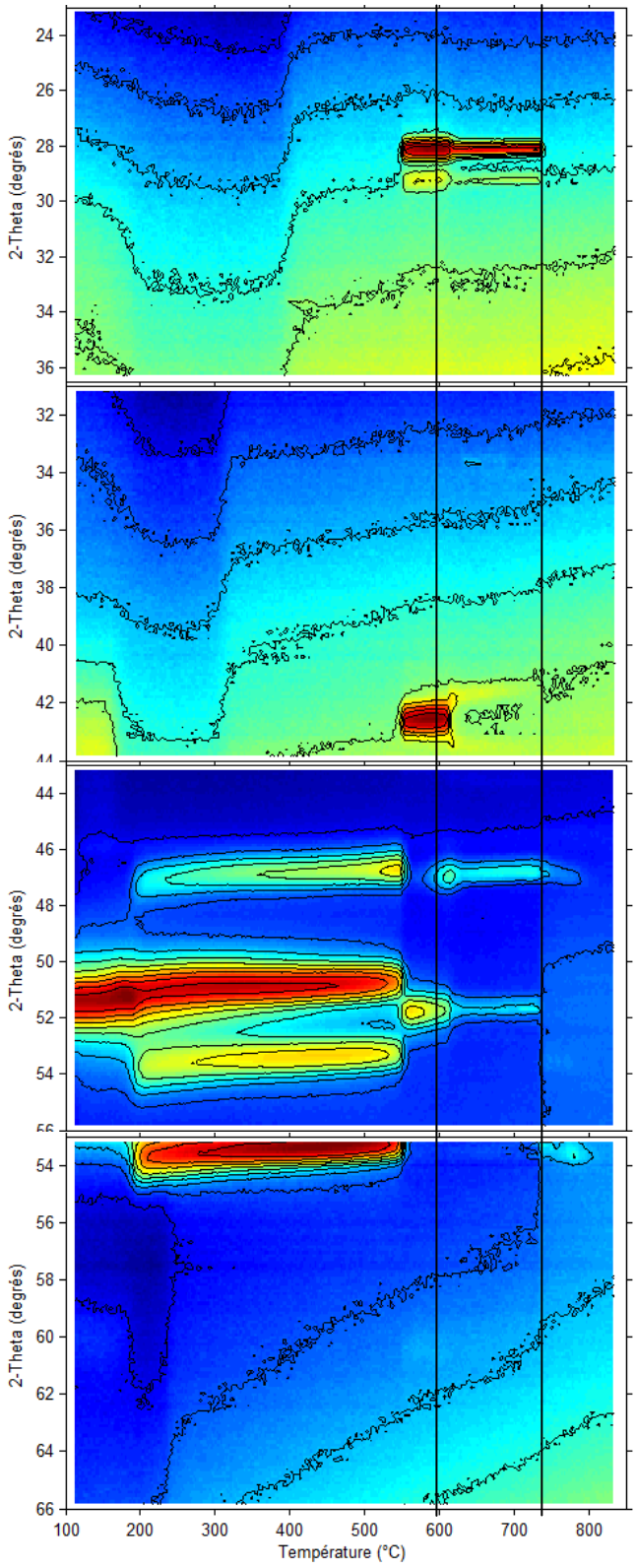


Figure 3-29 : DRX *in situ* lors d'un recuit à 850°C pour un angle 2θ de 30, 38, 50 et 60° pour l'échantillon 20nm_1

Comme la cartographie de l'espace réciproque de cet échantillon n'a pas été effectuée, on ne peut statuer sur la texture de la phase ε2-Cu_3Ge formée dans cet échantillon. Par contre, il semble évident que les pics de diffraction observés n'appartiennent ni aux phases stables du système cuivre-germanium (cuivre, germanium, ε1-Cu3Ge ou ζ-Cu5Ge), ni à la phase métastable ε-Cu_3Ge, ce qui porte effectivement à croire que la phase présente est ici la phase ε2-Cu_3Ge.

À partir des pics de diffraction visibles dans les analyses de DRX *in situ* et l'analyse θ-2θ acquise après la trempe à 730°C (voir annexe 1), il est possible de déduire les paramètres de maille approximatifs de la phase ε2-Cu3Ge de façon itérative en simulant sa courbe de diffraction pour différentes valeurs de paramètres de maille, partant du fait que Schubert et coll. ont identifié que cette phase possède une structure cristalline cubique, tel que mentionné l'article d'Abbaschian et coll. [5] qui résume les résultats portant sur le système cuivre-germanium antérieurs à 1986. Le tableau 3-2 présente la position simulée des pics de diffraction pour la phase ε2-Cu_3Ge de structure cubique centrée avec d = 5.03°, la valeur de l'espacement réticulaire pour laquelle la position simulée du pic de diffraction le plus intense (à $2\theta \approx 47°$) est le plus proche de la position visible dans les analyses DRX *in situ* de la figure 3-29 à ±0.01 Å. Tous les pics visibles n'ont pas pu être simulés et pourraient être dus aux réflexions du superréseau provenant de l'organisation à longue portée des atomes dans l'échantillon.

Tableau 3-2 : Pics de la phase ε2-Cu_3Ge simulés pour d = 5.03 Å pour λ = 1.8Å

d	**Pics visibles (DRX *in situ*)**	**Pics visibles (θ-2θ)**	**Pics simulés**	**Plans cristallins**
(Å)	**(°)**	**(°)**	**(°)**	**(hkl)**
3.535	29.5	29	29.31	(110),(101)
3.169	33.5	NA	36.11	(111)
2.511	41.5	NA	41.94	(002),(200)
2.403	43.5	43.5	NA	NA
2.257	47	48	47.17	(210),(012)
2.053	52	52.5	51.99	(211),(121)

Ainsi, la plupart des pics de diffraction perçus concordent avec la position des pics simulés et il est donc probable que le paramètre de maille de la phase ε2-Cu_3Ge de structure cubique centrée soit d'environ 5.03 Å.

3.2.3 Résumé de l'analyse de la texture

Les tableaux 3-3 et 3-4 ci-dessous résument les informations obtenues à partir des graphiques de ψ en fonction de *d* et des figures de pôles acquises avec les trempes des échantillons CG1 et CG2.

Tableau 3-3 : Phases et textures dans les échantillons CG1 trempés

T°	Phase(s)	Texture(s)
≈21°C	Cu	**Fibre (111)**
	Ge	Amorphe (légère fibre (111))
220°C	ε1-Cu_3Ge	**Fibre (020) (plus intense)** Fibre (111) Fibre (002)
300°C	ε1-Cu_3Ge	**Fibre (020) (plus intense)** Fibre (111) Fibre (002)
550°C	ε1-Cu_3Ge	**Fibre (020) (plus intense)** Fibre (002) Fibre (111)
625°C	ε-Cu_3Ge	**Fibre (012)**
720°C	ε-Cu_3Ge	**Fibre (012)**

Tableau 3-4 : Phases et textures dans les échantillons CG2 trempés

T°	Phase(s)	Texture
300°C	ε1-Cu_3Ge	**Fibre (111) (intense)** **Fibre (020) (intense)** Fibre (002) (faible)
	ζ-Cu_5Ge	**Fibre (002) (intense)** Fibre (101)
490°C	ε1-Cu_3Ge	**Fibre ((111) (intense)**
	ζ-Cu_5Ge	**Fibre (002) (intense)** Fibre (101)
555°C	ε1-Cu_3Ge	**Fibre ((111) (intense)**
625°C	ε1-Cu_3Ge	**Fibre (111) (intense)**
	ε-Cu_3Ge	**Fibre (012) (intense)**
660°C	ε1-Cu_3Ge	**Fibre (111) (intense)**
	ε-Cu_3Ge	**Fibre (012) (intense)**

Ceci conclut le chapitre présentant les résultats obtenus au cours des travaux de recherche de cette maîtrise. Le prochain chapitre portera sur l'analyse des résultats afin d'en extraire les faits saillants et potentielles découvertes novatrices.

CHAPITRE 4 DISCUSSION

Ce chapitre porte sur l'analyse des résultats présentés au chapitre 3 de ce mémoire. La discussion est divisée en quatre parties, soit la séquence et la température de formation des phases, la texture et l'héritage de texture, les nouvelles informations obtenues sur le système cuivre-germanium et l'analyse de la résistance normalisée mesurée pendant recuit. Les conclusions tirées dans le cadre de ce mémoire permettront de déterminer les améliorations à apporter à ce projet de façon à pousser plus loin les connaissances sur le système cuivre-germanium.

4.1 Séquence et température de formation des phases

À partir des données obtenues au cours des différentes analyses de DRX *in situ* au cours de recuits jusqu'à 850°C, des analyses θ-2θ et de cartographie de l'espace réciproque, il a été possible de mettre en évidence la séquence de formation des phases de chacun des échantillons ainsi qu'une température de formation pour chacune des phases.

Dans les échantillons à la température de la pièce, le cuivre et le germanium forment initialement deux couches distinctes déposées par pulvérisation. Par contre, en l'absence d'une couche de protection sur le cuivre, celui-ci se retrouve exposé à l'atmosphère entre son dépôt et les recuits effectués. Il a été mentionné au chapitre 2.1 que le cuivre forme probablement une couche d'oxyde superficielle d'environ 3nm d'épaisseur, avec environ 1.3nm de CuO en contact direct avec l'atmosphère et 2nm de Cu_2O entre cette couche et le cuivre pur restant et que cette couche d'oxyde peut avoir eu un impact sur la séquence de formation de phases. L'augmentation de la température au cours du recuit favorise la diffusion en phase solide du cuivre, seule espèce diffusant selon les travaux de Becht et coll. [34], ou bien la diffusion simultanée du cuivre et du germanium à des rythmes différents, soit un flux entre 3.5 et 4.2 fois plus important du cuivre par rapport au germanium, selon les résultats de Chao et coll. [3]. D'après le diagramme d'équilibre du système Cu-Ge, la solubilité du cuivre dans le germanium est très faible. Le cuivre, et le germanium en moindres proportions diffusent donc l'un dans l'autre à leur interface pour ensuite former la phase ε1-Cu_3Ge. Comme mentionné précédemment dans la revue de la littérature, la phase ε1-Cu_3Ge continue ensuite sa croissance à son interface avec le germanium [18]. On remarque aux figures 3-5 et 3-6 de la présentation qu'au cours des recuits à 3°C/s jusqu'à 850°C, les bicouches de cuivre et de germanium restent stables jusqu'à des températures légèrement

supérieures à 200°C (~180°C pour les échantillons CG3 et CG4) pour la plupart des échantillons avant de former la phase ε1-Cu_3Ge. L'échantillon CG2 (82% at. de cuivre) est le seul pour lequel la phase ζ-Cu_5Ge s'est formée simultanément avec la phase ε1-Cu_3Ge à environ 210°C, phénomène qui ne semble pas avoir été observé auparavant dans la littérature, où la phase ε1-Cu_3Ge est rapportée comme étant toujours la première à se former. Ce comportement a été observé sur tous les morceaux de l'échantillon CG2 sur lesquels des recuits à 3°C/s ont été effectués. Du côté des échantillons CGX, la phase ε1-Cu_3Ge est présente jusqu'à 583°C dans l'échantillon CG1 (72% at. de cuivre), alors que dans les échantillons CG3 (81% at. de cuivre) et CG4 (87% at. de cuivre), elle n'est présente que jusqu'à environ 280°C. Le même phénomène est observé pour les échantillons de 20nm d'épaisseur. L'échantillon 20nm_1 (75% at. de cuivre) forme la phase ε1-Cu_3Ge à environ 200°C et celle-ci reste stable jusqu'à 563°C. Dans les échantillons 20nm_2 (81% at. de cuivre) et 20nm_3 (84% at. de cuivre) la phase ε1-Cu_3Ge se forme aussi à environ 200°C, mais ne reste stable que jusqu'à 320°C avant de laisser place à la phase ζ-Cu_5Ge. Tel qu'attendu en vue du diagramme d'équilibre, une plus forte concentration en cuivre favorise la formation de la phase ζ-Cu_5Ge, la phase binaire du système cuivre-germanium la plus riche en cuivre stable à température ambiante.

La température requise pour la formation de la phase ε1-Cu_3Ge dans les échantillons CGX est plus faible dans les échantillons plus riches en cuivre, soit environ 180°C dans les échantillons CG3, CG4 que dans l'échantillon CG1 moins riche en cuivre, à environ 205°C. Dans les échantillons 20nm_X, la température de formation de la phase ε1-Cu_3Ge est relativement stable à environ 200°C.

Dans l'échantillon CG1, la résistance mesurée au cours du recuit passe par un maximum local au cours de la formation de la phase ε1-Cu_3Ge pour ensuite diminuer et former un plateau stable entre 300 et 560°C (voir figure 3-1 de la présentation des résultats). Cette résistance initialement élevée serait due à une instabilité de la structure de la bicouche au cours de la diffusion du cuivre dans la couche de germanium avant la formation de la phase orthorhombique ordonnée ε1-Cu_3Ge selon les travaux de d'Heurle et coll. [21]. Le même phénomène est visible pour l'échantillon 20nm_1, où la diminution de la résistance avec l'augmentation de la température est plus graduelle. Il semblerait donc que la formation complète de la phase ordonnée ε1-Cu_3Ge à partir du cuivre et du germanium soit retardée dans une bicouche de 20nm

d'épaisseur (75% at. de cuivre) par rapport à une bicouche d'environ 50nm d'épaisseur (72% at. de cuivre).

Dans l'échantillon CG2, les phases se formant initialement et simultanément à partir de la bicouche de cuivre et de germanium sont les phases ζ-Cu_5Ge et ε1-Cu_3Ge. On remarque une augmentation très prononcée de la résistance dans cet échantillon au cours de la première transition de phase, ainsi que la présence d'un pic de diffraction supplémentaire par rapport à la première transition de phase des autres échantillons. Ce pic de diffraction serait dû à la présence de la phase ζ-Cu_5Ge, alors que les autres pics de diffraction seraient dus à une combinaison des pics des phases ζ-Cu_5Ge et ε1-Cu_3Ge, qui sont superposés selon les données du tableau (voir tableau 1-3de la revue de la littérature) et la résolution angulaire limitée à ±0.1° d'angle de diffraction 2θ du montage expérimental [35].

Dans les échantillons CG3, CG4, 20nm_2 et 20nm_3, la phase orthorhombique ordonnée ε1-Cu_3Ge formée initialement se transforme en la phase ζ-Cu_5Ge désordonnée de composition entre 81.7 et 88.5% at. de cuivre [5] entre 250 et 350°C, ce qui amène une augmentation de la résistance mesurée dans chacun des cas. On peut voir à la figure 1-3 que les structures cristallines des mailles élémentaires de ces deux phases sont très proches et que la principale variante est la distribution des atomes dans la maille, avec une plus grande présence de cuivre en moyenne dans la phase ζ-Cu_5Ge en plus d'une structure désordonnée. L'augmentation de la résistance suite à la transition de phase ε1-Cu_3Ge → ζ-Cu_5Ge dans ces échantillons est attendue en vue des travaux d'Aboelfotoh et coll. [13].

Dans les échantillons CG1, CG2, CG3 et 20nm_1, une augmentation de la résistance survient aux alentours de 550°C. Aux alentours de cette température se forment les phases métastables plus résistives, soit la phase hexagonale ε-Cu_3Ge et la phase cubique ε2-Cu_3Ge, de concentrations atomiques de cuivre respectives de 76.2 à 76.9% et de 73.5 à 73.95% [5].

Dans les échantillons CG4, 20nm_2 et 20nm_3, plus riches en cuivre, la phase ζ-Cu_5Ge reste stable jusqu'à la fonte survenant à 756°C dans le cas de l'échantillon CG4 et jusqu'à la fin du recuit à 850°C pour les échantillons 20nm_2 et 20nm_3. Une plus grande concentration en cuivre favorise donc la stabilité en température de cette phase désordonnée, comme attendu en vue du diagramme d'équilibre du système cuivre-germanium.

On procédera maintenant à une comparaison des phases formées dans les échantillons et des phases attendues selon les compositions atomiques de cuivre mesurées en supposant que les réactions ne sont pas limitées par la diffusion des espèces ou la germination. En guise d'aide-mémoire, le tableau 4-1 présente les échantillons utilisés dans le cadre de ce mémoire ainsi que leur concentration atomique respective de cuivre calculée en fonction des épaisseurs mesurées par RBS-PIXE, en pourcentage.

Tableau 4-1 : Liste des échantillons utilisés

	Nom de l'échantillon	t_{Cu}	t_{Ge}	C_{cu} min	C_{cu} max	C_{cu} moy	Lettre
	-	(nm)	(nm)	(% atomique)			-
Couches « épaisses »	CG1	28,1 ± 3,0	21,1 ± 2,0	68	76	**72**	A
	CG2	37,0 ± 5,0	15,5 ± 3,0	77	87	**82**	B
	CG3	42,1 ± 3,0	19,2 ± 2,0	78	83	**81**	C
	CG4	69,1 ± 3,0	20,3 ± 2,0	85	88	**87**	D
Couches de 20nm	20nm_1	12,4 ± 1,0	7,9 ± 1,0	71	79	**75**	E
	20nm_2	14,2 ± 1,0	6,2 ± 1,0	78	85	**81**	F
	20nm_3	14,9 ± 1,0	5,3 ± 1,0	81	88	**84**	G

Selon ces données, les différents échantillons peuvent être disposés sur le diagramme d'équilibre du système cuivre germanium en prenant en compte les cas limites dus aux incertitudes sur les mesures des couches de cuivre et de germanium les constituant. On obtient alors des plages d'incertitudes dans lesquelles peuvent se retrouver les différents échantillons. Les détails des calculs sont présentés à l'annexe 3. Les figures 4-1 et 4-3 présentent ces résultats pour les échantillons CGX et 20nm_X, respectivement. Les lignes pointillées verticales indiquent la concentration moyenne calculée pour chaque échantillon. Sur ces figures, les échantillons sont identifiés par la lettre correspondante donnée au tableau 4-1. Une couleur est attribuée à chacun des échantillons, mais les incertitudes sur les mesures RBS-PIXE provoquent des superpositions pour certains échantillons (ex : C avec B et D avec B).

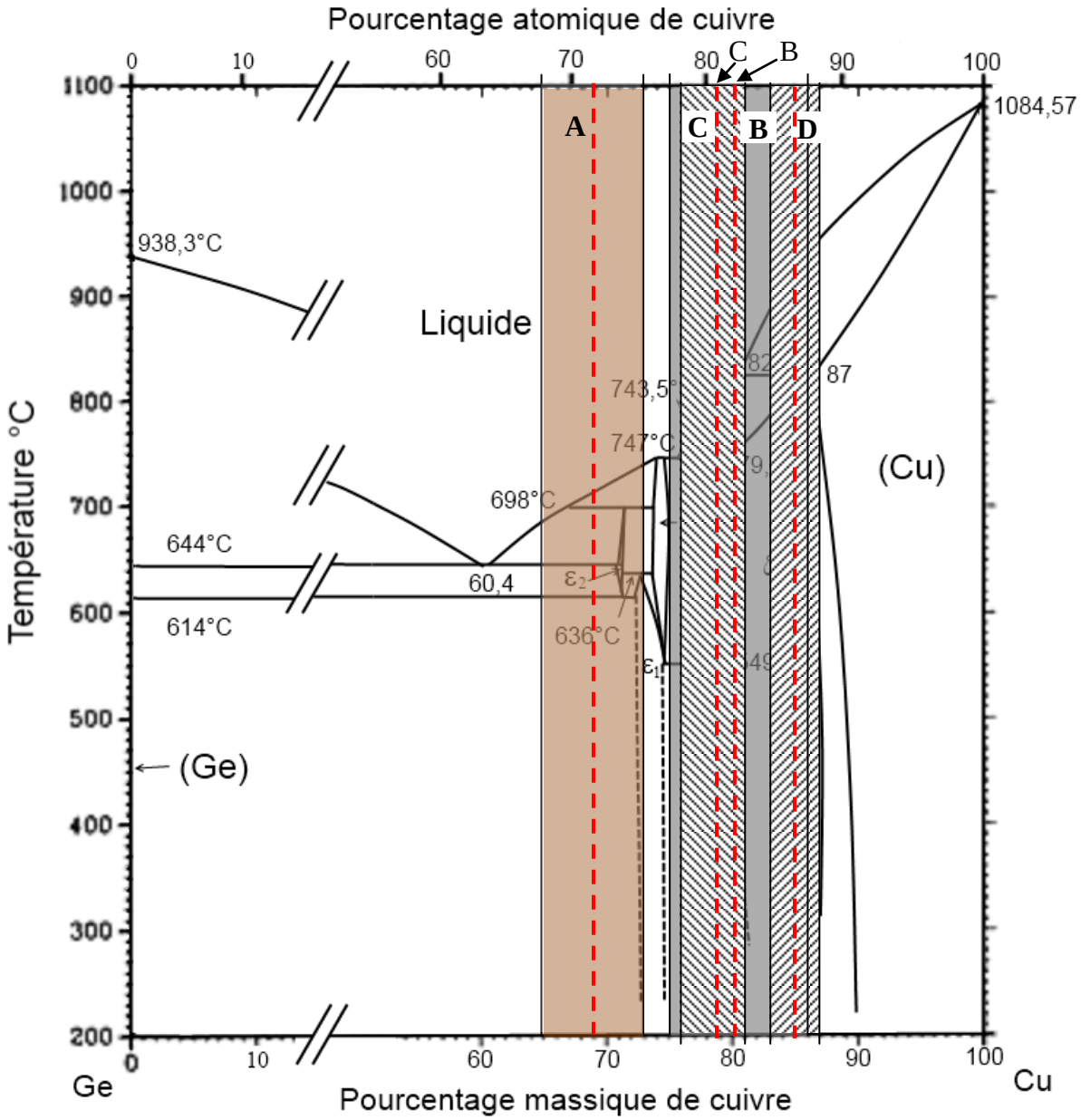


Figure 4-1 : Régions d'incertitude pour la composition des échantillons CGX

La figure 4-2 présente la séquence de formation de phases attendue ainsi que la séquence de formation de phases observée pour un recuit de 100°C à 850°C à 3°C/seconde sous forme graphique. Rappelons ici que la séquence de formation de phases attendue correspond à la séquence de phases se formant dans un cas où le système serait à l'équilibre, et donc où les réactions en phase solide ne sont pas limitées par la diffusion ou la germination, ce qui peut différer de la séquence de formation de phases se produisant réellement dans un échantillon

bicouche de cuivre et de germanium amené à cette température. La séquence de phases observée pourrait aussi être influencée par la rampe de température utilisée pour le recuit.

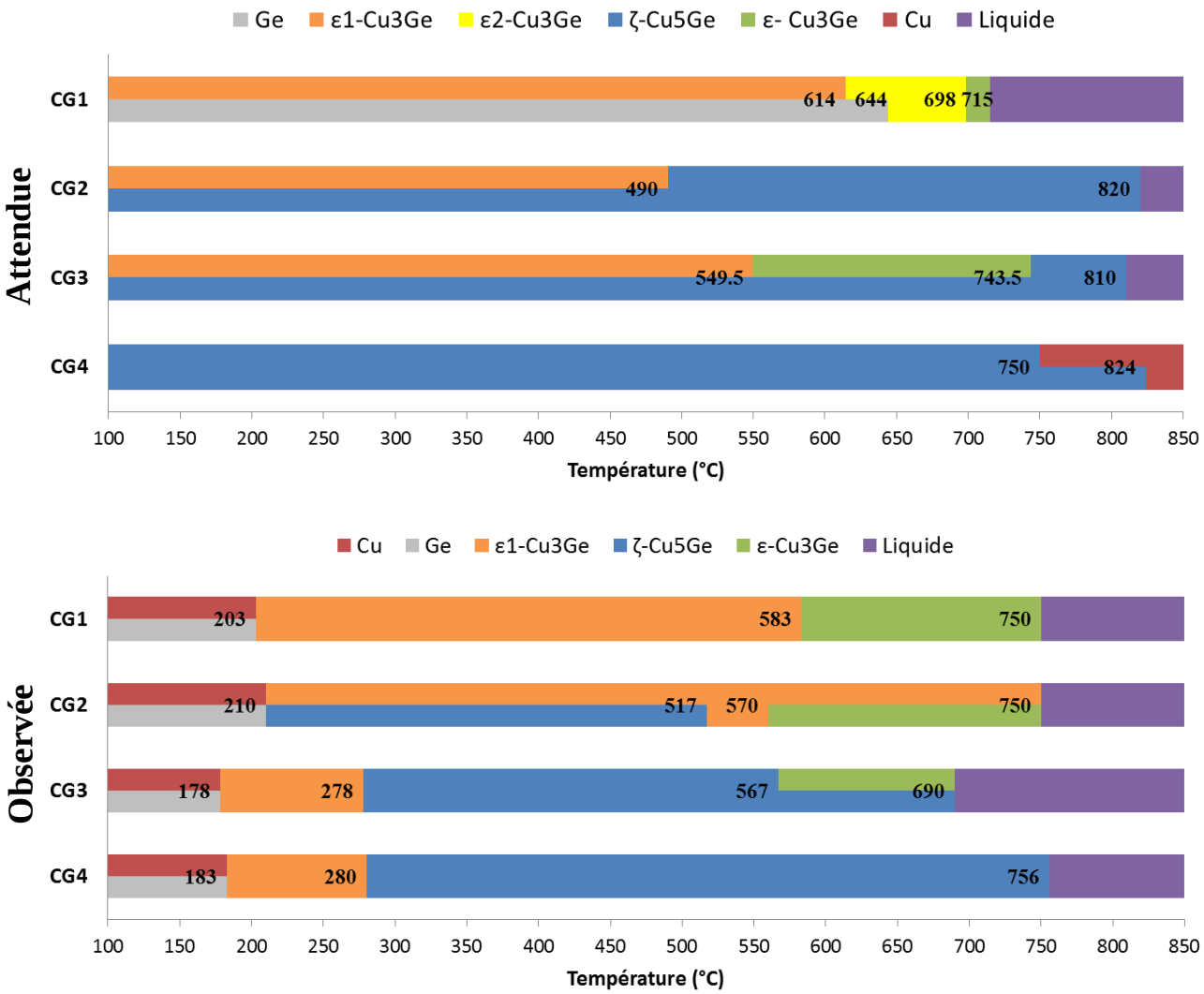


Figure 4-2 : Séquence de formation de phases attendue et observée des échantillons CGX

La même démarche peut être effectuée pour les échantillons de 20nm d'épaisseur. La figure 4-3 présente les régions d'incertitude de concentration atomique de cuivre en fonction des résultats des analyses RBS-PIXE pour les trois échantillons de 20nm d'épaisseur ainsi que la concentration moyenne de chaque échantillon identifiée par une ligne verticale pointillée.

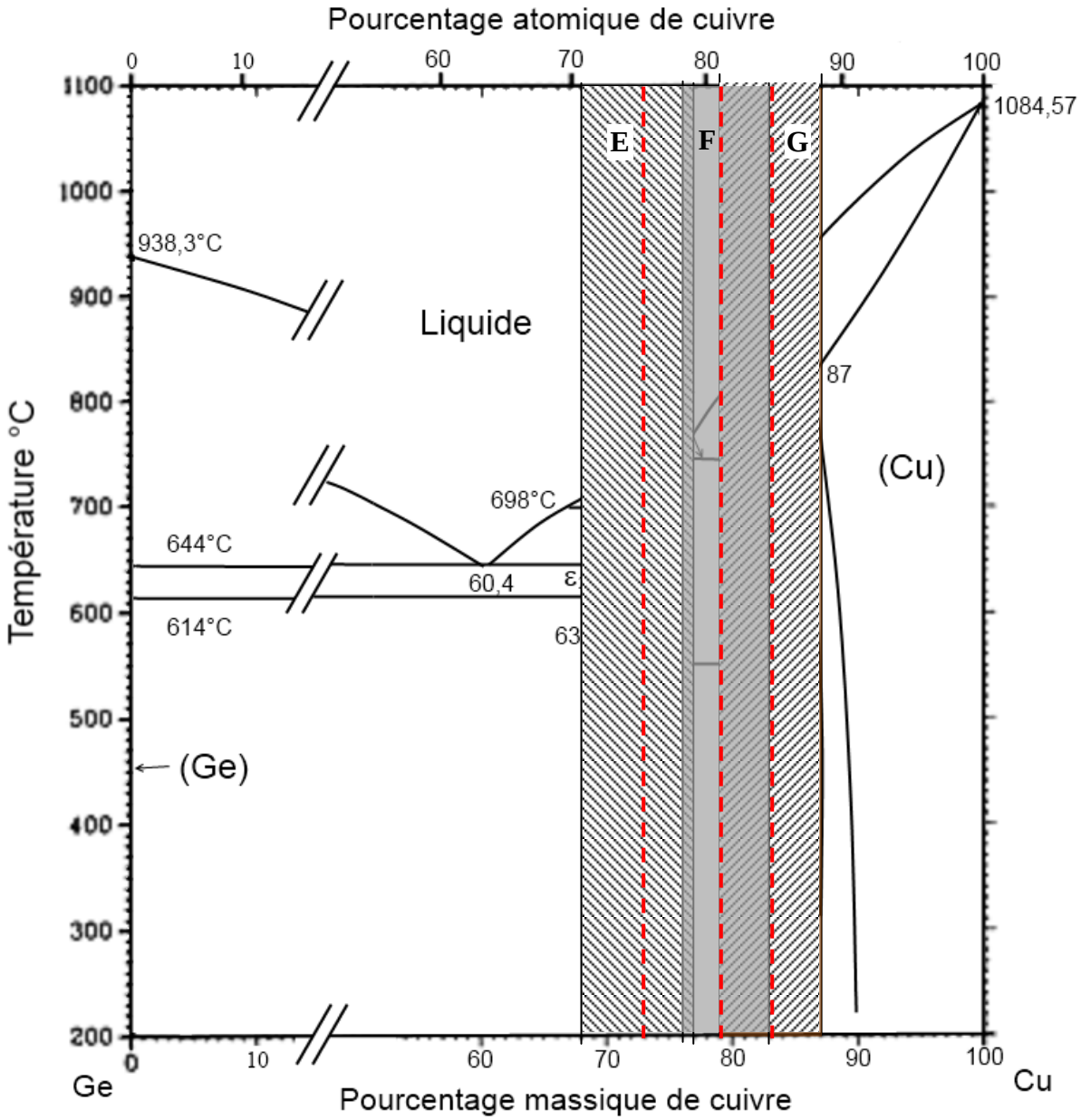


Figure 4-3 : Plages de concentrations en cuivre estimées par RBS-PIXE pour les échantillons 20nm_X

La figure 4-4 présente la séquence de phases attendues et observées pour les échantillons 20nm_X.

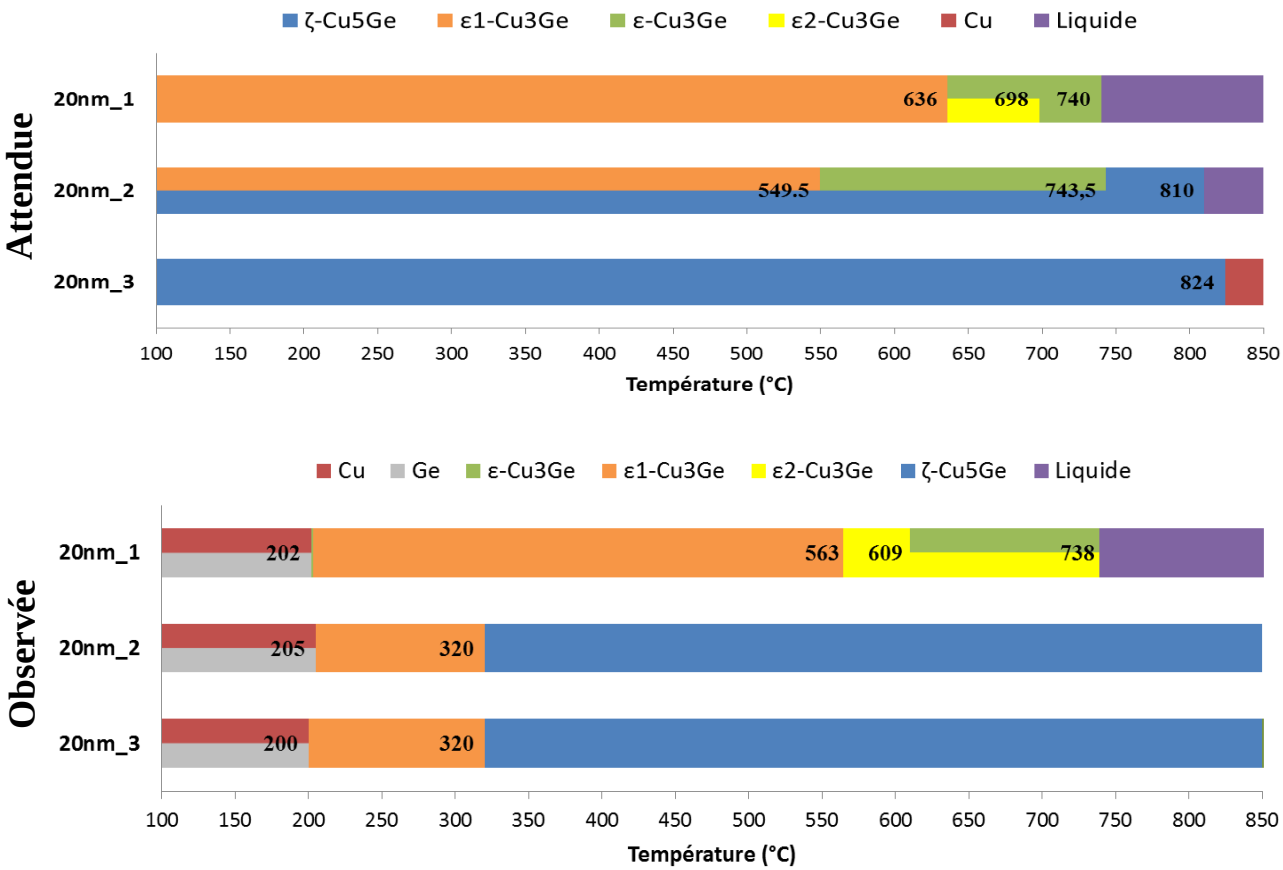


Figure 4-4 : Séquence de formation de phases attendue et observée des échantillons 20nm_X

On remarque aux figures 4-2 et 4-4 que c'est aux alentours de 200°C que la première phase se forme à partir de la bicouche de cuivre et de germanium dans les différents échantillons. Cette première phase est généralement la phase ε1-Cu_3Ge (pour les échantillons CG1, CG3, CG4, 20nm_1, 20nm_2 et 20nm_3) ou une combinaison des phases ε1-Cu_3Ge et ζ-Cu_5Ge (échantillon CG2), soit les deux phases binaires du système cuivre-germanium stables à température de la pièce.

Avec l'augmentation de la température, la phase ε1-Cu_3Ge reste stable jusqu'à la fonte pour les échantillons CG1 et 20nm_1 alors qu'elle se transforme en ζ-Cu_5Ge à 278°C dans l'échantillon CG3, à 280°C dans l'échantillon CG4 et à 320°C dans les échantillons 20nm_2 et 20nm_3. Plus la concentration en cuivre augmente dans l'échantillon, moins la phase ε1-Cu_3Ge reste stable avec une augmentation de la température. C'est la phase ζ-Cu_5Ge de composition plus riche en cuivre qui se forme ensuite. Très peu d'échantillons parmi ceux fabriqués dans le cadre de ce mémoire démontrent une présence des phases métastables ε-Cu_3Ge et ε2-Cu_3Ge.

Dans les échantillons CGX, l'échantillon CG1 forme la phase ε-Cu_3Ge entre 583 et 740°C, l'échantillon CG2 entre 570 et 750°C et la phase ε-Cu_3Ge se forme dans l'échantillon CG3 parallèlement avec la phase ζ-Cu_5Ge entre 567 et 690°C. Pour les échantillons 20nm_X, seul le 20nm_1 forme des phases métastables, soit ε2-Cu_3Ge entre 563 et 609°C et une combinaison de ε-Cu_3Ge et ε2-Cu_3Ge entre 609 et 738°C. De tous les échantillons analysés, seuls les échantillons 20nm_2 et 20nm_3 n'ont pas fondu à des températures inférieures à 850°C.

4.2 Texture et héritage de texture

Selon la cartographie de l'espace réciproque effectuée sur l'échantillon CG1, il semblerait que le cuivre possède une texture de fibre (111) avec une distribution angulaire légèrement préférentielle autour de la direction (111) alors que le germanium est amorphe. Dans les échantillons CG1 et CG2, les phases formées à partir de la réaction entre le cuivre et le germanium au cours de recuits à 3°C/s possèdent une texture de fibre.

Dans l'échantillon CG1, la phase ε1-Cu_3Ge se formant à partir de la bicouche de cuivre et de germanium possède principalement une texture de fibre d'orientation (020). Comme mentionné précédemment, les plans cristallins (020) de cette phase possèdent un espacement interréticulaire théorique de 2.14 Å relativement proche de celui des plans (111) du cuivre, qui est de 2.088 Å. On observe aussi la phase ε-Cu_3Ge possédant une texture de fibre (012), avec un espacement interréticulaire de 2.056 Å, encore une fois très proches des valeurs précédentes, ce qui laisse supposer un certain héritage de texture d'une phase à l'autre favorisé par la proximité des différents paramètres de mailles entrant en jeu.

La phase ε1-Cu_3Ge se formant initialement dans l'échantillon CG2 à partir du cuivre de texture de fibre d'orientation (111) (plans d'espacement interréticulaire d = 2.08 Å) possède principalement une texture de fibre d'orientation (020). Comme mentionné précédemment pour l'échantillon CG1, les plans (020) de la phase ε1-Cu_3Ge possèdent un espacement interréticulaire d = 2.10 Å très proche de celui des plans (111) du cuivre. On observe aussi la formation simultanée de la phase ζ-Cu_5Ge ayant une texture de fibre d'orientation (002), plans pour lesquels l'espacement interréticulaire théorique est de 2.14 Å, relativement proche de celui des plans (111) du cuivre (d = 2.08 Å) et des plans (020) de la phase ε1-Cu_3Ge (d = 2.10 Å). Les phases ε1-Cu_3Ge et ζ-Cu_5Ge coexistent jusqu'à 517°C, température à laquelle la phase ζ-Cu_5Ge disparaît

complètement. La phase ε1-Cu_3Ge conserve majoritairement une texture de fibre d'orientation (111) d'espacement interréticulaire d = 2.00 Å à cette température.

Tel qu'attendu en vue du diagramme d'équilibre, les phases métastables n'apparaissent qu'à de hautes températures, avec une température minimale d'environ 570°C dans l'échantillon CG2 pour la phase ε-Cu_3Ge. Dans l'échantillon CG1, la phase ε-Cu_3Ge à 625°C possède une texture de fibre (012), dont l'espacement interréticulaire est de 2.056Å. Cette valeur est très proche de l'espacement d = 2.10Å des plans (020) de la phase ε1-Cu_3Ge qui la précède. À 720°C, la phase ε-Cu_3Ge possède principalement une texture de fibre d'orientation (012) pour laquelle d = 2.056Å. Dans l'échantillon CG2, la phase ε-Cu_3Ge apparaît sur la figure de pôle de l'échantillon trempé à 625°C et possède aussi une texture de fibre (012) d'espacement interréticulaire d = 2.056Å.

La texture de fibre des phases se succédant dans les échantillons CG1 et CG2 trempés à différentes températures démontre que l'espacement interréticulaire de la principale texture visible varie entre 2.056 Å et 2.14 Å.

4.3 Nouvelles informations obtenues sur le système cuivre-germanium

Cette section présente les informations acquises dans le cadre de ce travail de maîtrise, principalement en ce qui concerne les phases moins étudiées du système cuivre-germanium, soit les phases métastables ε-Cu_3Ge et ε2-Cu_3Ge, sur lesquelles peu d'information est actuellement disponible dans la littérature et qui devraient normalement disparaître au cours du refroidissement des échantillons.

4.3.1 La phase ε-Cu_3Ge

La phase métastable ε-Cu_3Ge est identifiée comme ayant une structure cristalline hexagonale, aussi rapportée comme étant rhomboédrique. Ses paramètres de maille ont été déterminés par Schubert et Brandauer dans les années 50, avec a = 4.17 Å et c = 5.00 Å, pour un ratio c/a de 1.199 [5]. En comparaison, la phase ζ-Cu_5Ge a une structure hexagonale compacte avec des paramètres de mailles a = 2.58 Å et c = 4.20 Å et un ratio c/a = 1.628.

Selon l'analyse des résultats du chapitre précédent, la phase ε-Cu_3Ge se formerait dans quatre échantillons, soit les échantillons CG1 (72% at. de cuivre), CG2 (82% at. de cuivre), CG3

(81% at. de cuivre) et 20nm_1 (75% at. de cuivre). Cette phase se serait formée à des températures de 583, 570, 567 et 609°C, respectivement, au cours de recuits jusqu'à 850°C à 3°C/seconde. Les principaux pics de diffraction lui étant associés sont visibles à des angles 2θ de 29 et 52°. Un pic de très faible intensité est aussi visible à un angle 2θ de 60°.

Tableau 4-2 : Paramètres de diffraction théoriques et expérimentaux de la phase ε-Cu_3Ge pour λ = 1.80 Å

Indices de Miller (hkl)	$d_{théorique}$ (Å)	d_{exp} (Å)	$2\theta_{Théorique}$ (°)	$2\theta_{Exp}$ (°)	$Int_{théorique}$
(100)	3.611	3.595	28.86	29	29.9
(101)	2.928	(non visible)	35.80	(non visible)	100
(002)	2.501	(non visible)	42.19	(non visible)	13.8
(110)	2.085	2.053	51.14	52	23.0
(102)	2.056	2.053	51.93	52	11.0
(200)	1.806	1.800	59.78	60	3.5
(201)	1.699	(non visible)	63.99	(non visible)	16.6
(112)	1.601	(non visible)	68.39	(non visible)	17.7

4.3.2 La phase ε2-Cu_3Ge

Selon Schubert et coll., dont les travaux sont résumés dans un article de Olesinski et Abbaschian [5], la phase ε2-Cu_3Ge est de structure cubique centrée de type tungstène (W). Dans leurs articles, aucune mention n'est faite du paramètre de maille de la phase ou du positionnement des atomes dans la maille élémentaire. Par contre, une étude des figures de diffraction de ce mémoire permet d'entrevoir une diminution du nombre de pics de diffraction dans l'échantillon 20nm_1 entre 500°C et 600°C lors de la transition de la phase ε1-Cu_3Ge à la phase ε2-Cu_3Ge. Il est connu qu'une augmentation des ordres de symétrie d'un cristal a pour impact de diminuer le nombre de pics de diffraction, car plusieurs pics correspondant à des plans cristallins différents deviennent alors superposés. Il est donc logique que la transition de la phase orthorhombique ε1-Cu_3Ge à la phase cubique ε2-Cu_3Ge provoque une augmentation de la symétrie, et donc une diminution du nombre de pics de diffraction. La phase ε2-Cu_3Ge étant métastable, il est possible que l'apport en énergie thermique du recuit apporte aux atomes de la

maille élémentaire de ε1-Cu_3Ge suffisamment d'énergie pour dilater légèrement la maille selon des directions préférentielles, tout en héritant de la texture de la phase précédente. Toujours selon Schubert et coll., la phase ε1-Cu_3Ge a les paramètres de maille suivants : a = 5.29 Å, b = 4.55 Å et c = 4.20 Å. La phase ε2-Cu_3Ge se formant à des températures relativement élevées, on peut supposer que sa formation dérive d'une dilatation de la maille de la phase ε1-Cu_3Ge. On peut calculer un paramètre de maille théorique à partir des pics de diffraction observés à des angles 2θ de 29, 42, 52 et 60° suite à la transition de phase survenant à 583°C dans l'échantillon CG1 et pouvant être associés à la phase ε2-Cu_3Ge. Selon ces valeurs, le paramètre de maille de cette phase cubique centrée serait d'environ 5.03Å, valeur minimisant la différence de position des cinq principaux pics de diffraction expérimentaux et simulés. Le tableau 4-3 présente une comparaison des principaux paramètres de diffraction théoriques et expérimentaux de la phase ε2-Cu_3Ge pour d = 5.03 Å.

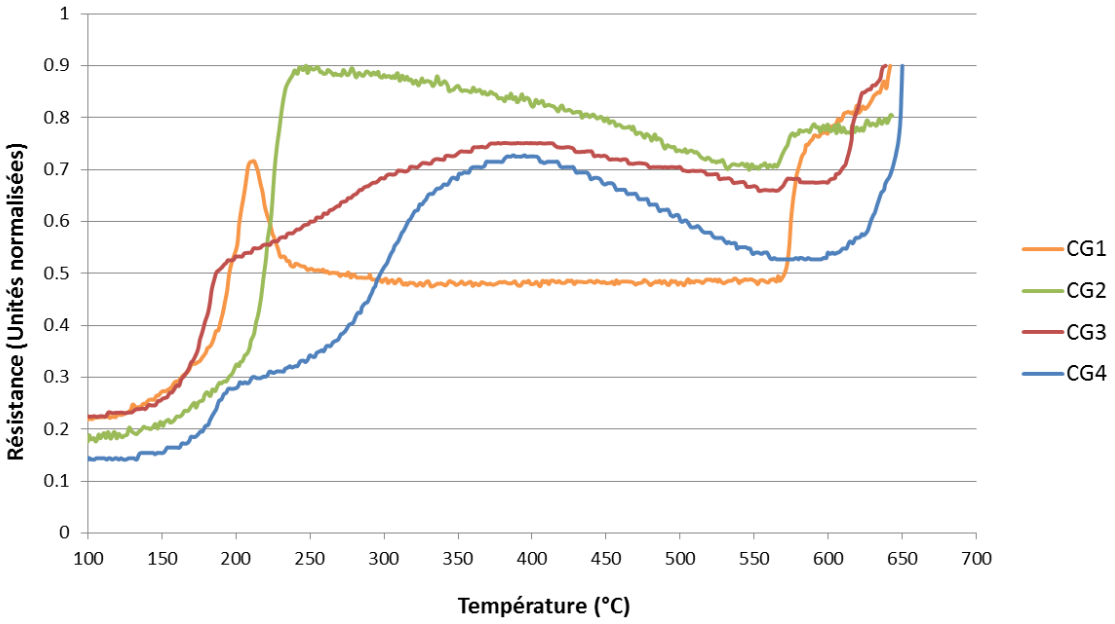
Tableau 4-3 : Paramètres de diffraction théoriques et expérimentaux de la phase ε2-Cu_3Ge pour λ = 1.80 Å et d = 5.03Å

Indices de Miller (hkl)	$d_{théorique}$ (Å)	d_{exp} (Å)	$2θ_{Théorique}$ (°)	$2θ_{Exp}$ (°)	$Int_{théorique}$
(011)	3.557	3.535	29.31	29.5	29.4
(111)	2.904	3.169	36.11	33	100
(002)	2.515	2.511	41.94	42	48.7
(012)	2.249	2.257	47.17	47	22.8
(112)	2.053	2.053	51.99	52	11.2
(022)	1.778	(non visible)	60.81	(non visible)	19.9
(122),(003)	1.677	(non visible)	64.93	(non visible)	16.0

4.4 Analyse de la résistance mesurée au cours des recuits

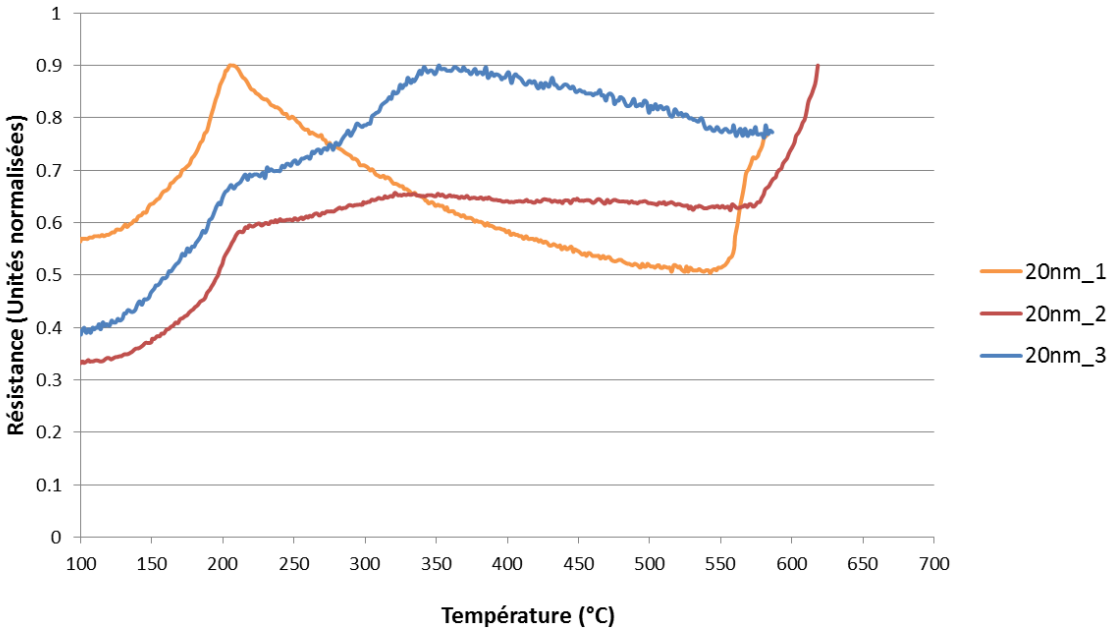
Les graphiques 4-1 et 4-2 présentent la résistance mesurée au cours des recuits jusqu'à 850°C effectués sur chacun des échantillons CGX et 20nm_X, respectivement. Chaque courbe est normalisée par rapport à la valeur maximale de la résistance atteinte pour chacune d'entre elles. Les valeurs atteintes ne peuvent donc être comparées d'une courbe à l'autre, mais les variations à l'intérieur d'une même courbe sont proportionnelles.

Graphique 4-1 : Courbe de résistance des échantillons CGX



En analysant les résultats pour les échantillons CGX, on observe que la courbe de résistance de l'échantillon CG1 (72% at. de cuivre) est la plus appropriée pour de potentielles applications dans le domaine de la microélectronique. La phase de basse résistivité, soit la phase ε1-Cu_3Ge, se forme à une température de 203°C. La résistance passe par un maximum autour de cette température à cause de la structure de la phase ε1-Cu_3Ge qui contiendrait beaucoup de défauts, comme il a été mentionné au chapitre 3.1.1. La résistance devient stable à partir de 300°C et reste stable jusqu'à des températures supérieures à 500°C. Dans la plage de concentration idéale, un apport énergétique minimal est donc nécessaire pour former cette phase et une bonne marge existe pour conserver ses propriétés électriques tout au cours des étapes de fabrication en fin de procédé de fabrication en microélectronique. Une étude plus poussée avec des échantillons de concentration atomique de cuivre aux environs de 72% permettrait de cerner la plage de concentration idéale pour laquelle ce comportement est visible afin de mettre en évidence la latitude disponible pour la fabrication du composé binaire de basse résistivité ε1-Cu_3Ge dans un milieu de production industrielle.

Graphique 4-2 : Courbe de résistance des échantillons 20nm_X



Selon les résultats du graphique 4-2, la résistance normalisée des échantillons plus minces présente un comportement comparable à celle des échantillons CGX. Effectivement, l'échantillon 20nm_1 (75% at. de cuivre) a un comportement similaire à CG1 (72% at. de cuivre), 20nm_2 (81% at. de cuivre) similaire à CG3 (81% at. de cuivre) et 20nm_3 (84% at. de cuivre) similaire à CG4 (87% at. de cuivre). Par contre, la formation de la phase ε1-Cu3Ge au cours de la rampe à 3°C/s, et la diminution de la résistance mesurée qui y est associée, semble plus lente dans l'échantillon 20nm_1 que dans l'échantillon CG1. Dans l'échantillon 20nm_1, la résistance mesurée diminue de 45% entre 205 et 540°C. On ne perçoit pas ici un large plateau de résistance minimale entre 300 et 500°C, mais plutôt une diminution graduelle de la résistance de la formation de la phase ε1-Cu_3Ge jusqu'à une température d'environ 550°C pour laquelle la valeur de résistance minimale est atteinte. Il est à noter que la valeur de la résistance minimale mesurée pour la phase ε1-Cu_3Ge est environ 10% plus faible que la valeur de la résistance initiale dans la bicouche, donc dans l'échantillon 20nm_1 (environ 12.1nm de Cu initialement). La phase ε1-Cu_3Ge formée un peu avant 540°C possède donc une résistance plus faible que la bicouche initiale, ce qui est d'un grand intérêt pour des applications futures dans le domaine de la microélectronique. De plus, l'analyse de la mesure de la résistance au cours du refroidissement de l'échantillon 20nm_1 trempé à 540°C confirme que la mesure de la résistance reste aussi faible

jusqu'à l'arrêt de l'acquisition des données à 230°C, et donc possiblement jusqu'à la température de la pièce.

Il serait intéressant de vérifier dans de futurs travaux si la résistance minimale atteinte après un recuit jusqu'à 550°C demeure après un refroidissement jusqu'à la température de la pièce afin de mettre en évidence la possibilité de former une couche de la phase ε1-Cu_3Ge à la fois de faible épaisseur et de faible résistivité pour une utilisation dans la fabrication de circuits en microélectronique. De plus, des études plus poussées sur des réactions isothermes ou avec différentes rampes de température permettraient de mettre en évidence les températures les plus faibles pour lesquelles la phase ε1-Cu_3Ge pourrait être formée afin de respecter les budgets thermiques des procédés de fabrication dans l'industrie. Il serait aussi possible de varier la méthode de fabrication des échantillons pour favoriser le mélange des atomes de cuivre et de germanium, notamment par dépôt simultané des deux matériaux, ce qui pourrait également diminuer l'apport en énergie requis pour la formation de la phase ε1-Cu_3Ge de basse résistivité.

Pour conclure, il est clair d'après les résultats obtenus que les échantillons plus minces agglomèrent à des températures plus basses que les échantillons plus épais de concentration atomique de cuivre similaire; 20nm_1 : 588°C vs CG1 : 647°C, CG2 : 655°C, 20nm_2 : 621°C vs CG3 : 642°C et 20nm_3 : 588°C vs CG4 : 655°C. Avec la fonte de la bicouche plus loin au cours des recuits, la mesure de la résistance revient, mais n'est pas montrée dans les résultats. Afin d'en savoir plus sur les différences existant entre les échantillons de faible épaisseur et les échantillons d'une plus grande épaisseur au niveau des propriétés électriques, il faudrait effectuer des analyses électriques plus poussées telles des mesures de résistivité *ex-situ* plutôt que de résistance *in situ* pour mieux qualifier les échantillons à la température de la pièce après la réaction.

CHAPITRE 5 CONCLUSION

Dans le cadre de ce travail de recherche, plusieurs constats ont été établis et beaucoup d'informations ont pu être confirmées et acquises sur le système cuivre-germanium. Ces informations ont un intérêt majeur pour l'industrie de la microélectronique ainsi que pour l'ensemble de la communauté scientifique.

La concentration de cuivre retrouvée dans les échantillons CG1 et 20nm_1 (voir figures 3-5 et 3-6), soit entre 72 et 75 % at. de cuivre, respectivement, semble la plus appropriée de tous les échantillons fabriqués pour le présent mémoire pour des applications dans le domaine de la microélectronique. On y observe la plus grande plage de température pour laquelle la phase ε1-Cu_3Ge est stable. Un des grands enjeux du « back-end of the line » étant le budget thermique du procédé, une plus grande stabilité en température implique par le fait même une plus grande latitude dans la manufacturabilité de cette phase. Cette phase étant la moins résistive du système cuivre-germanium après le cuivre pur[1],[5],[16], elle est donc d'un grand intérêt pour l'industrie. Il est à noter que la plage de stabilité est pratiquement la même pour l'échantillon d'environ 50 nm d'épaisseur (CG1) et pour l'échantillon de 20 nm d'épaisseur (20nm_1), soit de 202°C à 583°C et de 203°C à 563°C, respectivement. Les autres échantillons, plus riches en cuivre, forment assez rapidement des phases binaires du système cuivre-germanium moins intéressantes du point de vue des propriétés électriques (phases ζ-Cu_5Ge) et de la stabilité (phases métastables ε-Cu_3Ge et ε2-Cu_3Ge) [5],[16].

Afin d'obtenir des confirmations sur la structure des bicouches formées dans le cadre de ce travail de recherche, des techniques d'analyses complémentaires telles la microscopie électronique en transmission et des analyses de spectroscopie rayons X (EDX) permettraient d'analyser visuellement la microstructure des échantillons, en plus de permettre de sonder la composition atomique spécifique aux différents grains formés. Les techniques utilisées dans ce mémoire ne permettent quant à elles que d'obtenir une moyenne pondérée du signal provenant de l'ensemble des grains de la section sondée par le faisceau de rayons X incident. Aussi, il serait intéressant de fabriquer des échantillons par pulvérisation simultanée de cuivre et de germanium ou en formant des multicouches de cuivre et de germanium afin de mesurer l'impact de la méthode de fabrication de l'échantillon sur la formation de la phase ε1-Cu_3Ge (température de formation, vitesse de formation) et sur ses propriétés électriques.

RÉFÉRENCES

[1] M. O. Aboelfotoh et L. Krusin-Elbaum, “Unusually low resistivity of copper germanide thin films formed at low temperatures,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 58, no. 12, pp. 1341–1343, 1991.

[2] J. P. Doyle, B. G. Svensson, M. O. Aboelfotoh, et J. Hudner, “An investigation of the stability of copper germanide thin films in the presence of Si and SiO 2,” *Phys. Scr.*, vol. T54, pp. 297–299, Jan. 1994.

[3] Y.-L. Chao, Y. Xu, R. Scholz, et J. C. S. Woo, “Characterization of copper germanide as contact metal for advanced MOSFETs,” *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 27, no. 7, pp. 549–551, Jul. 2006.

[4] D. Giancoli, “25. Electric Currents and Resistance,” in *Physics for Scientists and Engineers with Moderns Physics*, 4th ed., Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall, 2009, p. 658.

[5] R. W. Olesinski et G. J. Abbaschian, “The Cu-Ge (Copper-Germanium) System Cu-Ge,” *Bull. Alloy Phase Diagrams*, vol. 7, no. 1, pp. 28–35, 1986.

[6] “Interconnect Table,” *International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS)*, 2012. [Online]. Disponible: http://www.itrs.net/Links/2012ITRS/2012Tables/Interconnect_2012Tables.xlsx. [Accès: 09-Mar-2013].

[7] H. Lee, “Microstructure study of electroplated copper films for ULSI metal interconnections,” Stanford University, Ann Arbor, 2001.

[8] S. M. Rossnagel, R. Wisnieff, D. Edelstein, et T. S. Kuan, “Interconnect issues post 45nm,” in *IEEE International Electron Devices Meeting, 2005. IEDM Technical Digest.*, 2005, vol. 00, no. 2, pp. 89–91.

[9] P. Kapur, J. P. McVittie, et K. C. Saraswat, “Realistic copper interconnect performance with technological constraints,” *Proc. IEEE 2001 Int. Interconnect Technol. Conf. (Cat. No.01EX461)*, pp. 233–235, 2001.

[10] M. A. Borek, “Cu3Ge ohmic contacts and metallizations in Si and GaAs based semiconductors,” North Carolina State University, 1999.

[11] W. Hume-Rothery, G. W. Mabbott, et K. M. C. Evans, “The Freezing Points, Melting Points, et Solid Solubility Limits of the Alloys of Silver, et Copper with the Elements of the B Sub-Groups,” *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 233, no. 721–730, pp. 1–97, Jan. 1934.

[12] Z. Wang, G. Ramanath, L. H. Allen, et A. Rockett, “Kinetics of thin-film reactions of Cu / a -Ge bilayers,” *J. Appl. Phys.*, vol. 82, no. 7, pp. 3281–3286, 1997.

[13] H. M. Tawancy et M. O. Aboelfotoh, “Effect of phase transitions in copper-germanium thin film alloys on their electrical resistivity,” *J. Mater. Sci.*, vol. 30, no. 23, pp. 6053–6064, Dec. 1995.

[14] M. a. Borek, S. Oktyabrsky, M. O. Aboelfotoh, et J. Narayan, “Low resistivity copper germanide on (100) Si for contacts and interconnections,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 23, p. 3560, 1996.

[15] J. P. Doyle, B. G. Svensson, et M. O. Aboelfotoh, “Copper germanide Schottky barrier contacts to silicon,” *J. Appl. Phys.*, vol. 80, no. 4, p. 2530, 1996.

[16] M. O. Aboelfotoh, H. M. Tawancy, et L. Krusin-Elbaum, “Correlation of electrical-resistivity anomalies and crystal structure in copper-germanium thin-film alloys,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, no. 12, p. 1622, 1993.

[17] J. P. Doyle, B. G. Svensson, et S. Johansson, “Morphological instability of bilayers of copper germanide films and amorphous germanium,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, no. 19, p. 2804, 1995.

[18] S. Q. Hong, C. M. Comrie, S. W. Russell, et J. W. Mayer, “Phase formation in Cu-Si and Cu-Ge,” *J. Appl. Phys.*, vol. 70, no. 7, p. 3655, 1991.

[19] K. Darling, “Thermal stability, mechanical and electrical properties of nanocrystalline Cu3Ge,” *Intermetallics*, vol. 16, no. 3, pp. 378–383, Mar. 2008.

[20] “Cu (Copper) Binary Alloy Phase Diagrams,” in *ASM Handbook*, Vol. 3., ASM International, 1992, pp. pp. 2167–2182.

[21] F. M. d’Heurle et J. Gupta, “Phase formations in the copper-germanium system: Reactions, structures and resistivities,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 73, no. 0, pp. 214–224, Nov. 1993.

[22] U. KÖster, K. P. Blennemann, et A. Schulte, “Contact Reactions at Cu / a-Ge Thin Film Couples,” *MRS Proc.*, vol. 311, p. 317, Feb. 1993.

[23] P. Keil, D. Lützenkirchen-hecht, et R. Frahm, “Investigation of Room Temperature Oxidation of Cu in Air by Yoneda-XAFS,” pp. 4–6.

[24] P. A. Korzhavyi etB. Johansson, “Litterature review on the properties of cuprous oxide Cu2O and the process of copper oxydation,” Stockholm, 2011.

[25] W. Knaepen, S. Gaudet, C. Detavernier, R. L. Van Meirhaeghe, J. J. Sweet, et C. Lavoie, “In situ x-ray diffraction study of metal induced crystallization of amorphous germanium,” *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 8, p. 083532, 2009.

[26] J. Li, J. W. Strane, S. W. Russell, S. Q. Hong, J. W. Mayer, T. K. Marais, C. C. Theron, et R. Pretorius, “Observation and prediction of first phase formation in binary Cu-metal thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 72, no. 7, p. 2810, 1992.

[27] S. Gaudet, C. Detavernier, a. J. Kellock, P. Desjardins, et C. Lavoie, “Thin film reaction of transition metals with germanium,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 24, no. 3, p. 474, 2006.

[28] F. L. Riley, “Silicon Nitride and Related Materials,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, no. 2, pp. 245–265, Dec. 2004.

[29] T. Light, “Density of ‘Amorphous’ Ge,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 22, no. 19, pp. 999–1000, May 1969.

[30] J. R. Blanco, “Density of amorphous germanium films by spectroscopic ellipsometry,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 4, no. 3, p. 577, May 1986.

[31] H. E. Swanson et E. Tatge, *Natl. Bur. Stand. Circ.*, vol. 359, no. 1, p. 15, 1953.

[32] S. Gaudet, “L’impact de la texture sur la réaction en phase solide du Ni avec le Si,” École Polytechnique de Montréal, 2011.

[33] A. J. G. Jr, F. R. Brotzen, P. J. Loos, et A. J. Griffin, “The effective transverse thermal conductivity of amorphous Si3N4 thin films The effective transverse thermal conductivity of amorphous S & N4 thin films,” vol. 4007, pp. 1–6, 1994.

[34] J. G. M. Becht, F. J. J. van Loo, et R. Metselaar, “The solid state diffusion reaction of copper with germanium; a comparison between silicon and germanium,” *React. solids*, vol. 6, pp. 61–73, 1988.

[35] C. Coïa, “Microstructure and growth kinetics of nickel silicide ultra-thin films synthesized by solid-state reactions,” École Polytechnique de Montréal, 2008.

ANNEXES

ANNEXE 1 – CALCUL DE LA DENSITÉ VOLUMIQUE DE CUIVRE DES PHASES E1-CU_3GE ET Z-CU_5GE

Le tableau A-1 ci-dessous présente les données cristallographiques nécessaires au calcul des densités volumiques de cuivre pour chacune des phases. Les paramètres de maille utilisés pour la phase ε1-Cu_3Ge sont ceux de sa structure monoclinique telle que reconnue officiellement dans la littérature.

Tableau A-1 : Paramètres nécessaires au calcul des densités volumiques de cuivre des phases ε1-Cu_3Ge et ζ-Cu_5Ge

Phase	C_{Cu} (% at.)	Paramètres de maille (Å)	Nombre d'atomes par maille
ε1-Cu_3Ge	75	a = 2.630 Å b = 4.204 Å c = 4.565 Å	4
ζ-Cu_5Ge	82.8 à 87.7	a = b ≈ 2.58 Å c = 4.20 Å	2

1) **ε1-Cu_3Ge (orthorhombique)**

a) Calcul du volume de la maille cristalline

$$V = a \cdot b \cdot c \cdot \sqrt{\cos(180° - 2\beta)} \approx a \cdot b \cdot c \cdot = 2.630\text{Å} \cdot 4.565\text{Å} \cdot 4.204\text{Å} = 50.473\text{Å}^3$$

Comme la maille est très légèrement monoclinique (β = 89.71° ≈ 90°),

b) Calcul de la densité de cuivre par nm^3

$$\frac{\#\,atomes\ cuivre}{Volume} = \frac{0.75 \cdot 4}{50.473\text{Å}^3} = 0.0594 \frac{atomes\ de\ cuivre}{\text{Å}^3} = 59.4 \frac{atomes\ de\ cuivre}{nm^3}$$

2) **ζ-Cu_5Ge (hexagonal)**

a) Calcul du volume de la maille cristalline

$$V = a \cdot b \cdot \sin(60°) \cdot c = (2.58\text{Å})^2 \cdot 0.866 \cdot 4.20\text{Å} = 24.73\text{Å}^3$$

b.1) Cas limite 1 : 82.8 % at. de cuivre

Calcul de la densité de cuivre par nm^3 :

$$\frac{\#\,atomes\ cuivre}{Volume} = \frac{0.828 \cdot 2}{24.73\text{Å}^3} = 0.0670\,\frac{atomes\ de\ cuivre}{\text{Å}^3} = 67.0\,\frac{atomes\ de\ cuivre}{nm^3}$$

b.2) Cas limite 2 : 87.7% at. de cuivre

Calcul de la densité de cuivre par nm^3 :

$$V = a \cdot b \cdot \sin(60°) \cdot c = (2.58\text{Å})^2 \cdot 0.866 \cdot 4.20\text{Å} = 24.73\text{Å}^3$$

$$\frac{\#\,atomes\ cuivre}{Volume} = \frac{0.877 \cdot 2}{24.73\text{Å}^3} = 0.0709\,\frac{atome\ de\ cuivre}{\text{Å}^3} = 70.9\,\frac{atomes\ de\ cuivre}{nm^3}$$

ANNEXE 2 – CALCUL DES CONCENTRATIONS

Le calcul des concentrations est basé sur les épaisseurs des échantillons telles que mesurées par RBS. On supposera que les couches de cuivre et de germanium possèdent la densité d'un monocristal parfait, ce qui permet de faciliter les calculs. Les données utilisées proviennent des fiches des matériaux concernés telles que présentées dans la base de données PDF-2 de l'ICDD[13]. À partir de ces données, on peut calculer les densités par atome de chacun des deux matériaux sous leur forme monocristalline, soit 84,67 atome/nm^3 pour le cuivre pur et de 44,18 atome/nm^3 pour le germanium. On pourra alors déterminer la concentration atomique de chacun des deux matériaux dans les échantillons en supposant que l'ensemble du cuivre et du germanium représente 100% de la masse atomique de la bicouche.

Pour un échantillon composé de 28,1 nm de Cu sur 21,1 nm de Ge :

Par définition, on a :

$$\frac{\rho_{Cu} \cdot t_{Cu}}{\rho_{Ge} \cdot t_{Ge}} = \frac{C_{Cu}}{C_{Ge}} \qquad \text{(A2.1)}$$

Où ρ représente la densité atomique d'un matériau, t son épaisseur et C sa concentration atomique dans l'échantillon.

Ainsi, pour les densités atomiques calculées et pour les épaisseurs mesurées par RBS, soit 28,1 nm pour le cuivre et de 21,1 nm pour le germanium, on obtient les concentrations atomiques suivantes :

$$C_{Cu} = 0{,}7185 \approx 0{,}72$$
$$C_{Ge} = 0{,}2815 \approx 0{,}28$$

En effectuant le même calcul pour l'ensemble des échantillons, on obtient les résultats qui sont présentés au tableau A-2.

[13] Données provenant des fiches 00-004-0545 (Germanium) et 00-004-0836 (Cuivre) de la base de données PDF-2 de l'ICDD.

Tableau A-2: Concentrations atomiques de Cu des échantillons

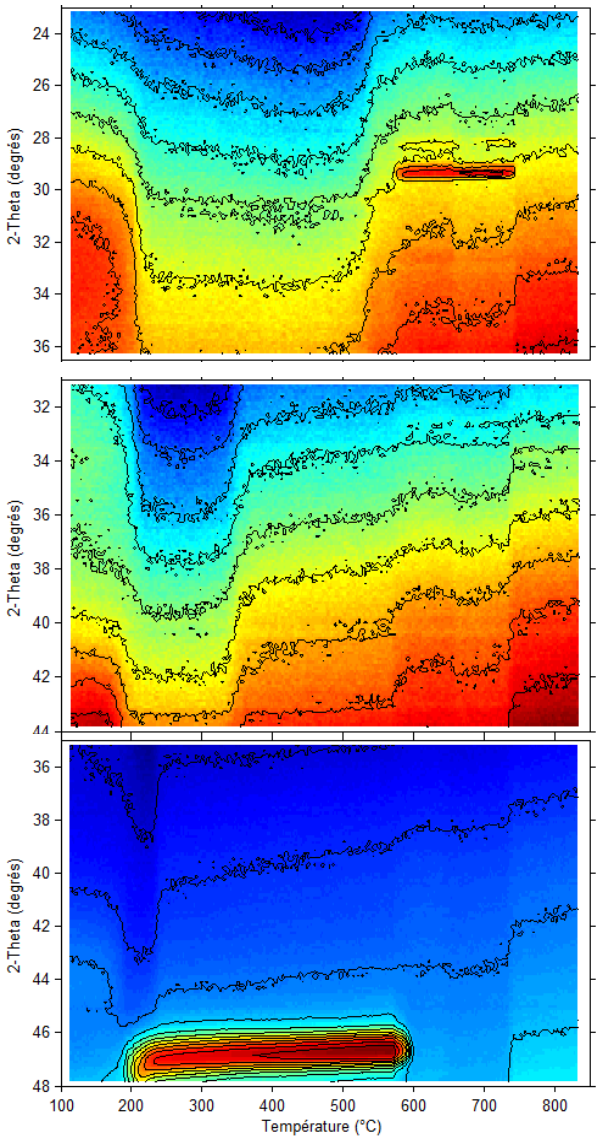
Éch.	t_{Cu}	t_{Ge}	C_{Cu}
-	(nm)	(nm)	% at.
CG1	28.1	21.1	72
CG2	37.0	15.5	82
CG3	42.1	19.2	81
CG4	69.1	20.3.	87
20nm_1	14.9	5.3	84
20nm_2	14.2	6.2	81
20nm_3	12.4	7.9	75

ANNEXE 3 – DONNÉES EXPÉRIMENTALES

Cette section regroupe les données de DRX *in situ* acquises au cours des différents recuits ayant mené aux trempes des échantillons ainsi que les analyses θ-2θ ayant permis d'identifier les pics de diffraction présents suite à la trempe. Les données présentées sont divisées par échantillon.

5.1 Échantillon CG1 (28 nm Cu / 20 nm Ge)

5.1.1 DRX *in situ* pendant recuit jusqu'à 850°C – CG1



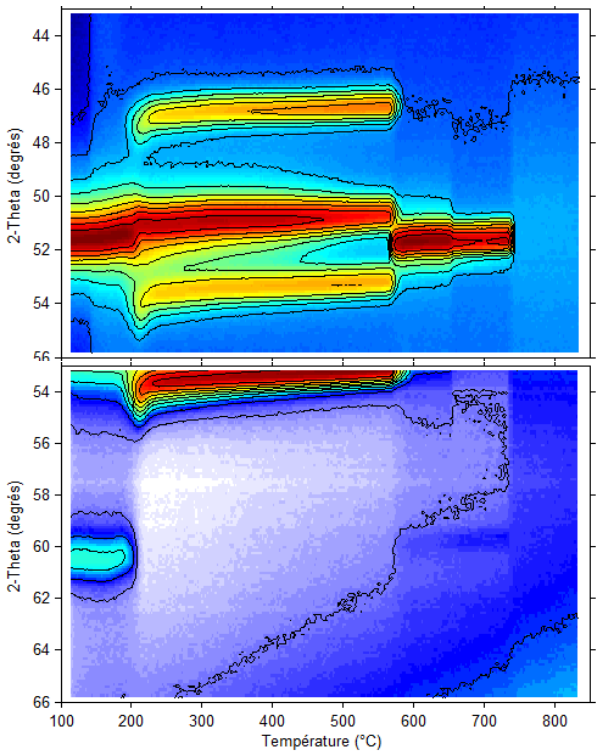
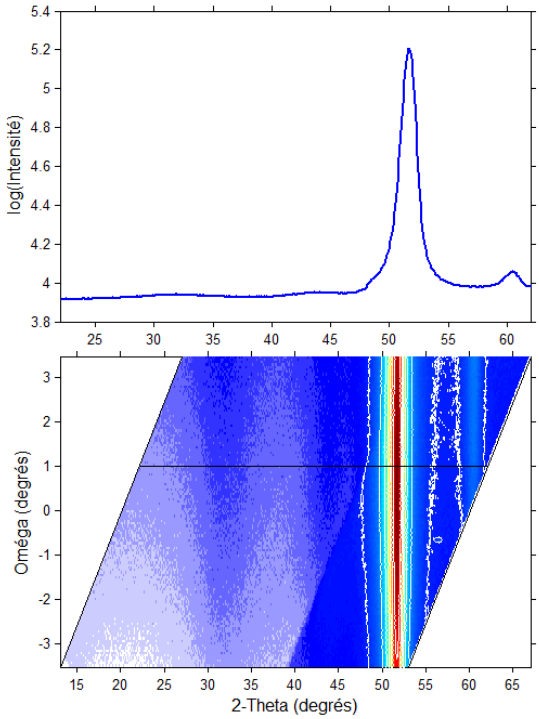


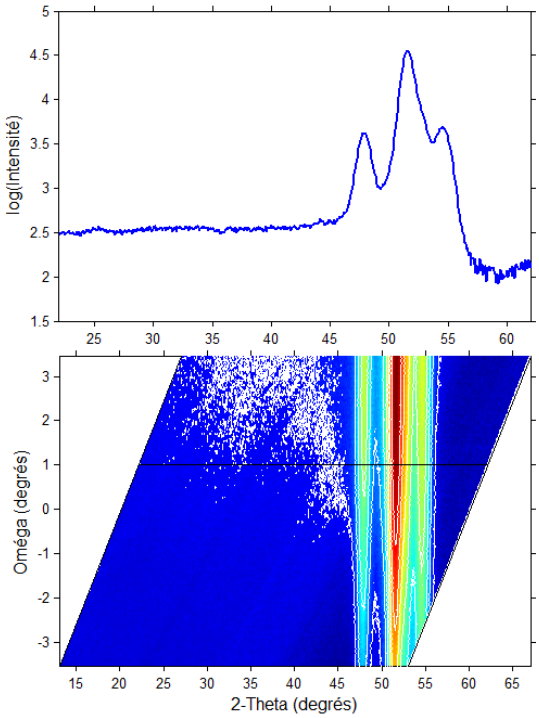
Figure A-1: DRX in situ lors d'un recuit à 850°C pour un angle 2θ de 30, 38, 50 et 60°

5.1.2 Analyses θ-2θ – CG1

a) Tel que déposé

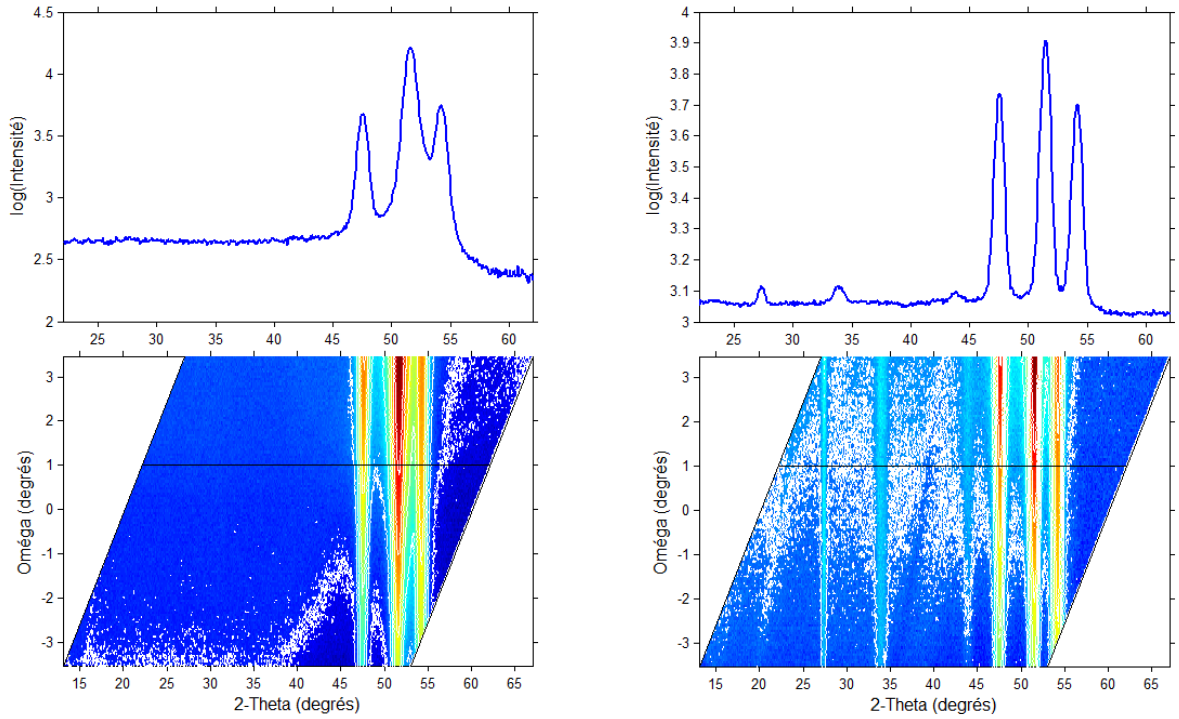


b) 220°C



c) 300°C

d) 550°C



e) 625°C

f) 720°C

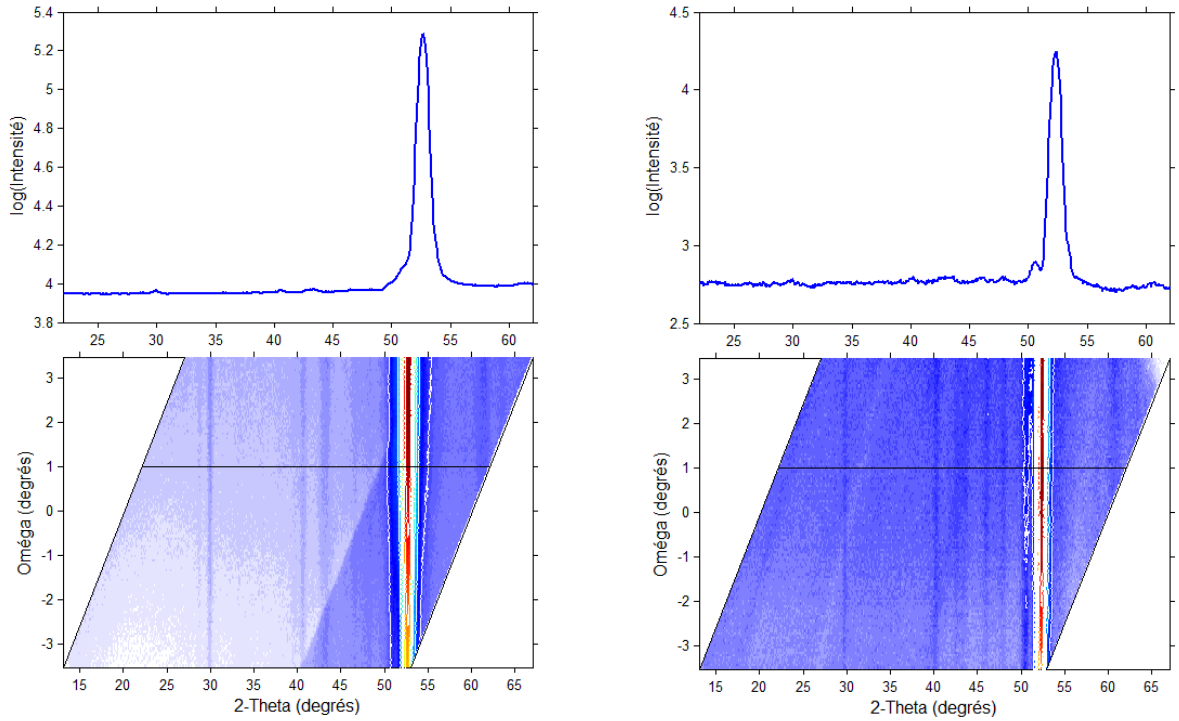


Figure A-2 : Analyses θ-2θ effectuées sur les trempes de l'échantillon CG1

5.2 Échantillon CG2 (33 nm Cu / 20 nm Ge)

5.2.1 DRX *in situ* pendant recuit jusqu'à 850°C – CG2

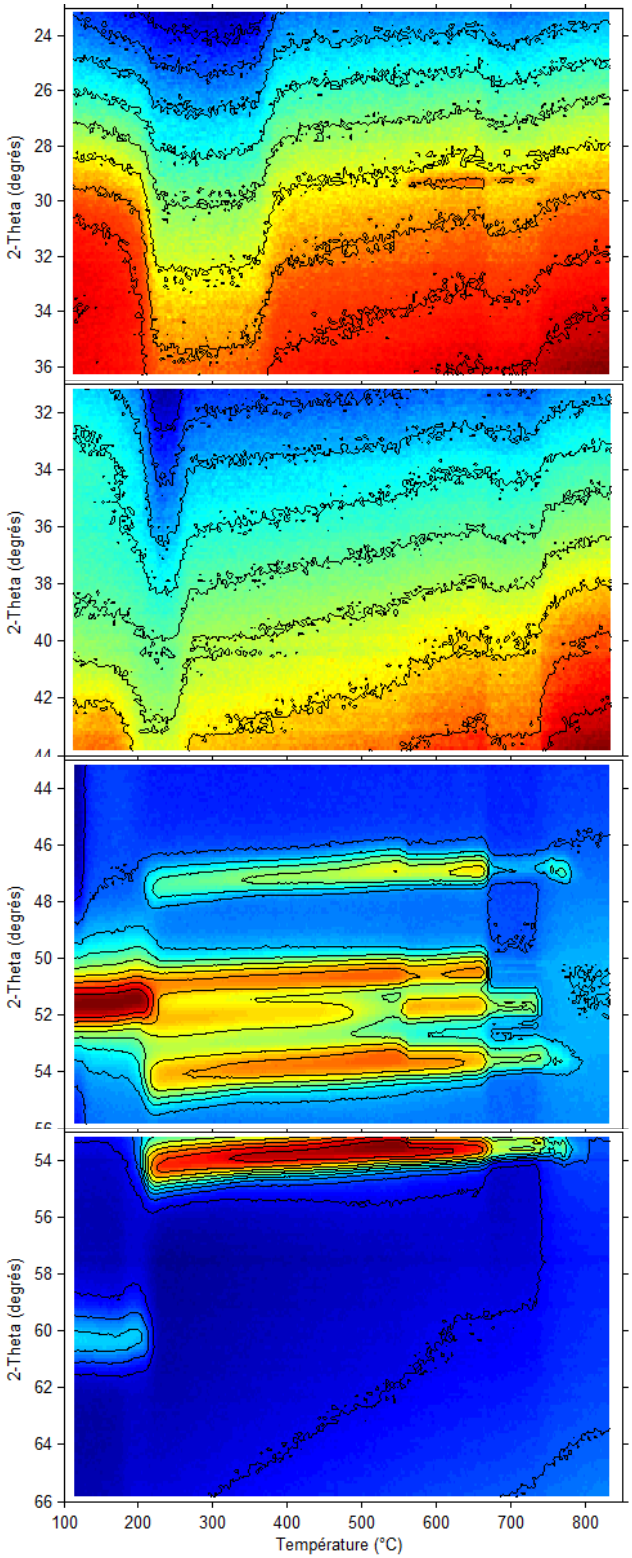
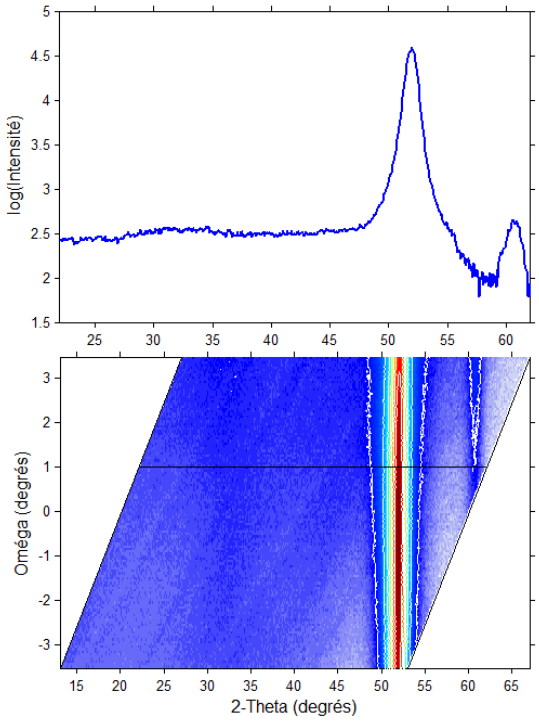


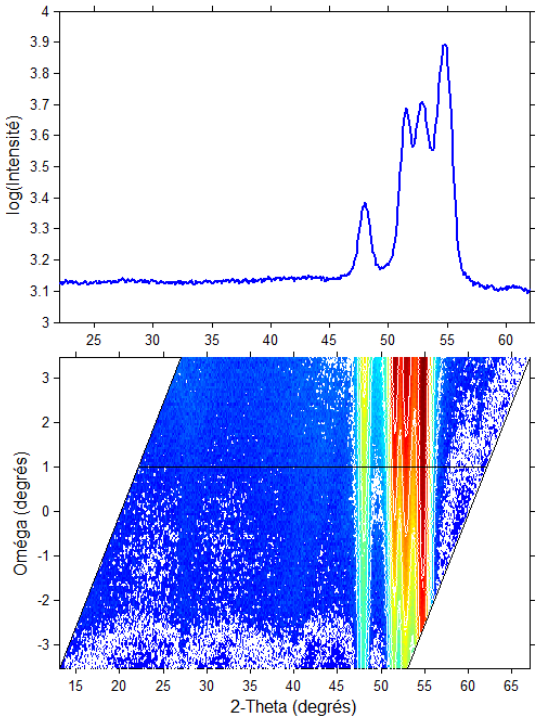
Figure A-3 : DRX *in situ* lors d'un recuit à 850°C pour un angle 2θ de 30, 38, 50 et 60°

5.2.2 Analyses θ-2θ – CG2

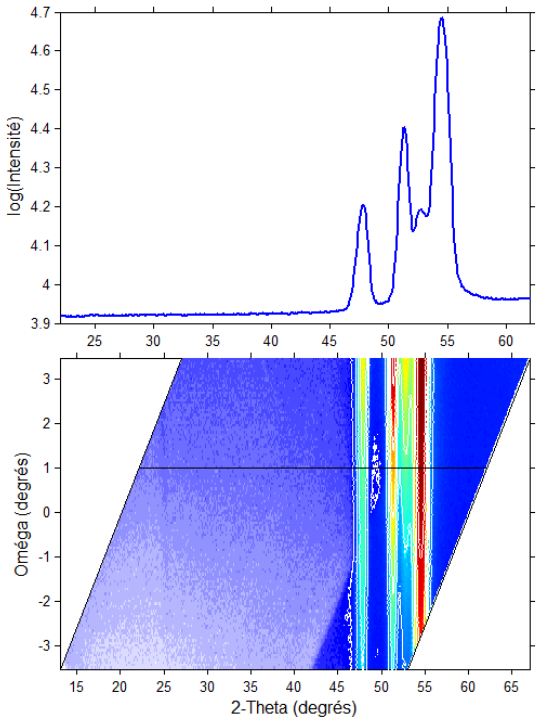
a) Tel que déposé



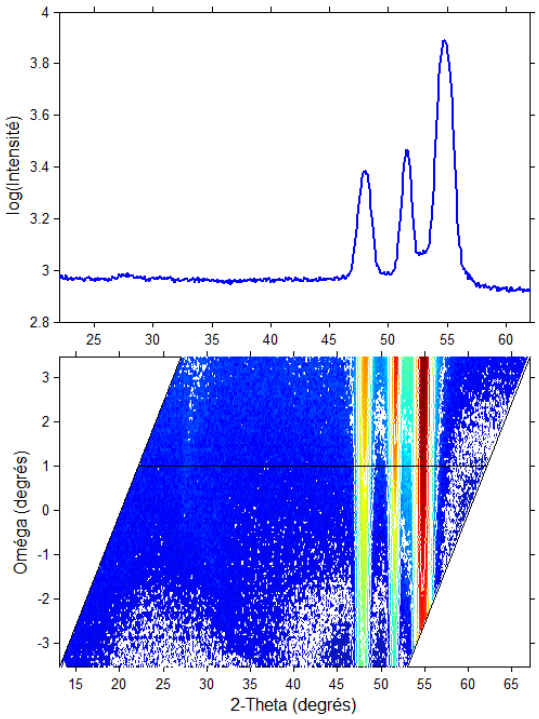
b) 300°C



c) 490°C



d) 550°C



e) 625°C

f) 660°C

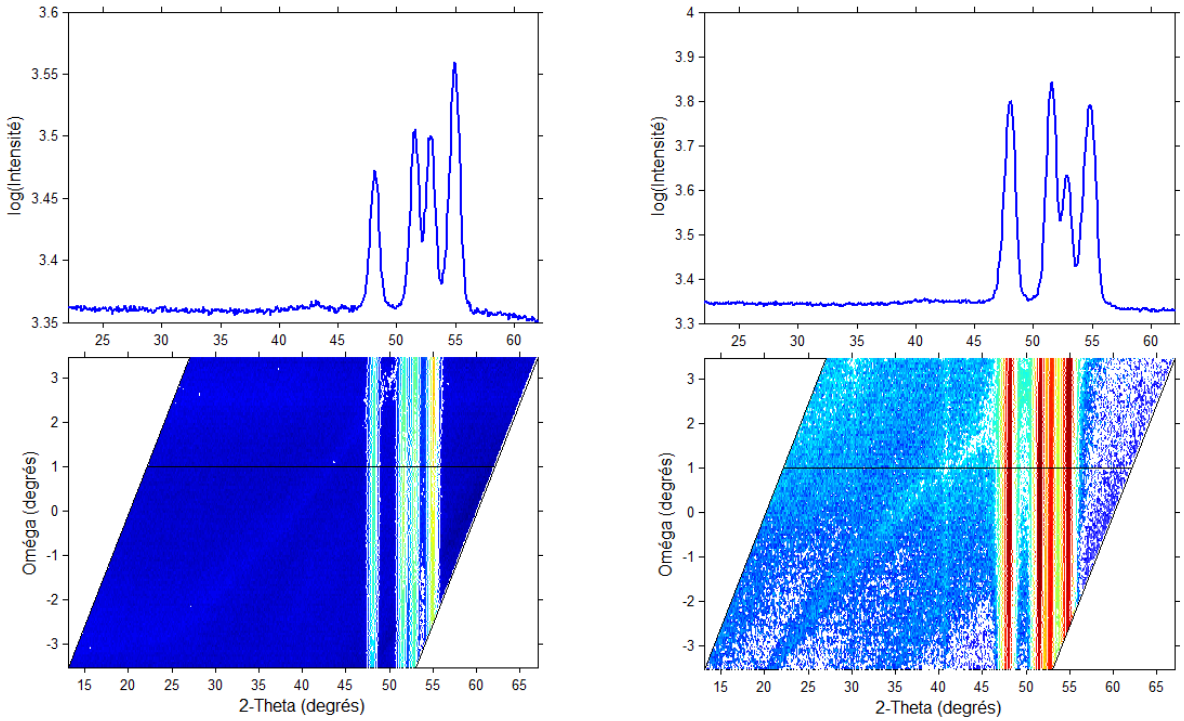
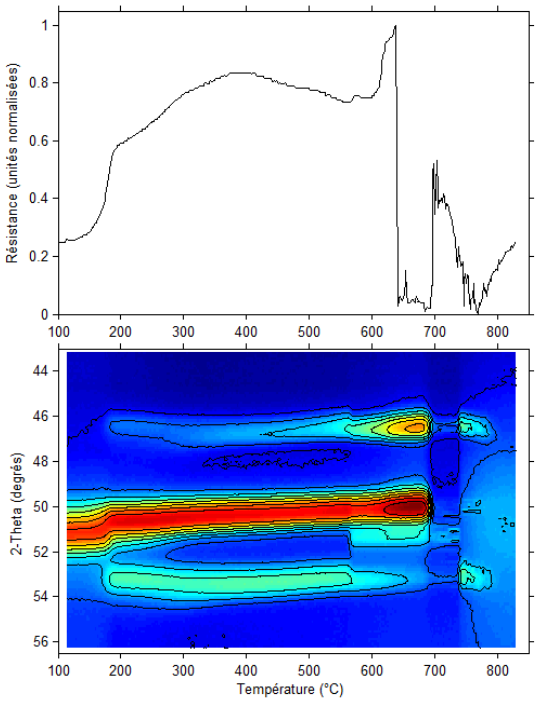


Figure A-4 : Analyses θ-2θ effectuées sur les trempes de l'échantillon CG2

5.3 Échantillon CG3 (39 nm Cu / 20 nm Ge)

5.3.1 DRX *in situ* pendant recuit jusqu'à 850°C – CG3

a)



b)

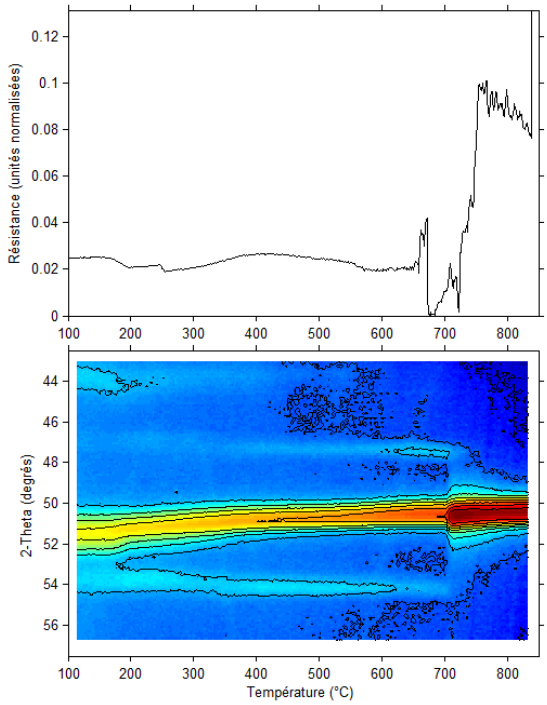
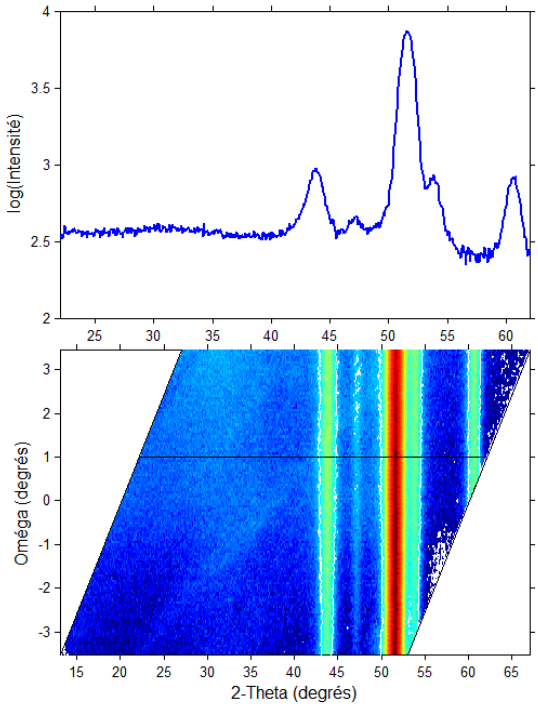


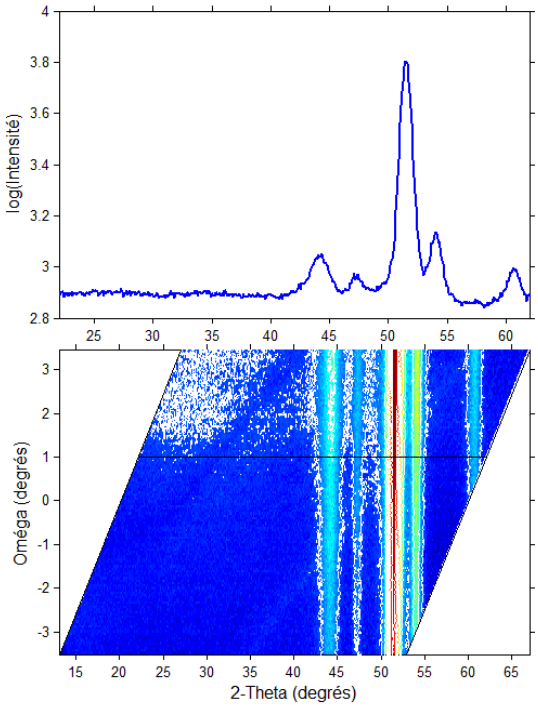
Figure A-5 : Analyse de DRX in situ jusqu'à 850°C de l'échantillon CG3 avec le détecteur centré à 50° a) : À l'été 2010 et b) : À l'automne 2011

5.3.2 Analyses θ-2θ – CG3 (Novembre 2011)

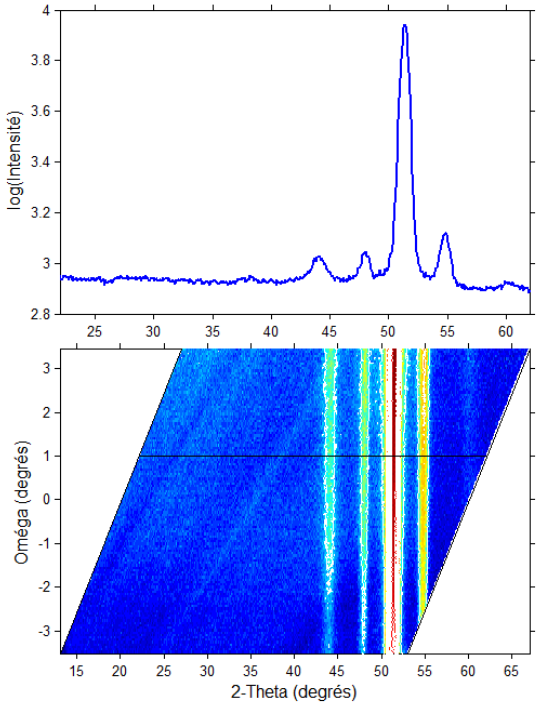
a) Tel que déposé



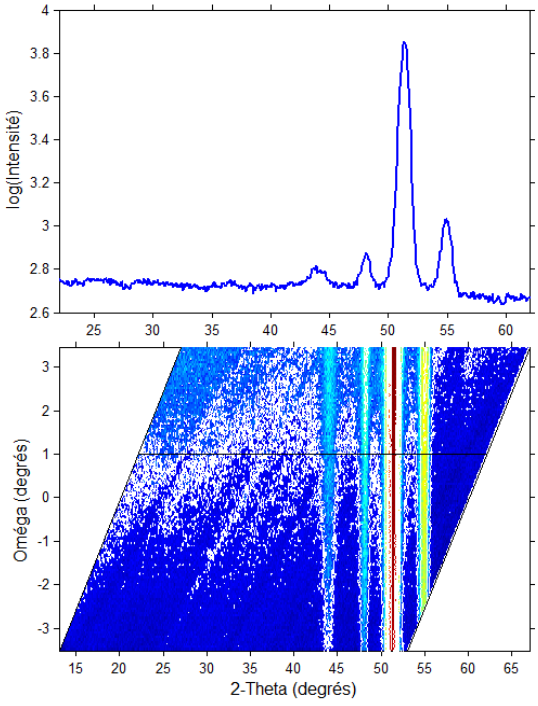
b) 205°C



c) 400°C

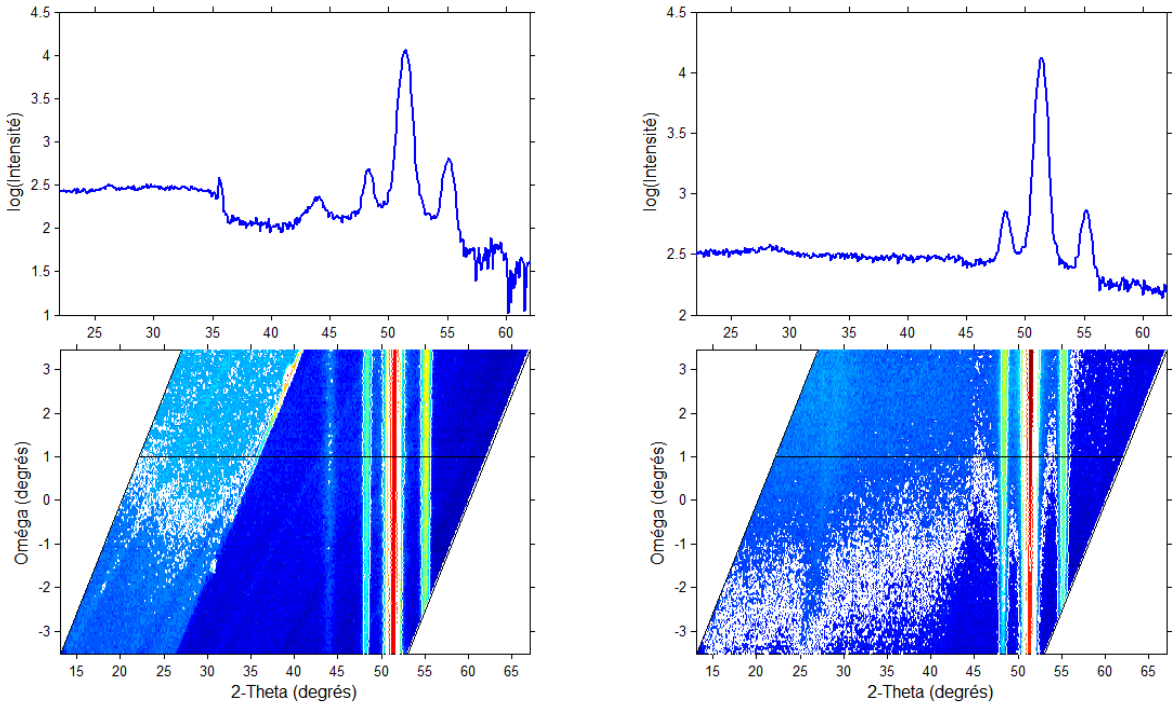


d) 460°C



e) 530°C

f) 610°C



g) 690°C

h) 800°C

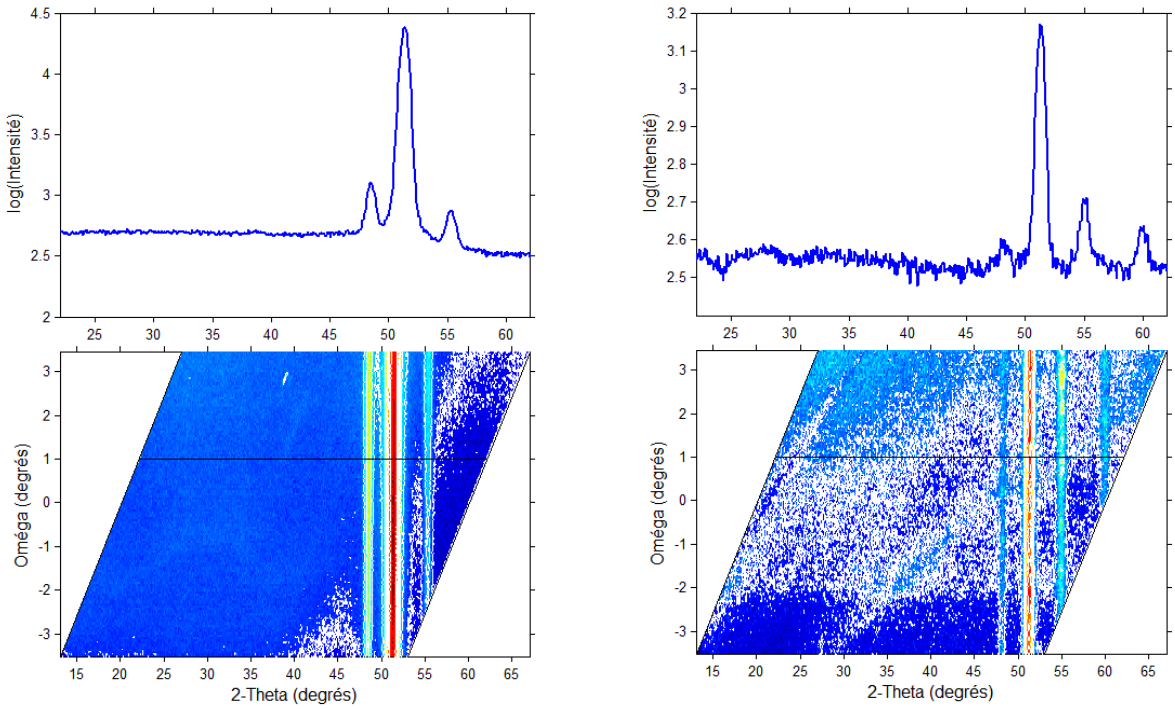
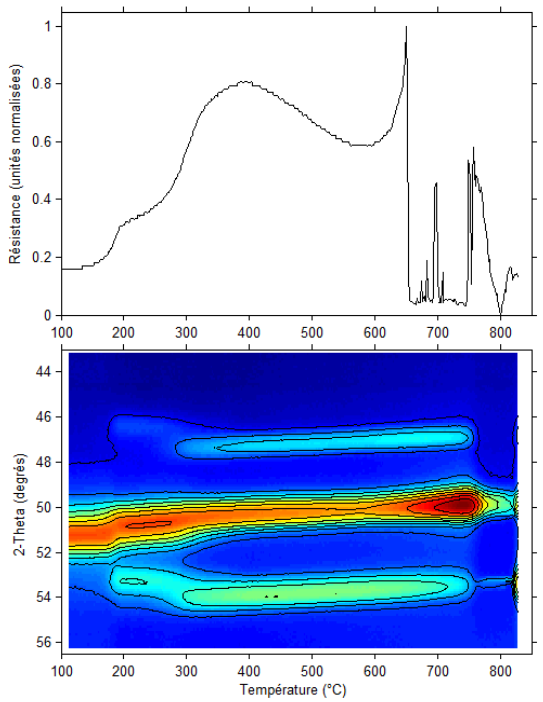


Figure A-6 : Analyses θ-2θ effectuées sur les trempes de l'échantillon CG3

5.4 Échantillon CG4 (64 nm de cuivre sur 20 nm de germanium)

5.4.1 DRX *in situ* pendant recuit jusqu'à 850°C – CG4

a)



b)

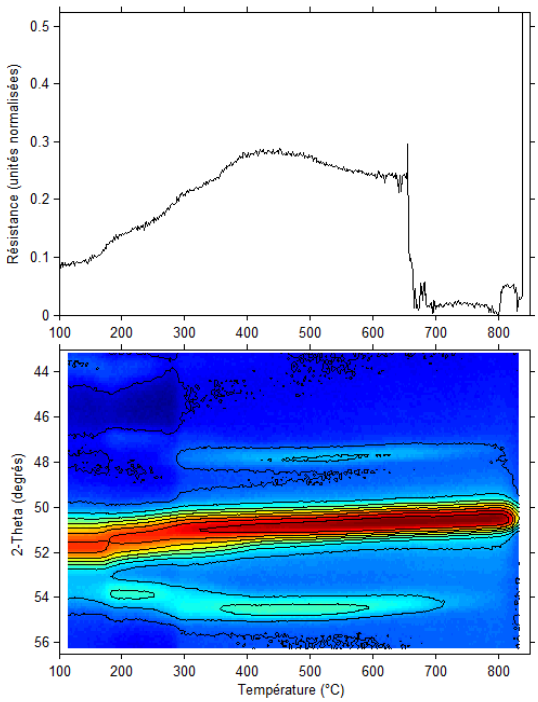
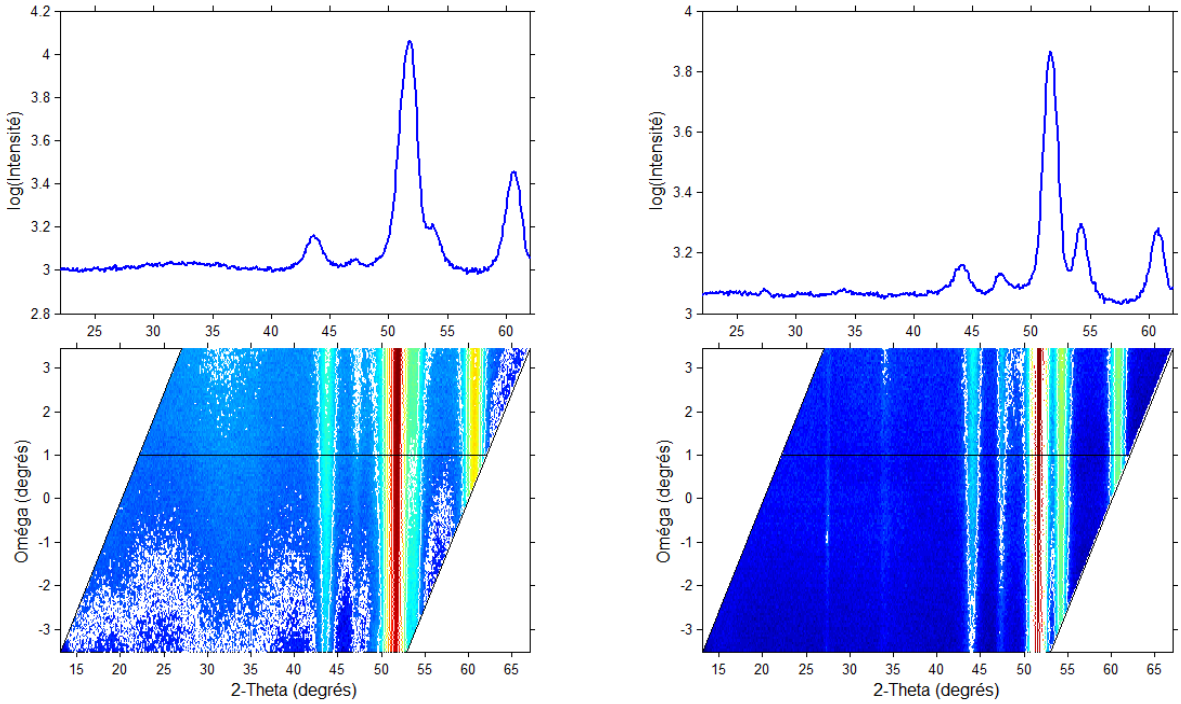


Figure A-7 : Analyse de DRX in situ jusqu'à 850°C de l'échantillon CG4 avec le détecteur centré à 50° a) : À l'été 2010 et b) : À l'automne 2011

5.4.2 Analyses θ-2θ – CG4

a) Tel que déposé

b) 220°C



c) 444°C

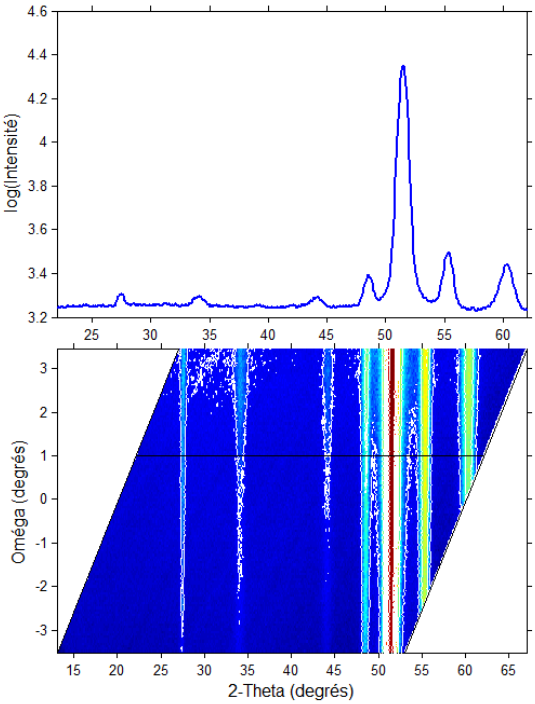


Figure A-8 : Analyses θ-2θ effectuées sur les trempes de l'échantillon CG4

5.5 Échantillon 20nm_1

5.5.1 DRX *in situ* pendant recuit jusqu'à 850°C – 20nm_1

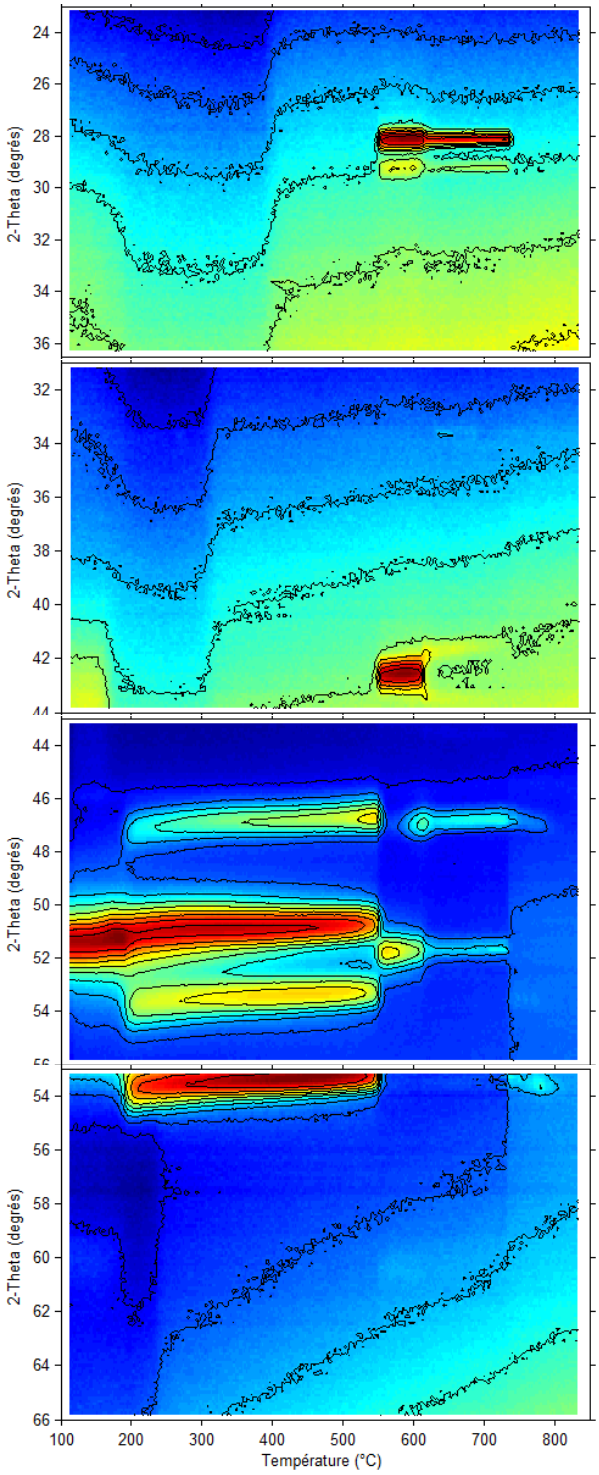
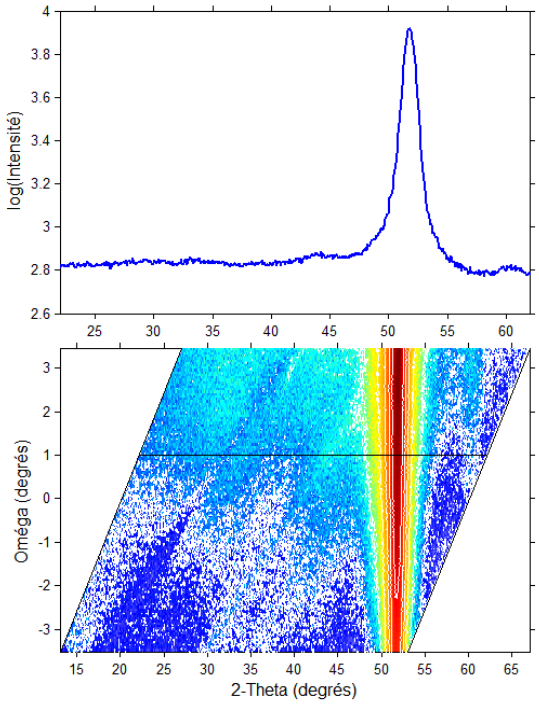


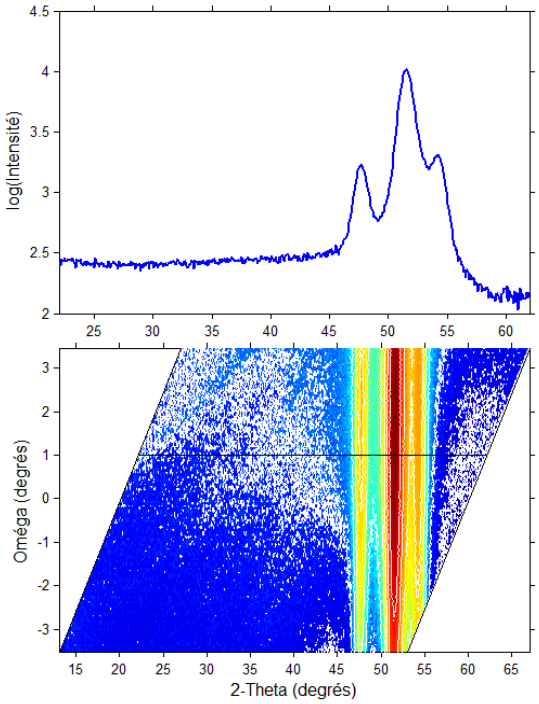
Figure A-9 : DRX *in situ* lors d'un recuit à 850°C pour un angle 2θ de 30, 38, 50 et 60°

5.5.2 Analyses θ-2θ – 20nm_1

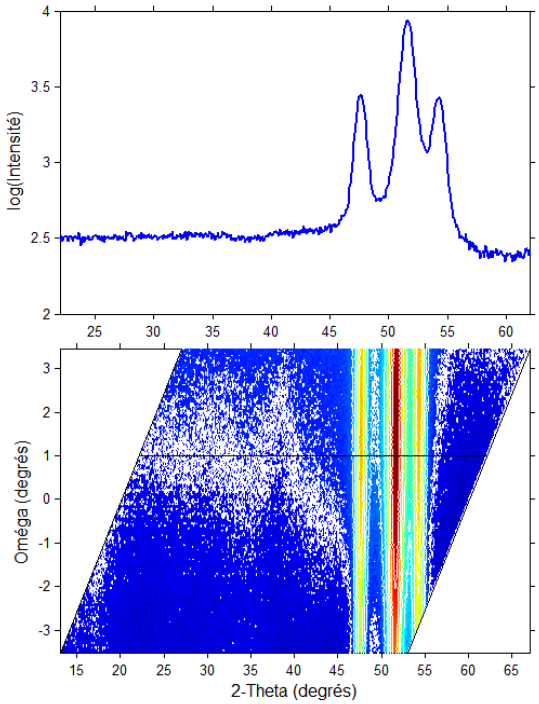
a) Tel que déposé



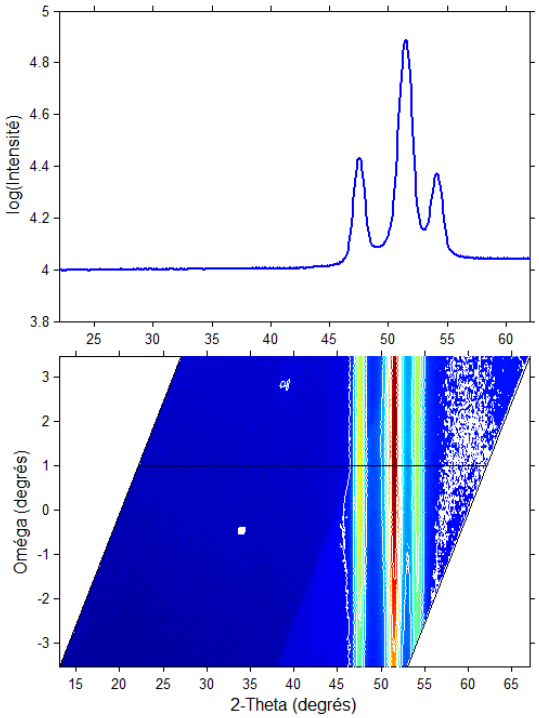
b) 215°C



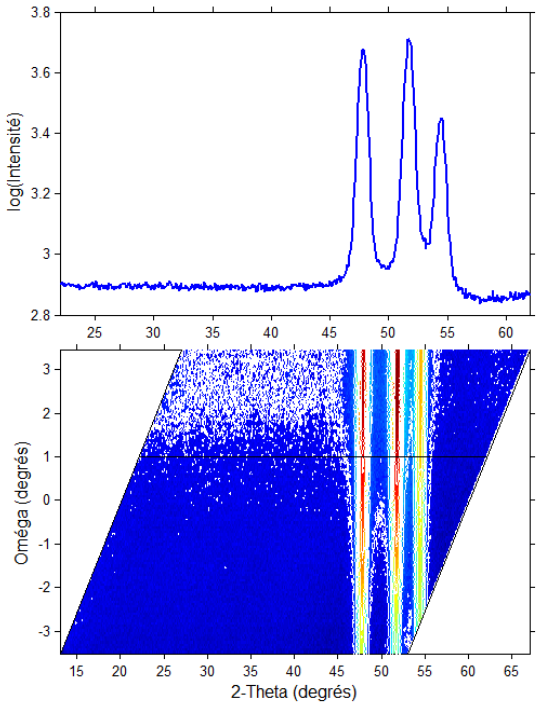
c) 350°C



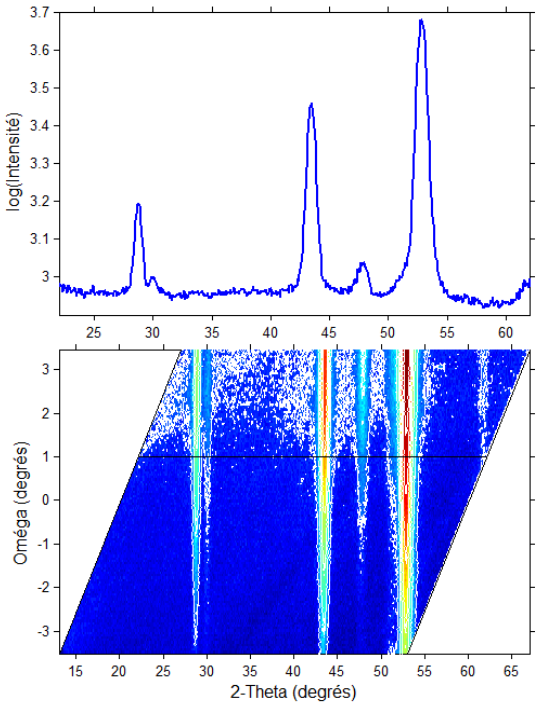
d) 450°C



e) 540°C



f) 585°C



g) 730°C

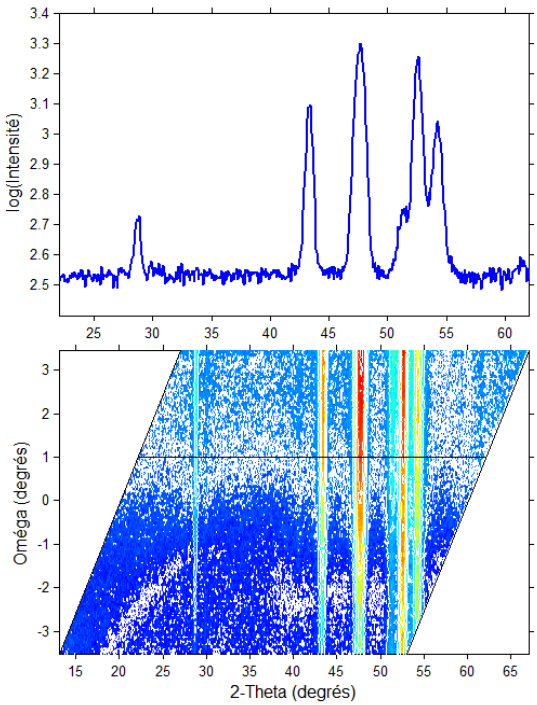


Figure A-10 : Analyses θ-2θ effectuées sur les trempes de l'échantillon 20nm_1

5.6 Échantillon 20nm_2

5.6.1 DRX *in situ* pendant recuit jusqu'à 850°C – 20nm_2

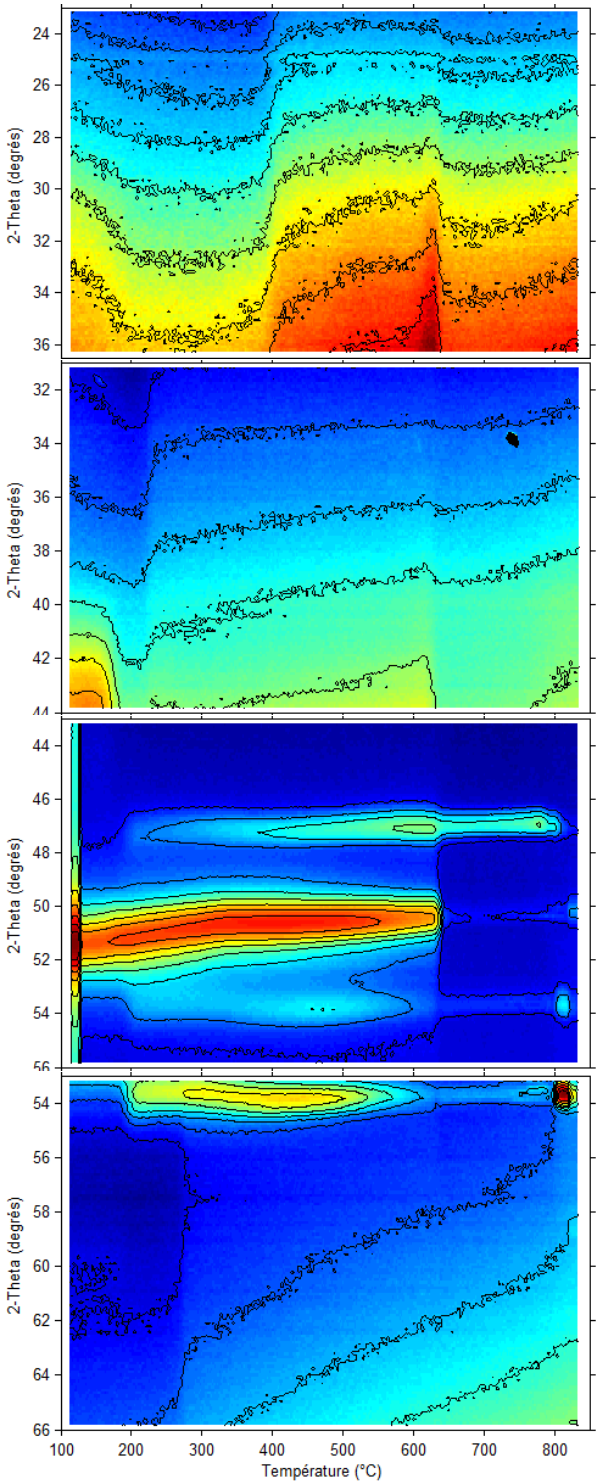
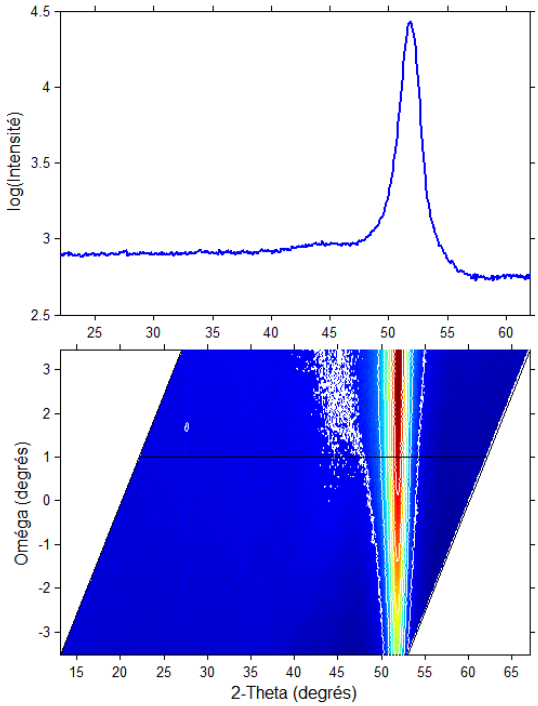


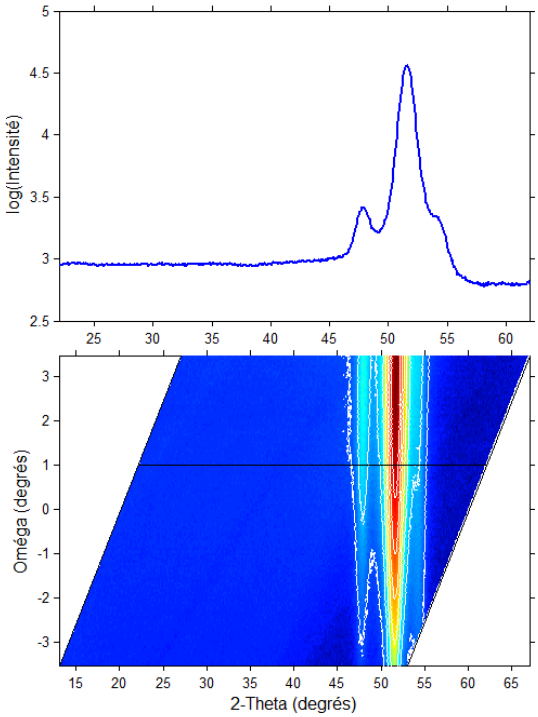
Figure A-11 : DRX *in situ* lors d'un recuit à 850°C pour un angle 2θ de 30, 38, 50 et 60°

5.6.2 Analyses θ-2θ – 20nm_2

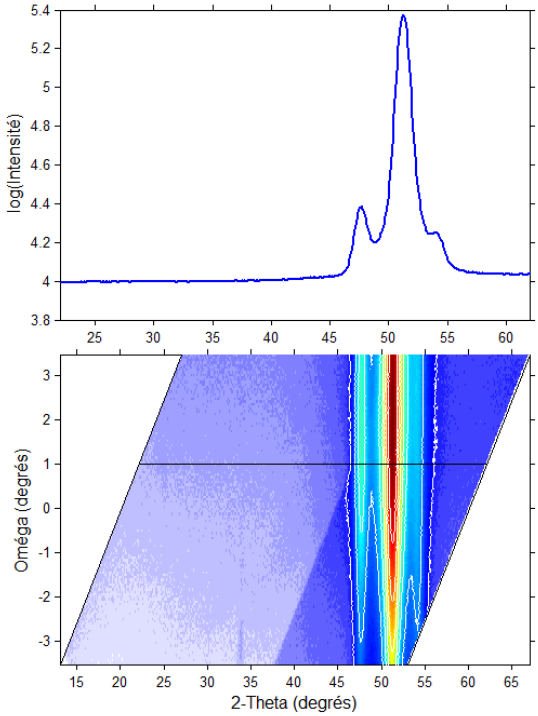
a) Tel que déposé



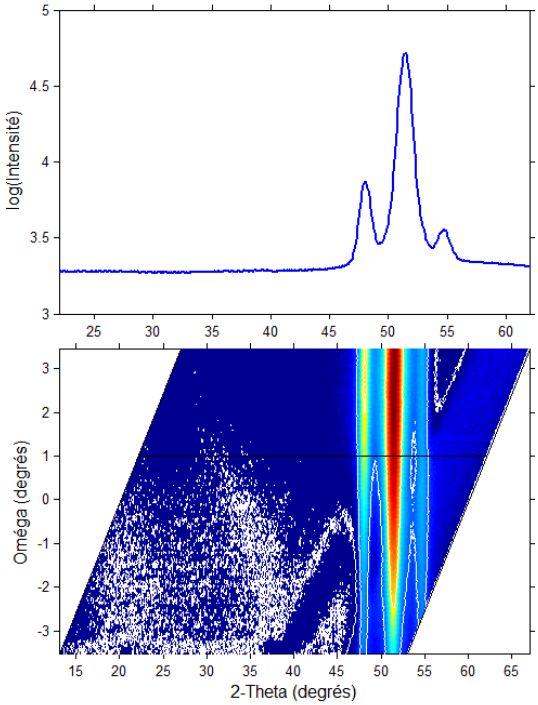
b) 225°C



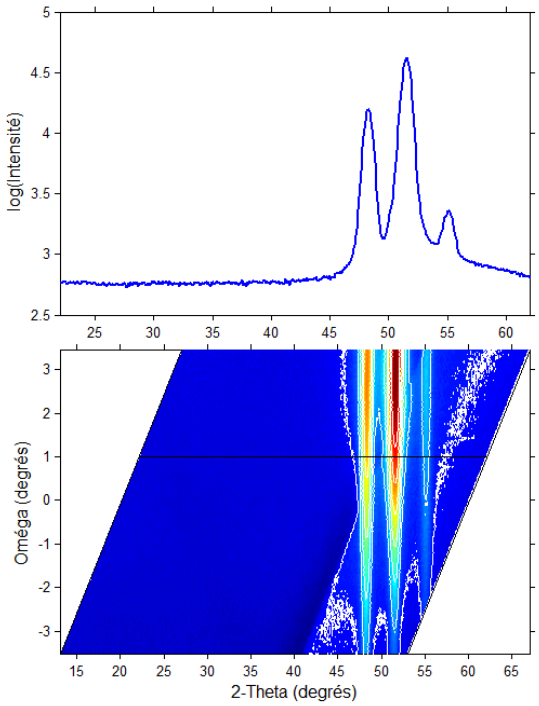
c) 300°C



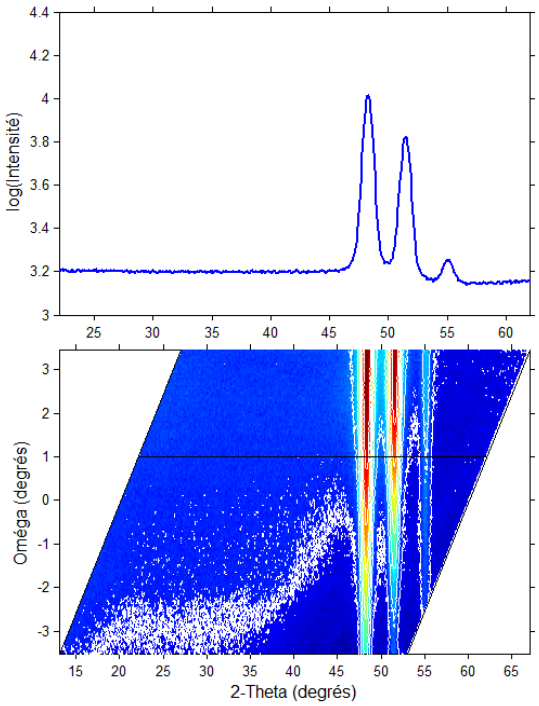
d) 350°C



e) 550°C



f) 605°C



g) 766°C

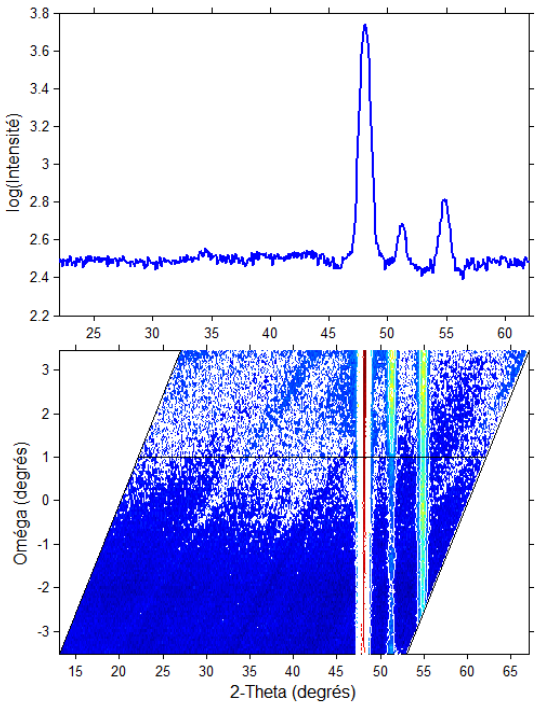


Figure A-12 : Analyses θ-2θ effectuées sur les trempes de l'échantillon 20nm_2

5.7 Échantillon 20nm_3

5.7.1 DRX *in situ* pendant recuit jusqu'à 850°C – 20nm_3

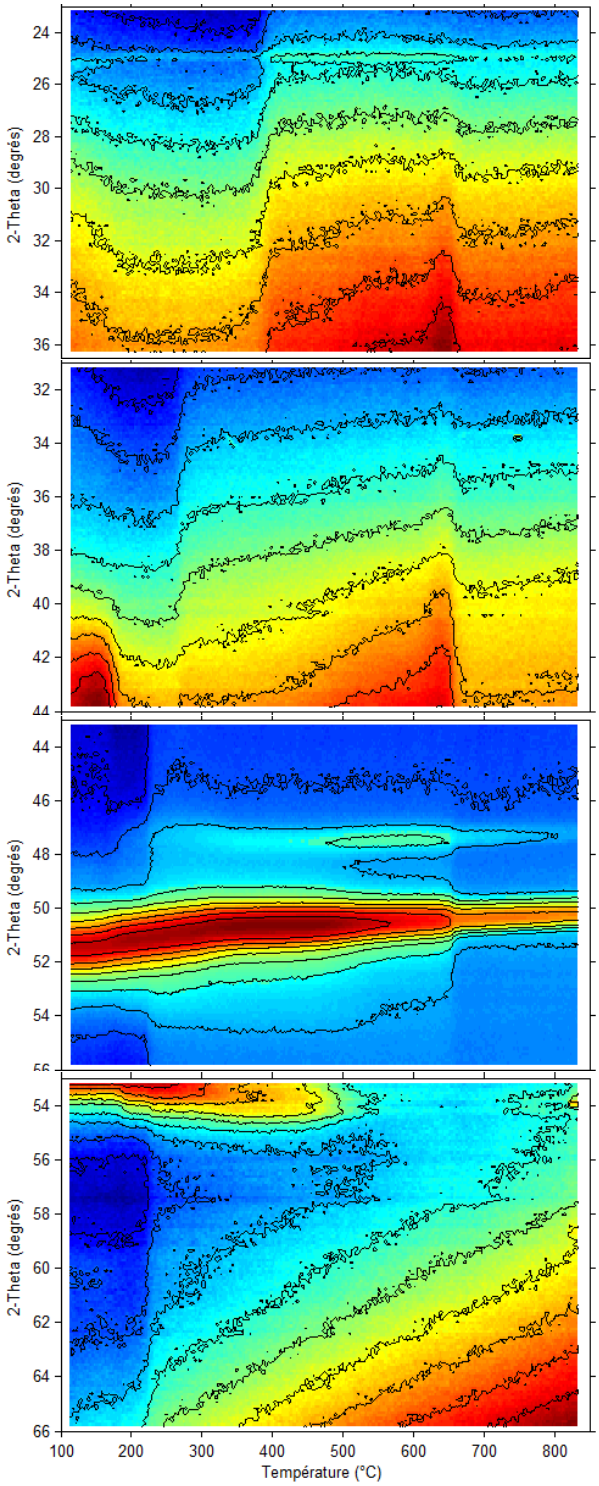
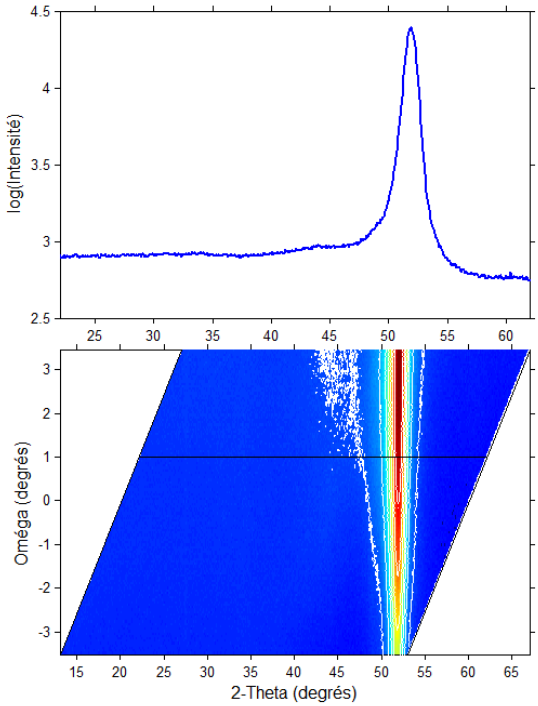


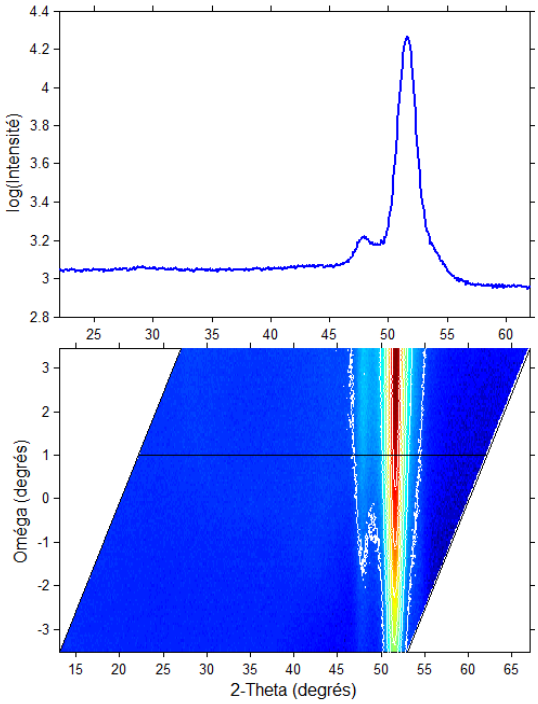
Figure A-13 : DRX *in situ* lors d'un recuit à 850°C pour un angle 2θ de 30, 38, 50 et 60°

5.7.2 Analyses θ-2θ – 20nm_3

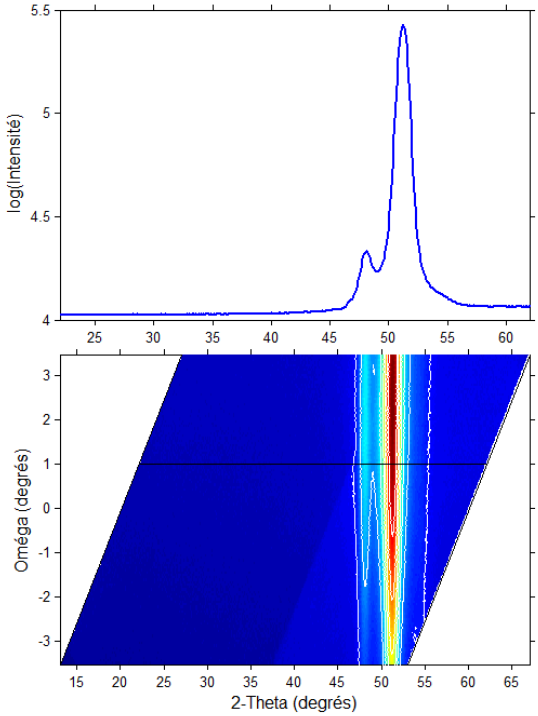
a) Tel que déposé



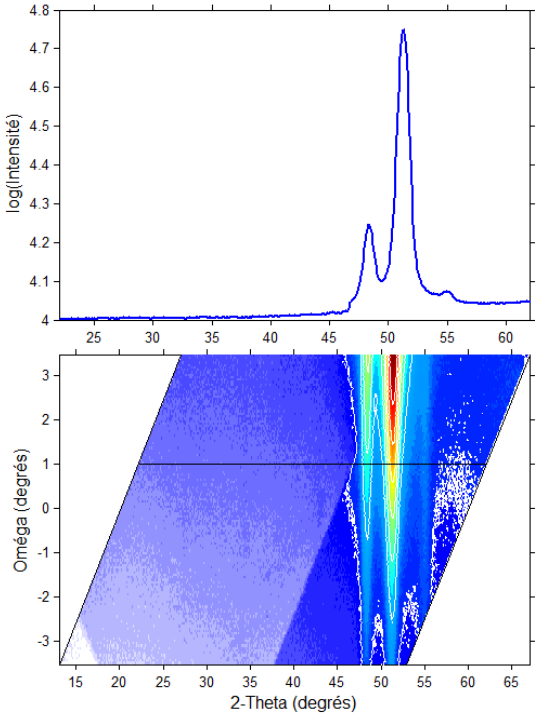
b) 215°C



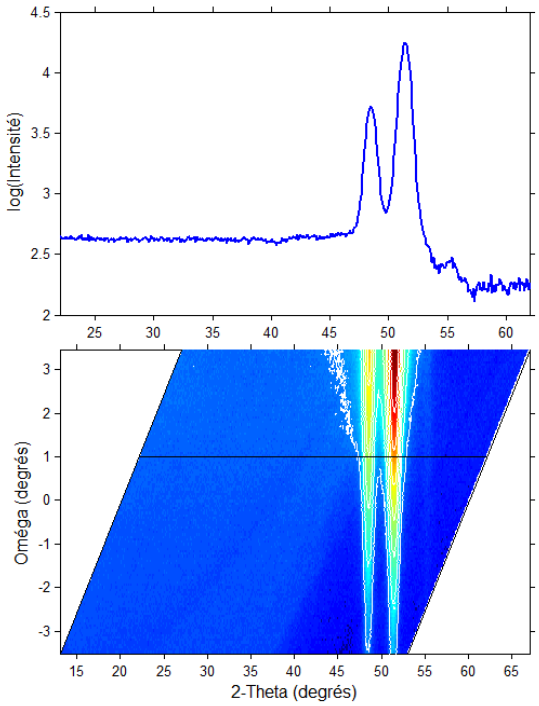
c) 350°C



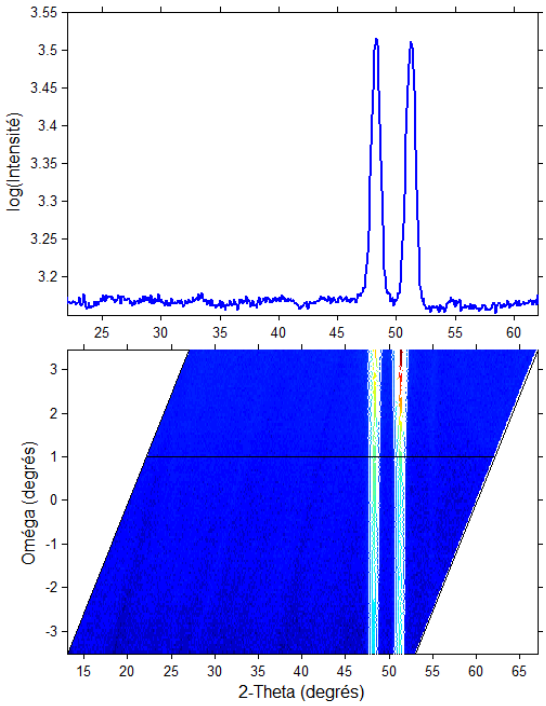
d) 500°C



e) 600°C



f) 710°C



g) 850°C

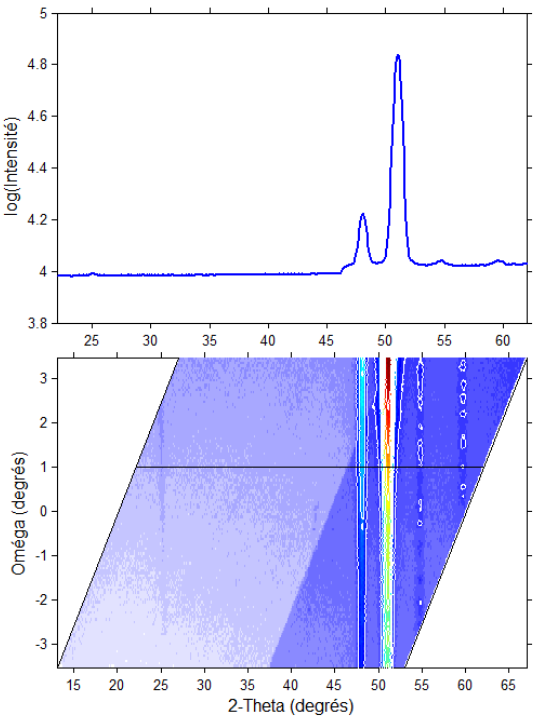


Figure A-14 : Analyses θ-2θ effectuées sur les trempes de l'échantillon 20nm_3

ANNEXE 4 – CALCUL DE L'INCERTITUDE SUR LA CONCENTRATION

En tenant compte des incertitudes sur la mesure des épaisseurs des couches de cuivre et de germanium constituant les échantillons, on peut ainsi déterminer un intervalle de concentrations dans lequel devrait se trouver l'échantillon concerné. Cette démarche facilite l'identification de la séquence de phases se formant dans les échantillons recuits, car tous les pics de diffraction des différentes phases ne sont pas connus. Le tableau A- présente les résultats obtenus pour tous les échantillons en suivant la démarche décrite ci-dessous.

Par exemple, pour l'échantillon CG1 composé de (28,1 ± 3,0)nm de cuivre sur (21,1 ± 2,0)nm de germanium :

a. Cas 1 : concentration maximale de cuivre (atomique)

On a t_{Cu} = 31.1nm et t_{Ge} =19.1nm. Ainsi, par l'équation 2.1 on obtient :

$$C_{Cu} = 0.7573 \approx 0.76$$
$$C_{Ge} = 0.2427 \approx 0.24$$

b. Cas 2 : concentration minimale de cuivre (atomique)

On a t_{Cu} = 25.1nm et t_{Ge} =23.1nm. Ainsi, par l'équation 2.1 on obtient :

$$C_{Cu} = 0.6756 \approx 0.68$$
$$C_{Ge} = 0.3244 \approx 0.32$$

Tableau A-3 : Incertitude sur les concentrations atomiques de Cu des échantillons

Éch.	t_{Cu}	Δt_{Cu}	t_{Ge}	Δt_{Ge}	C_{Cu}	$C_{cu\ max}$	$C_{cu\ min}$	Lettre
-	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)	-	-	-	
CG1	28.1	3.0	21.1	2.0	0.72	0.76	0.68	A
CG2	37.0	5.0	15.5	3.0	0.82	0.87	0.77	B
CG3	42.1	3.0	19.2	2.0	0.81	0.83	0.78	C
CG4	69.1	3.0	20.3	2.0	0.87	0.88	0.85	D
20nm_1	12.4	1.0	7.9	1.0	0.75	0.79	0.71	E
20nm_2	14.2	1.0	6.2	1.0	0.81	0.85	0.78	F
20nm_3	14.9	1.0	5.3	1.0	0.84	0.88	0.81	H

Lorsque l'on représente cet intervalle graphiquement dans le digramme de phase, on obtient la figure A-15.

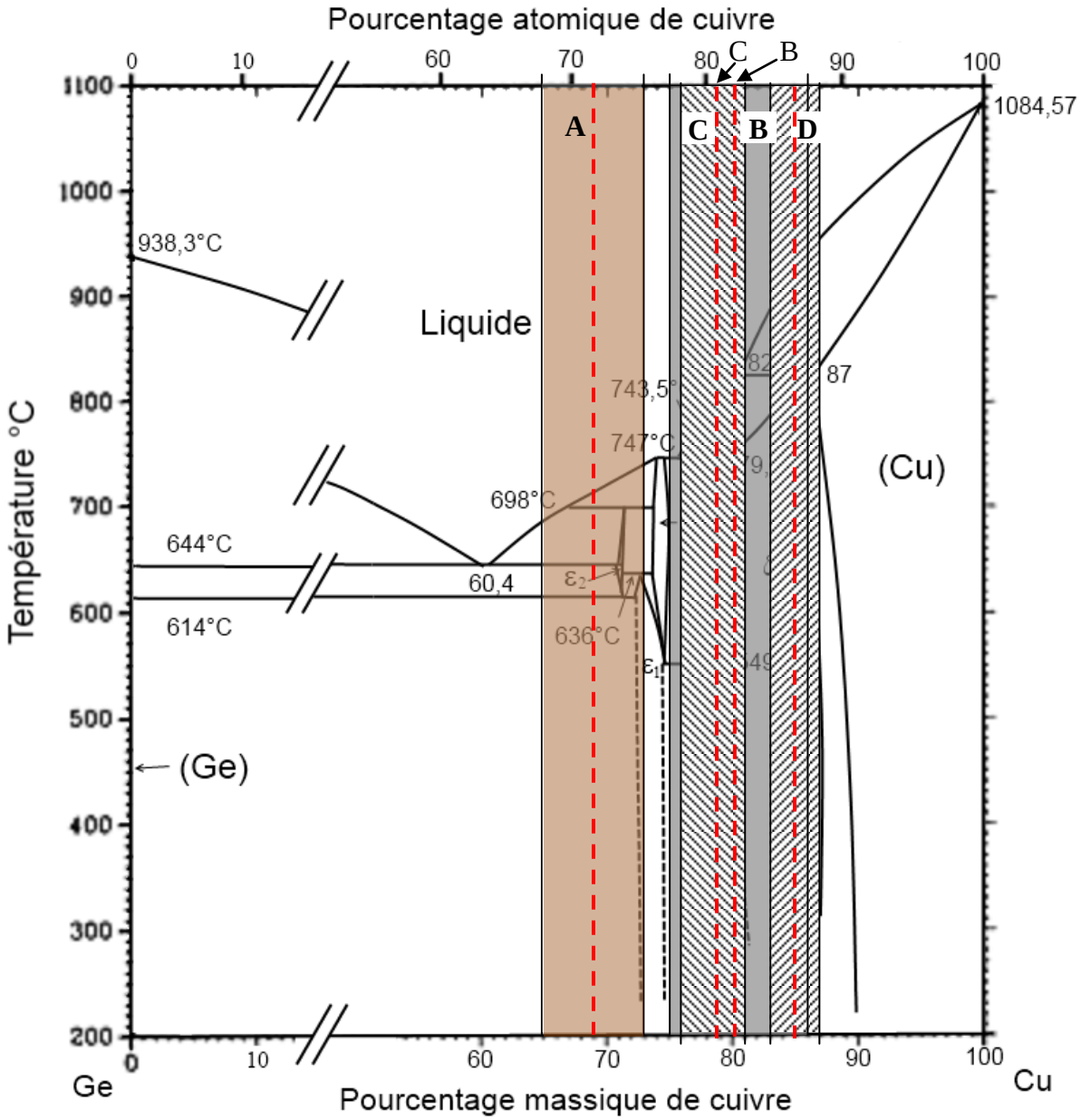


Figure A-15 : Plages de concentrations en cuivre estimées par RBS-PIXE pour les échantillons CuGeX

En identifiant par des lignes les températures pour lesquelles il y a eu une transition de phase pour chacun des échantillons, il est possible de donner une estimation sur la composition réelle des échantillons à partir du diagramme d'équilibre. La figure A-16 présente le même genre de résultats, mais cette fois pour les échantillons de 20nm d'épaisseur :

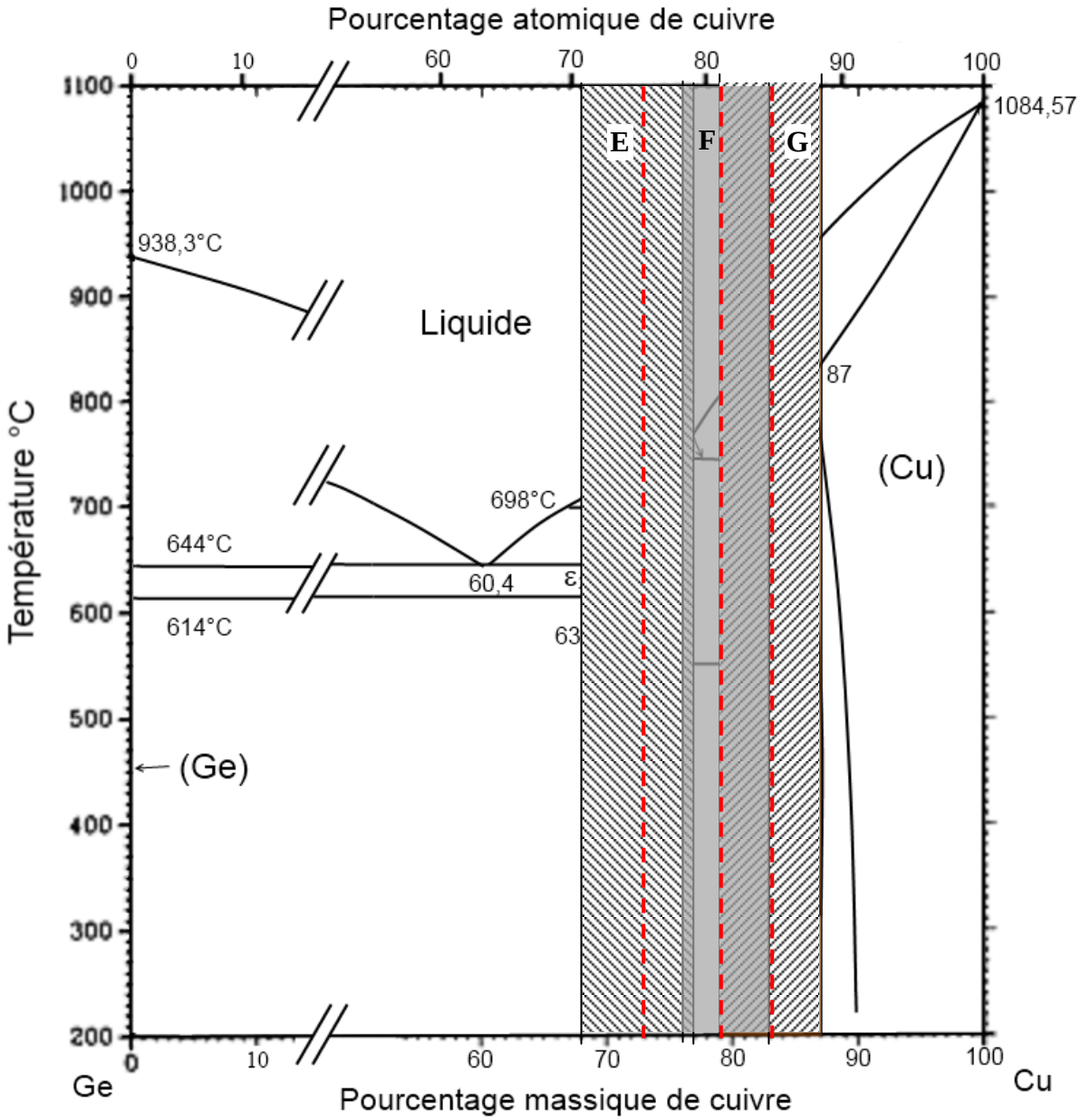


Figure A-16 : Plages de concentrations en cuivre estimées par RBS-PIXE pour les échantillons de 20 nm d'épaisseur

ANNEXE 5 – PARAMÈTRES DE DIFFRACTION COMPLÉMENTAIRES

Le tableau A-4 présente les paramètres de diffraction des matériaux pouvant être présents dans les échantillons, mais ne contribuant pas de façon significative au signal perçu au cours des différentes analyses de DRX. Comme pour le reste du mémoire, les angles 2θ donnés sont calculés pour λ = 1.80Å. Les informations contenues dans le tableau proviennent de fiches de la base de données PDF-2 de l'ICDD sauf pour la phase métastable γ^m, pour laquelle les pics de diffraction ont été calculés à l'aide du logiciel CaRIne V3.1 à partir des informations concernant sa structure disponibles dans la littérature [5].

Tableau A-4 : Paramètres de diffraction pour λ=1.80Å

Phase	Structure	Groupe d'espace	Angle 2θ (°)	d (Å)	Indices de Miller (hkl)	Intensité relative
Si[14]	Cubique de type « diamant » a = 5.43088 Å	Fd3m (227)	33.36	3.1355	(111)	100
			55.90	1.9201	(220)	55
			66.68	1.6375	(311)	30
α-Si_3N_4[15]	Hexagonal a = 7.7541 Å c = 5.6217 Å	P31c (159)	24.11	4.30985	(101)	78
			26.85	3.87683	(110)	41
			31.08	3.35902	(200)	31
			36.38	2.8827	(201)	100
			37.36	2.80998	(002)	11
			40.62	2.59276	(102)	85
			41.54	2.53819	(210)	99
			45.79	2.31318	(211)	54
			46.60	2.27551	(112)	11
			47.43	2.23788	(300)	6
			49.36	2.15527	(202)	28
			51.29	2.07962	(301)	44
			55.33	1.93847	(220)	16
			57.08	1.88373	(212)	9

[14] Provient de la fiche 00-027-1402 de la base de données PDF-2 de l'ICDD.
[15] Provient de la fiche 00-041-0360 de la base de données PDF-2 de l'ICDD.

			57.79	1.86268	(310)	8
			59.83	1.80458	(103)	10
			61.20	1.76792	(311)	19
			61.81	1.75217	(302)	1
			68.68	1.59554	(222)	22
β-Si_3N_4[16]	Hexagonal a = 7.6044 Å c = 2.9075 Å	P63/m (176)	27.40	3.800	(110)	35
			31.72	3.293	(200)	100
			39.55	2.660	(101)	99
			42.40	2.489	(210)	93
			45.86	2.310	(111)	9
			48.44	2.1939	(300)	10
			48.77	2.1797	(201)	31
			56.51	1.9013	(220)	8
			56.82	1.8916	(211)	5
			59.01	1.8275	(310)	12
			61.80	1.7525	(301)	37
			68.89	1.5911	(221)	12
SiO_2 (quartz)[17]	Hexagonal a = 4.91344 Å c = 5.40524 Å	P3221 (154)	24.42	4.25499	(100)	16
			31.23	3.34347	(101)	100
			42.98	2.45687	(110)	9
			46.47	2.28149	(102)	8
			47.47	2.21613	(111)	4
			50.05	2.12771	(200)	6
			54.08	1.97986	(201)	4
			59.35	1.81796	(112)	13
			65.15	1.67173	(202)	4
			65.70	1.65919	(103)	2
γ^m	Cubique a = 8.71 Å	NA	16.80	6.159	(110)	100
			23.86	4.355	(200)	22

[16] Provient de la fiche 00-033-1160 de la base de données PDF-2 de l'ICDD.

[17] Provient de la fiche 00-046-1045 de la base de données PDF-2 de l'ICDD.

			29.32	3.556	(211)	52.3
			33.98	3.079	(220)	17.6
			38.14	2.754	(310)	25.5
			41.94	2.514	(222)	6.5
			45.48	2.328	(321)	30.3
			48.83	2.178	(400)	3
			52.00	2.053	(330), (411)	14.9
			55.05	1.948	(420)	8.3
			57.98	1.857	(332)	7
			60.82	1.778	(422)	5.9
			63.59	1.708	(431)	15.3
GermaniumII[18]	Tétragonal	P43212 (96)	29.00	3.5944	-	18
			34.82	3.0078	-	40
			38.51	2.7290	-	100
			39.21	2.6824	-	25
			42.57	2.4791	-	15
			52.51	2.0345	-	4
			56.49	1.9019	-	13
			57.36	1.8752	-	7
			58.90	1.8304	-	26
			60.10	1.7972	-	39
			61.94	1.7490	-	4
			62.10	1.7450	-	13
			66.35	1.6447	-	11
Cu_2O[19]	Cubique a = 4.2696 Å	Pn3m (224)	34.68	3.02	(110)	9
			42.83	2.465	(111)	100
			49.86	2.135	(200)	37
			62.18	1.743	(211)	1

[18] Provient de la fiche 99-100-8886 de la base de données PDF-2 de l'ICDD

[19] Provient de la fiche 00-005-0667 de la base de données PDF-2 de l'ICDD