



Titre: Étude de la réaction de couches minces de métaux de transition
Title: avec le germanium pour leur application en microélectronique

Auteur: Simon Gaudet
Author:

Date: 2005

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Gaudet, S. (2005). Étude de la réaction de couches minces de métaux de transition avec le germanium pour leur application en microélectronique
Citation: [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
<https://publications.polymtl.ca/7698/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/7698/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Patrick Desjardins, & Christian Lavoie
Advisors:

Programme: Non spécifié
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉTUDE DE LA RÉACTION DE COUCHES MINCES DE MÉTAUX DE
TRANSITION AVEC LE GERMANIUM POUR LEUR APPLICATION
EN MICROÉLECTRONIQUE

SIMON GAUDET
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 2005



Library and
Archives Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Published Heritage
Branch

Direction du
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 978-0-494-16788-5

Our file Notre référence

ISBN: 978-0-494-16788-5

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.


Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

École Polytechnique de Montréal

Ce mémoire est intitulé :

ÉTUDE DE LA RÉACTION DE COUCHES MINCES DE MÉTAUX DE
TRANSITION AVEC LE GERMANIUM POUR LEUR APPLICATION
EN MICROÉLECTRONIQUE

présenté par : GAUDET Simon

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

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

M. LUDVIK Martinu, Ph.D., président

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

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

M. SCHIETTEKATTE François, Ph.D., membre

Remerciements

J'aimerais remercier Christophe Detavernier, Christian Lavoie et Patrick Desjardins pour leur aide et leurs judicieux conseils tout au long de cette maîtrise.

J'aimerais aussi remercier Annie Levesque, Cedrik Coia, Martin Tremblay, Roy A. Carruthers, François D'Heurle, Andrew Kellock, Jean Jordan-Sweet, Cyril Cabral et Conal Murray pour leur aide et leurs précieux conseils. Je voudrais remercier Marcel, Yolande, Émilie et Isabelle pour leur appui.

J'aimerais également remercier les membres du jury Ludvik Martinu et François Schiettkatte pour leur lecture attentive.

Résumé

En microélectronique, la récente disponibilité de matériaux de haute permittivité diélectrique pour l'oxyde de grille des transistors permet l'utilisation de substrats de plus haute mobilité que le Si pour la conception de dispositifs CMOS. L'étude qui nous concerne ici porte principalement sur l'utilisation du Ge. De plus, les résultats sont intéressants en tant que cas limite du substrat Si-Ge. La littérature portant sur les contacts sur substrat de Si est abondante, mais le Ge est beaucoup moins documenté. Ainsi, une étude systématique de la réaction lors de recuit de 20 métaux (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu) avec le Ge a été réalisée dans le but d'identifier les matériaux adéquats pour la réalisation de contacts sur des substrats de germanium en microélectronique.

Des couches minces de 30 nm de métal ont été déposées sur des substrats de germanium amorphe (α -Ge) et de germanium monocristallin (Ge(001)). Les réactions métal-germanium ont été caractérisées *in situ* pendant des rampes de températures de 3°C s^{-1} dans une atmosphère d'hélium purifié en utilisant des techniques de diffraction des rayons-x, de diffusion élastique de la lumière et de mesures de résistance quatre pointes. Ces analyses ont permis la détermination de la séquence de phase pour chacun des systèmes métaux-Ge et l'identification des candidats les plus prometteurs – en fonction de leur résistance de feuille et de leur rugosité de surface – pour leur utilisation comme premier niveau d'interconnexion dans les circuits microélectroniques.

Un premier groupe de métaux (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) réagit avec le Ge à des températures supérieures à 450 °C et est susceptible à l'oxydation. Un autre groupe (Cr, Mo, Mn, Re, Rh, Ru, Ir) ne forme pas de phase de basse résistivité, tandis que W ne réagit pas avec le Ge, même après des recuits de 925 °C. Finalement Fe, Co, Ni, Pd, Pt, et Cu sont les candidats les plus intéressants pour des applications en microélectronique, car ils réagissent à basse température (150-360 °C) et forment des phases de basse résistivité (22-129 $\mu\Omega\text{-cm}$). Parmi ceux-ci, deux mono-germaniures, NiGe et PdGe, ont une basse résistivité (22-30 $\mu\Omega\text{-cm}$) et sont stables sur une large plage de température. Nous avons aussi pu déterminer que le Cu, le Ni, et le Pd sont les métaux qui abaissent le plus la température de cristallisation du germanium amorphe, soit jusqu'à 290 °C.

La texture et la réaction de formation du meilleur candidat, NiGe, ont été analysées en détail à l'aide, notamment, de figures de pôle et de diffraction rayons-x *in situ*. Notre étude révèle que Ni_5Ge_3 et NiGe se forment séquentiellement sur le substrat orienté (111), contrairement aux substrats $\alpha\text{-Ge}$ et Ge(001), pour lesquels une croissance simultanée de ces deux phases est observée. De plus, les températures de formation varient d'un substrat à l'autre, étant minimales pour $\alpha\text{-Ge}$ et maximales pour Ge(111). Finalement, les figures de pôle montrent une texture aléatoire pour la phase NiGe sur substrat $\alpha\text{-Ge}$, tandis que plusieurs textures épitaxiales et axiotaxiales sont observées sur Ge(001) et Ge(111).

Abstract

In microelectronics, because of the availability of high dielectric constant material for gate oxide, CMOS devices can now be built on pure Ge substrates in order to take advantage of the higher carrier mobility of this semiconductor over Si. While literature is readily available on contacts to Si devices, contacts to pure Ge are much less documented. We performed a systematic study of the reaction of metals with Ge substrates to identify appropriate contact materials. This study could also be used as limit case of Si-Ge, a substrate already in use in current CMOS and bipolar technology. The thermally-induced reaction of 20 transition metals (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu) with Ge substrates was carried out in order to identify appropriate contact materials in Ge-based microelectronic circuits. Thin metal films, nominally 30-nm-thick, were sputter deposited on both amorphous Ge and crystalline Ge(001). Metal-Ge reactions were monitored *in situ* during ramp anneals at $3\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ in a He-purified atmosphere using time-resolved X-ray diffraction, diffuse light scattering, and resistance measurements. These analyses allowed the determination of the phase formation sequence for each metal-Ge system and the identification of the most promising candidates – in terms of sheet resistance and surface roughness – for their use as first level interconnects in microelectronic circuits. A first group of metals (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) reacted with Ge only at temperatures well above 450 °C and were

prone to oxidation. Another set (Cr, Mo, Mn, Re, Rh, Ru, Ir) did not form low resistivity phases ($< 130 \mu\Omega\text{-cm}$) whereas no reaction was observed in the case of W even after annealing at up to 925°C . Finally, we found that Fe, Co, Ni, Pd, Pt, and Cu were the most interesting candidates for microelectronics applications as they reacted at relatively low temperatures ($150\text{-}360^\circ\text{C}$) to form low resistivity phases ($22\text{-}129 \mu\Omega\text{-cm}$). Among those, two mono-germanides, NiGe and PdGe, exhibited the lowest resistivity values ($22\text{-}30 \mu\Omega\text{-cm}$) and were stable over the widest temperature window during ramp anneals. Finally, we note that Cu, Ni, and Pd were the most effective in lowering the crystallization temperature of amorphous Ge, by up to 290°C .

The solid-state reaction of the better candidate for microelectronic contact, Ni, was further investigated. Our results reveal that Ni_5Ge_3 and NiGe, appear consecutively on Ge(111), while they grow simultaneously on $\alpha\text{-Ge}$ and Ge(001). Furthermore, phase formation temperatures depend strongly on the nature of the substrate being the lowest on $\alpha\text{-Ge}$ and the highest on Ge(111). X-ray pole figure measurements of the NiGe phase obtained from the reaction with an amorphous substrate indicate a completely random texture while several epitaxial and axiotaxial texture components are observed on both Ge(001) and Ge(111).

Table des matières

REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ	V
ABSTRACT	VII
TABLE DES MATIÈRES	IX
LISTE DES TABLEAUX.....	XIII
LISTE DES FIGURES	XIV
LISTE DES ANNEXES	XXVI
CHAPITRE 1: INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 2: REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	8
2.1 LES SILICIURES UTILISES EN MICROELECTRONIQUE.....	8
2.2 PROPRIETES THERMODYNAMIQUES ET CRISTALLOGRAPHIQUES	12
2.3 REACTION SOUS FORME DE COUCHE MINCE	13
2.3.1 GERMANIURE DE TITANE	16

	X
2.3.2 GERMANIURE DE HAFNIUM.....	16
2.3.3 GERMANIURE DE TANTALE.....	16
2.3.4 GERMANIURE DE CHROME	16
2.3.5 GERMANIURE DE MANGANÈSE	17
2.3.6 GERMANIURE DE COBALT.....	17
2.3.7 GERMANIURE DE RHODIUM	17
2.3.8 GERMANIURE DE NICKEL	17
2.3.9 GERMANIURE DE PALLADIUM.....	18
2.3.10 GERMA.....	18
2.3.11 GERMAN	18
CHAPITRE 3: MÉTHODE EXPÉRIMENTALE.....	19
3.1 MATRICE EXPÉRIMENTALE	19
3.2 MÉTHODES DE CARACTÉRISATION	21
3.2.1 DIFFRACTION DES RAYONS-X	23
3.2.2 DIFFUSION ÉLASTIQUE DE LUMIÈRE	28
3.2.3 MESURE DE RÉSISTANCE DE FEUILLE QUATRE POINTES	31
CHAPITRE 4: ARTICLE 1 - « THIN FILM REACTION OF TRANSITION METALS WITH GERMANIUM ».....	35
4.1 INTRODUCTION.....	38
4.2 EXPERIMENTAL PROCEDURE	41
4.3 RESULTS.....	44

4.3.1	SENSITIVITY TO OXIDATION	47
4.3.2	PHASE FORMATION SEQUENCE	49
4.3.3	SHEET RESISTANCE	54
4.3.4	GERMANIUM CRYSTALLIZATION	59
4.3.5	ANISOTROPIC THERMAL EXPANSION	60
4.4	DISCUSSION.....	61
4.4.1	PHASE FORMATION SEQUENCE	61
4.4.2	BEST CANDIDATES FOR GE-BASED MICROELECTRONIC CIRCUITS.....	64
4.4.3	CRYSTALLIZATION OF α -Ge	66
4.5	CONCLUSION	67

CHAPITRE 5: ARTICLE 2 - «REACTION OF THIN NI FILMS WITH GE: PHASE FORMATION AND TEXTURE»

70

5.1	INTRODUCTION.....	72
5.2	EXPERIMENTAL PROCEDURE.....	78
5.3	RESULTS.....	80
5.4	DISCUSSION.....	95
5.5	CONCLUSION	98

CHAPITRE 6: DISCUSSION GÉNÉRALE ET RECOMMANDATION

99

6.1	GERMANIURE POUR EFFECTUER DES CONTACTS SUR GERMANIUM	99
6.2	LES GERMANIURES ET LES GERMANO-SILICIURES	104

6.3	AUTRE COMPORTEMENT : CRISTALLISATION DU GERMANIUM AMORPHE ET TEXTURE .	
		105
6.4	EXPERIENCE FUTURE : BARRIERE SCHOTTKY, OXYDATION ET GRAVURE SELECTIVE	
		107
CHAPITRE 7: CONCLUSION.....		109
ANNEXES		112
RÉFÉRENCE		163

Liste des tableaux

Tableau 2-1: Séquences de phase des réactions métal-Ge sous forme de couche mince.....	15
Tableau 3-1: Les épaisseurs et les taux de dépôt des couches minces déposées	20
Tableau 4.1: Sheet resistance of quenched phases on α-Ge obtained during 3 °C s⁻¹ ramp anneals in He.	58
Tableau 4.2: Resistivity of selected metal germanide phases formed on α-Ge.....	59
Tableau 5.1: Texture components in NiGe/Ge(001).....	92
Tableau 5.2: Texture components in NiGe/Ge(111).....	93
Tableau 6-1 : Compatibilité des germaniures et des siliciures de basse résistivité	104

Liste des figures

Figure 1.1: Schéma d'un transistor métal oxyde semi-conducteur à effet de champ (MOSFET).....	4
Figure 1.2: Le procédé salicide ou SAG	6
Figure 3.1 : Les éléments étudiés.....	19
Figure 3.2: Diffraction rayon-x en temps réel.....	25
Figure 3.3: Montage pour l'acquisition de figures de pôles.....	26
Figure 3.4: Diffusion élastique de la lumière.....	29
Figure 3.5: Mesure de résistivité quatre pointes sur couche mince	32
Figure 4.1:(a) Resistance (R) and light scattering (LS) signals and (b-c) XRD intensity contour maps ($\lambda = 0.1797$ nm, log scale intensity) plotted as a function of annealing temperature T_a during a thermal ramp at $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ in purified He for a 30-nm-thick Pt layer	45
Figure 4.2: XRD intensity contour maps ($\lambda = 0.1797$ nm, log scale intensity) plotted as a function of annealing temperature T_a during a thermal ramp at $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ in purified He for a 30-nm-thick Ta film (a) on Si_3N_4 , (b) on $\alpha\text{-Ge}$, and (c) on $\alpha\text{-Ge}$ but covered with a 5 nm Ge cap.	48

- Figure 4.3: Free energy of oxide formation for the transition metals at 298 K.
Metals exhibiting oxidation problems in this study are highlighted. 49
- Figure 4.4: XRD intensity contour maps ($\lambda = 0.1797$ nm, log scale intensity) plotted as a function of annealing temperature T_a during a thermal ramp at $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ in purified He for a 30-nm-thick metal films on Ge: (a) Zr on Ge(001), (b) Pd on α -Ge, (c) Pd on Ge(001), (d) Ir on Ge(001), and (e) W on Ge(001). Films were capped with a 5-nm-thick α -Ge overlayer to prevent oxidation. 51
- Figure 4.5: Phase sequence of the reaction of 30-nm-thick transition metal films capped with a 5-nm-thick α -Ge overlayer deposited on (a) Ge(001) and (b) α -Ge during a $3\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ ramp anneal in purified He. Metal to germanium ratios in each germanide phase are indicated in the color-coded legend. 53
- Figure 4.6: Sheet resistance, plotted as a function of annealing temperature T_a , during a thermal ramp at $3\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ in purified He for 30-nm-thick metal films capped with 5-nm α -Ge. (a) Metals prone to oxidation: Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta; (b) Metals forming high-resistivity germanide phases: Cr, Mo, Mn, Ru, Rh, Ir or exhibiting little reaction: W; (c) Metals reacting at low-temperature: Fe, Co, Ni, Pd, Pt, and Cu. 55
- Figure 4.7: Effect of a 30-nm-thick metal overlayer on the crystallization temperature of a 200-nm-thick α -Ge layer on a $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ substrate during a thermal ramp at $3\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ in purified He. 59

Figure 5.1: The binary phase diagram for the Ni-Ge system..... 74

Figure 5.2: Resistance (R), light scattering (LS) signals, and XRD intensity contour maps ($\lambda = 0.1797$ nm, log scale intensity) plotted as a function of annealing temperature T_a during a thermal ramp at $3\text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$ in purified He for a 30-nm-thick Ni layer deposited on α -Ge. LS $0.5\text{ }\mu\text{m}$ and LS $5\text{ }\mu\text{m}$ correspond to the light scattering intensity signals measured at angles selected to probe surface roughness variations for in-plane correlation lengths of 0.5 and $5\text{ }\mu\text{m}$, respectively. 81

Figure 5.3: XRD scans, plotted on a logarithmic intensity scale, at various stages of the reaction of a 30-nm-thick Ni film deposited on α -Ge during a $3\text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$ thermal ramp. Scans are extracted from the *in situ* data in Fig. 2b at annealing temperatures T_a indicated by the dashed lines. 82

Figure 5.4: Derivative of the sheet resistance, measured in situ, plotted as a function of annealing temperature T_a during a thermal ramp at $3\text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$ in purified He for a 30-nm-thick Ni layer deposited on α -Ge. 83

Figure 5.5: Light scattering (LS) signals and XRD intensity contour maps ($\lambda = 0.1797$ nm, log scale intensity) plotted as a function of annealing temperature T_a during a thermal ramp at $3\text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$ in purified He for a 30-nm-thick Ni layer deposited on Ge(001). LS $0.5\text{ }\mu\text{m}$ and LS $5\text{ }\mu\text{m}$ correspond to the light scattering intensity signals measured at angles selected to probe

surface roughness variations for in-plane correlation lengths of 0.5 and 5 μm , respectively.	86
Figure 5.6: Light scattering (LS) signals and XRD intensity contour maps ($\lambda = 0.1797 \text{ nm}$, log scale intensity) plotted as a function of annealing temperature T_a during a thermal ramp at $3 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$ in purified He for a 30-nm- thick Ni layer deposited on Ge(111). LS 0.5 μm and LS 5 μm correspond to the light scattering intensity signals measured at angles selected to probe surface roughness variations for in-plane correlation lengths of 0.5 and 5 μm , respectively.	87
Figure 5.7: Stereographic projection indicating the angular positions of the main low-index poles of (a) 001-oriented and (b) 111-oriented cubic crystals.	89
Figure 5.8: 211 ($d = 0.212 \text{ nm}$) and 021 ($d = 0.205 \text{ nm}$) pole figures, from a polycrystalline NiGe film obtained from the reaction of a 30-nm-thick Ni film with Ge after annealing at $T_a = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ for 90 s in purified He: (a) α -Ge, (b) Ge(001), (c) Ge(111). Symbols for the texture components are defined in Tables I and II.....	94
Figure 6.1: La réaction de 30 nm de Ni sur substrat de Si (100), He purifié, rampe de 3°C/s	104
Figure 8.1-1: Diagramme de phase du système Ti-Ge.....	113
Figure 8.1-2: Ti sur Ge(001), couche d'encapsulation de 5nm de germanium amorphe	113

Figure 8.1-3: 30nm Ti sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5nm de germanium amorphe	114
Figure 8.1-4: 30nm Ti sur Si ₃ N ₄	114
Figure 8.2-1: Diagramme de phase du système Zr-Ge	115
Figure 8.2-2: 30nm Zr sur Ge(001), couche d'encapsulation de 5nm de germanium amorphe	115
Figure 8.2-3: 30 nm Zr sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5nm de germanium amorphe	116
Figure 8.2-4: 30 nm Zr sur Si ₃ N ₄	116
Figure 8.3-1: Diagramme de phase du système Hf-Ge	117
Figure 8.3-2: Reaction de 30nm Hf avec substrat de Ge (001) avec une couche d'encapsulation de 5 nm de Ge	118
Figure 8.3-3: 30nm Hf sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe	119
Figure 8.3-4: 30 nm Hf sur Si ₃ N ₄	119
Figure 8.4-1: Diagramme de phase du système V-Ge	120
Figure 8.4-2: 30 nm V sur Ge (001), couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe	120
Figure 8.4-3: 30nm V sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe	121
Figure 8.4-4: 30 nm V sur Si ₃ N ₄	121
Figure 8.5-1: Diagramme de phase du système Nb-Ge	122

Figure 8.5-2: 30 nm Nb sur Ge (001) , couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe.....	122
Figure 8.5-3: 30 nm Nb sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe	123
Figure 8.5-4: 30 nm Nb sur Si ₃ N ₄	123
Figure 8.6-2: 30 nm Ta sur Ge (001), couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe.....	124
Figure 8.6-3: Réaction de 30nm de Ta sur germanium amorphe encapsulé par 5 nm Ge	125
Figure 8.6-4: 30 nm Ta sur Si ₃ N ₄	125
Figure 8.7-1: Diagramme de phase du système Cr-Ge	126
Figure 8.7-2: 30 nm Cr sur Ge (001) , couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe.....	126
Figure 8.7-3: 30nm Cr sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe	127
Figure 8.7-4: 30 nm Cr sur Si ₃ N ₄	127
Figure 8.8-1: Diagramme de phase du système Mo-Ge.....	128
Figure 8.8-2:30nm Mo sur Ge(001), couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe	128
Figure 8.8-3: 30 nm Mo sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe	129
Figure 8.8-4: 30 nm Mo sur Si ₃ N ₄	129

Figure 8-9-1: Diagramme de phase du système W-Ge	130
Figure 8.9-2: 30 nm W sur Ge(001), couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe.....	130
Figure 8.9-3: 30 nm W sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe	131
Figure 8.9-4: 30 nm W sur Si ₃ N ₄	131
Figure 8.10-1: Diagramme de phase du système Mn-Ge.....	132
Figure 8.10-2a: 30 nm Mn sur Ge(001), couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe (angle 35 à 49).....	133
Figure 8.10-2b: 30 nm Mn sur Ge(001), couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe (angle 47 à 61).....	133
Figure 8.10-3: 30 nm Mn sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe	134
Figure 8.10-4: 30 nm Mn sur Si ₃ N ₄	134
Figure 8.11-1: Diagramme de phase du système Re-Ge.....	135
Figure 8.11-2: 30nm Re sur Ge(001), couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe.....	135
Figure 8.11-3: 30nm Re sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe	136
Figure 8.11-4: 30 nm Re sur Si ₃ N ₄	136
Figure 8.12-1: Diagramme de phase du système Fe-Ge	137

Figure 8.12-2: 30 nm Fe sur Ge(001), couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe.....	137
Figure 8.12-3: 30 nm Fe sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe	138
Figure 8.12-4: 30 nm Fe sur Si ₃ N ₄	138
Figure 8.13-1 : Diagramme de phase du système Ru-Ge.....	139
Figure 8.13-2: 30 nm Ru sur Ge(001), couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe.....	139
Figure 8.13-3: 30 nm Ru sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe	140
Figure 8.13-4: 30nm de Ru sur Si ₃ N ₄	140
Figure 8.14-1: Diagramme de phase du système Co-Ge.....	141
Figure 8.14-2: 30 nm Co sur Ge(001), couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe.....	141
Figure 8.14-3: 30 nm Co sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe	142
Figure 8.14-4: 30 nm Co sur Si ₃ N ₄	142
Figure 8.15-1: Diagramme de phase du système RhGe.....	143
Figure 8.15-2: 30 nm Rh sur Ge(001), couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe.....	143
Figure 8.15-3: 30 nm Rh sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe	144

Figure 8.16-2: 30 nm Ir sur Ge(001), couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe.....	145
Figure 8.16-3: 30 nm Ir sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe	146
Figure 8.16-4: 30 nm Ir sur Si ₃ N ₄	146
Figure 8.17-1: Diagramme de phase du système Ni-Ge	147
Figure 8.17-2: 30 nm Ni sur germanium (100), couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe.....	147
Figure 8.17-3: 30nm Ni sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5 nm germanium amorphe.....	148
Figure 8.17-4: 30nm Ni sur Si ₃ N ₄	148
Figure 8.18-1: Diagramme de phase du système Pd-Ge	149
Figure 8.18-2: 30 nm Pd sur Ge(001), couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe.....	149
Figure 8.18-3: 30 nm Pd sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe	150
Figure 8.18-4: 30 nm Pd sur Si ₃ N ₄	150
Figure 8.19-1: Diagramme de phase du système Ni-Ge	151
Figure 8.19-2: 30 nm Pt sur Ge(001), couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe.....	151
Figure 8.19-3: 30 nm Pt sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe	152

Figure 8.19-4: 30 nm Pt sur Si_3N_4	152
Figure 8.20-1: Diagramme de phase du système Cu-Ge.....	153
Figure 8.20-2: 30 nm Cu sur Ge(001), couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe.....	153
Figure 8.20-3: 30 nm Cu sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe.....	154
Figure 8.20-4: 30 nm Cu sur Si_3N_4	154
Figure 9-1: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe.....	156
Figure 9-2: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm de Cu.....	156
Figure 9-3: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm de Pd.....	156
Figure 9-4: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm de Ni.....	157
Figure 9-5: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm de Mn.....	157
Figure 9-6: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm de Co.....	157
Figure 9-7: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm de Fe.....	158
Figure 9-8: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm de Pt.....	158

Figure 9-9: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm de Rh.....	158
Figure 9-10: Cristallisation de 200 nm de germanium amorphe encapsulé de 30 nm de Hf.....	159
Figure 9-11: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm de Cr	159
Figure 9-12: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm de Ti.....	159
Figure 9-13: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm de Ir.....	160
Figure 9-14: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm de V	160
Figure 9-15: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm de Ru.....	160
Figure 9-16: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm de Zr	161
Figure 9-17: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm de Nb	161
Figure 9-18: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm de Mo.....	161
Figure 9-19: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm de W	162

Figure 9-20: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm

de Ta 162

Figure 9-21: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm

de Re..... 162

Liste des annexes

ANNEXE I: IDENTIFICATION DES PHASES	112
8.1 Ti-Ge.....	113
8.2 Zr-Ge	115
8.3 Hf-Ge	117
8.4 V-Ge.....	120
8.5 Nb-Ge	122
8.6 Ta-Ge	124
8.7 Cr-Ge	126
8.8 Mo-Ge	128
8.9 W-Ge.....	130
8.10 Mn-Ge	132
8.11 Re-Ge	135
8.12 Fe-Ge.....	137
8.13 Ru-Ge	139
8.14 Co-Ge	141
8.15 Rh-Ge	143
8.16 Ir-Ge.....	145
8.17 Ni-Ge	147
8.18 Pd-Ge.....	149

8.19	PT-Ge	151
8.20	CU-Ge	153
ANNEXE 2: CRISTALLISATION DU GERMANIUM AMORPHE		155

Chapitre 1: Introduction

L'industrie de la microélectronique est basée sur une évolution constante de sa technologie. Ainsi les différents ressortissants de cette industrie se fixent des objectifs très précis à atteindre, objectifs qui sont regroupés et rendus publics sous la forme d'un rapport annuel intitulé « International Technology Roadmap for Semiconductors ». Dans les versions 2003 et 2004 de ce document¹, on mentionne le besoin de se tourner éventuellement vers d'autres approches que la réduction de la taille des transistors pour améliorer leur performance. Parmi les solutions proposées, les plus immédiates incluent l'emploi de substrats ayant des mobilités supérieures à celle du Si. C'est dans cette optique que s'inscrit ce projet.

Jusqu'à très récemment, le choix du silicium comme substrat pour la réalisation de circuits intégrés était motivé principalement par l'extrême qualité de son oxyde natif², le SiO₂, qui est utilisé comme isolant entre la grille et le canal dans un transistor MOSFET (« metal oxide semi-conducteur field effect transistor »). Toutefois, avec la réduction de la taille des dispositifs, et donc la diminution de l'épaisseur de cet oxyde à quelques monocouches, on anticipe de très forts courants de fuite par effet tunnel à travers l'oxyde

de grille. De tels courants de fuite augmentent la consommation de puissance, ce qui implique un problème de refroidissement. De plus, ils engendrent une moins grande distinction entre l'état ouvert et fermé des transistors, ce qui se traduit en une augmentation de la probabilité d'erreur.

Il faut donc remplacer le SiO_2 par un matériau de plus forte permittivité diélectrique, permettant ainsi un oxyde de grille plus épais³. Le silicium perdant ici l'un de ses principaux avantages, il convient alors d'envisager l'utilisation de d'autres semi-conducteurs ayant une meilleure mobilité tel le germanium ou le SiGe sous contraintes. La mobilité des électrons dans le germanium est deux fois supérieure à celle dans le silicium et la mobilité des trous est quatre fois plus importante.

Bien que la conception de ce type de dispositifs ait déjà commencé et que des prototypes de transistors de germanium aient été fabriqués⁴, il existe plusieurs problèmes avec l'utilisation du germanium comme substrat. Tout d'abord, la qualité des diélectriques déposés sur la grille des transistors de silicium n'est pas encore parfaite et beaucoup de travail est nécessaire pour obtenir un procédé viable⁵. Deuxièmement, la bande interdite du germanium est moins large que celle du silicium ce qui limite sa plage d'utilisation en température puisque l'apparition d'une population de porteurs de charge intrinsèques significative s'effectue à plus basse température que pour le silicium⁶. On perd alors le contrôle de l'ouverture du canal. Troisièmement, comme le point de fusion du germanium est plus faible que celui du silicium (938°C vs. 1420°C), les procédés

devront avoir lieu à de plus basses températures, les atomes de germanium étant plus mobiles que ceux du silicium à une température donnée. On s'attend donc à ce que des phénomènes de dégradation morphologique tel l'agglomération se produisent à plus basse température. Quatrièmement, la chimie relative à l'oxyde de germanium est très différente de celle de l'oxyde de silicium; il est soluble dans l'eau⁷. Il faudra donc adapter les différentes techniques de gravure. Finalement, les réactions des matériaux pour la formation de germaniures ont été relativement peu étudiées.

C'est vers cette dernière préoccupation que ce projet est principalement orienté, plus précisément sur l'optimisation des contacts métalliques sur les drains et les sources des transistors réalisés sur substrat de germanium. Pour augmenter la rapidité des circuits, il est possible de créer une zone métallique de faible résistivité en surface du drain et de la source des transistors (voir figure 1-1). Sur le silicium, ces contacts sont réalisés à l'aide de siliciures. Leur avantage réside dans leur faible résistivité spécifique, leur faible résistivité de contact sur les différent types de substrat (p et n), la facilité d'implantation des procédés et leur compatibilité avec la technologie du silicium⁸. La résistivité doit être faible pour une question de rapidité; comme le délai d'un circuit est proportionnel à RC^9 (résistance*capacitance). La résistivité de contact dépend de l'alignement des bandes entre le silicium et le siliciure. Typiquement, les siliciures utilisés en microélectronique alignent leur niveau de Fermi vers le milieu de la bande interdite du Si intrinsèque¹⁰. Ainsi en effectuant les dopages appropriés du silicium, on peut aligner le niveau de Fermi du siliciure à la fois avec la bande de conduction ou de valence du

silicium¹¹. On peut ainsi effectuer des contacts de faibles résistivités à la fois dans les zones fortement dopées p et n, ce qui est requis pour la technologie CMOS.

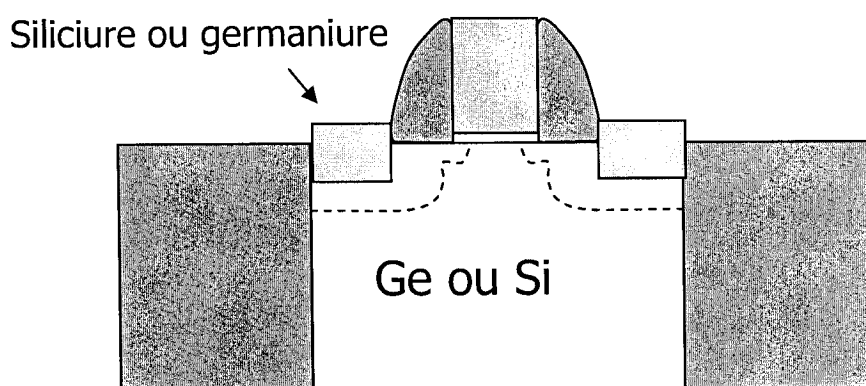


Figure 1-1: Schéma d'un transistor métal oxyde semi-conducteur à effet de champ (MOSFET)

Les siliciures actuellement utilisés sont implémentés sur les circuits intégrés grâce à un procédé appelé «salicide»^{8;12;13} («Self Aligned siLICIDE»). Pour les germaniures, on pourrait proposer le nom «SAG» («Self Aligned Germanide»). À l'aide de ce type de procédé, l'implémentation des contacts est relativement peu coûteuse, car aucun masque n'est nécessaire. Il suffit de déposer le métal sur toute la surface d'une gaufre (voir figure 1-2a) où l'on crée des dispositifs, puis, en appliquant un traitement thermique spécifique, le métal réagit avec le silicium ou le germanium exposé et forme la phase de faible résistivité voulue, alors qu'il ne réagit pas avec les diélectriques (voir figure 1-2b). Toutefois la réaction d'une couche mince de métal avec un substrat de Si ou Ge peut

engendrer la formation de plusieurs phases. Typiquement les siliciures ou germaniures se formeront de manière séquentielle contrairement à ce qui est observé dans un couple de diffusion où toutes les phases coexistent ¹⁰. Par exemple, le recuit de 10 nm de cobalt avec un substrat de Si de 25°C à 750°C provoque séquentiellement la formation d'une couche de Co_2Si qui se transforme en CoSi , puis en CoSi_2 ¹⁴. La difficulté de ce type de procédé réside dans la détermination des conditions de recuit qui permettent la formation de la phase ayant les propriétés voulues dans des structures de tailles diverses et de dopages différents. De plus, le traitement thermique ne doit pas dégrader le reste de la structure déjà en place et le matériau créé doit être assez stable pour résister aux traitements thermiques subséquents. Il est possible de former un siliciure ou un germaniure dans la grille au cours du même procédé. Toutefois, dans le but d'améliorer le temps de commutation des transistors, les prochaines générations requièrent l'utilisation de siliciure épais (FUSI, « fully silicided gate ») ou de métal ¹⁵ qui doivent utiliser d'autres étapes que celles du procédé « salicide » ou « SAG ».

Dans une dernière étape, le métal n'étant pas exposé à une surface de silicium, et n'ayant donc pas réagi, est enlevé par une gravure sélective n'attaquant pas le siliciure (voir figure 1-2c).

C'est en gardant ce procédé en mémoire que l'on compte atteindre l'objectif principal de cette recherche, qui consiste à trouver le meilleur germaniure pour effectuer des contacts sur des substrats de germanium.

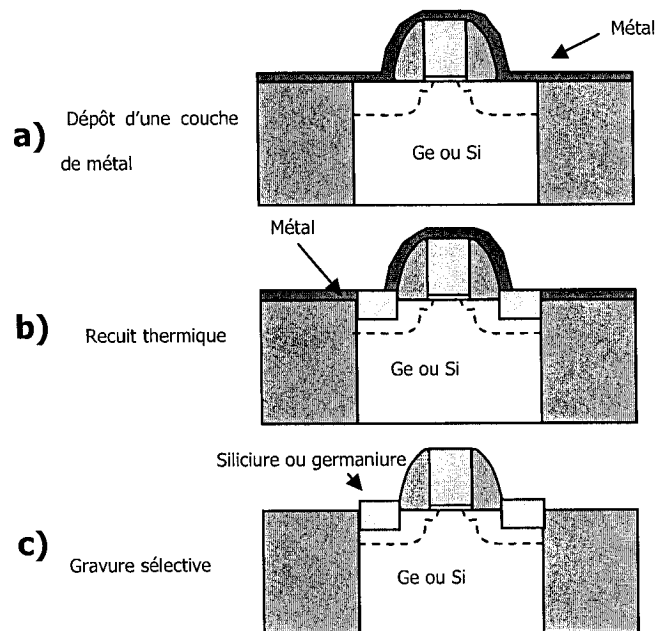


Figure 1-2: Le procédé salicide ou SAG

Pour ce faire, nous allons étudier la réaction entre des couches minces de 20 métaux différents et des substrats de germanium monocristallin (Ge(001)) et amorphe (α -Ge). Nous nous concentrerons à identifier la séquence des phases se formant conjointement avec l'évolution de la résistance et de la rugosité des films en fonction de la température. Vu l'étendu de la matrice expérimentale utilisée, les résultats obtenus peuvent être utiles à plusieurs types d'applications impliquant la réaction de métaux de transition et de germanium. Par exemple, plusieurs procédés actuels pour la fabrication de transistors sur couche mince (thin film transistor, TFT) reposent sur la capacité de certains éléments

d'engendrer une cristallisation du silicium amorphe à basse température. Dans le cadre de cette étude, nous avons également déterminé la température à laquelle un substrat de α -Ge cristallise en fonction du métal déposé en surface.

Chapitre 2: Revue de la littérature

Dans le cadre de cette recherche, les germaniures sont étudiés dans le but de former des contacts sur des dispositifs de dimension nanométrique. Une quantité énorme de travail a été réalisée sur les siliciures pour développer les procédés de fabrication actuels. Une brève revue de ces siliciures sera tout d'abord présentée et permettra d'établir les critères identifiant un germaniure adéquat pour la fabrication de contacts. Par la suite, une brève revue de la littérature sur les propriétés thermodynamiques et cristallographiques des germaniures sera présentée. Finalement, une description plus détaillée des réactions des métaux sous forme de couches minces avec substrat de germanium sera faite. Dans ce type de structure, il est fréquent que les réactions observées ne soient pas seulement contrôlées par des processus thermodynamiques mais impliquent des considérations cinétiques telle la diffusion ou la germination.

2.1 Les siliciures utilisés en microélectronique

Afin de nous aider à établir les caractéristiques d'un germaniure adéquat pour effectuer des contacts en microélectronique, il convient d'examiner les solutions qui ont été employées sur le silicium, puisqu'il s'agit de matériaux ayant fait l'objet de vastes études. En ordre d'apparition dans la technologie CMOS, les siliciures qui sont les plus

employés sont le TiSi_2 (sous la forme C54), le CoSi_2 et le NiSi ¹⁶ qui est actuellement introduit sur les puces les plus récentes.

Bien que ces siliciures diffèrent quant à leur réaction de formation, leur structure cristalline et leur stoechiométrie, ils ont tous au moins deux points en commun : ils présentent une faible résistivité et la couche de métal déposée pour effectuer leur réaction peut être gravée sélectivement du siliciure de manière compatible avec le procédé « salicide ». Il s'agit bien entendu de caractéristiques que l'on recherche chez un germaniure pour effectuer des contacts. Cependant, il existe des problèmes relatifs à l'implémentation de chacun de ces siliciures, que l'on veut éviter lors de celle des germaniures. Il convient donc de porter notre regard sur chacun de ces siliciures pour anticiper les problèmes possibles avec les germaniures.

Le TiSi_2 est un siliciure polymorphique pouvant prendre une forme C49 de forte résistivité ou C54 de faible résistivité. Les notations C49 et C54 font référence à la structure cristalline (« struktur bericht ») et dans ce cas-ci représentent deux structures orthorhombiques différentes¹⁷. Lorsqu'un film mince de Ti réagit avec un substrat de Si la phase TiSi_2 C49 se forme avant la phase TiSi_2 C54. La transition de phase $\text{TiSi}_2(\text{C49} \rightarrow \text{C54})$ est limitée par la germination des grains de C54⁸. Dans des structures relativement larges ($>0,25\mu\text{m}$), ce facteur n'est pas limitant. Toutefois dans des structures de taille très faible, on observe une augmentation de la température à laquelle se forme le TiSi_2 C54. Il est possible d'augmenter la température du recuit de formation

du siliciure, mais à un certain point, les températures en jeu déstabilisent la structure. Sur un substrat de silicium, ces températures de dégradation sont plus élevées que sur le germanium puisque le point de fusion du Si est de 1414°C contre 938°C pour le Ge.

L'implantation ionique de métaux de transition dans le Si avant le dépôt de Ti, le dépôt d'une mince couche de métal entre le silicium et le Ti ainsi que le co-dépôt de Ti avec un métal de transition permettent de réduire d'environ 100°C la température de formation de la phase TiSi_2 C-54 et améliore donc la probabilité de former cette phase dans des lignes minces en augmentant la densité des sites de germination¹⁸. Ces solutions ont permis de conserver TiSi_2 jusqu'aux générations de longueur critique de 0,25 μm et 0,20 μm . On recherche donc des phases dont la formation n'est pas sérieusement limitée par la germination.

La germination du CoSi_2 ne limite pas la formation autant que celle de TiSi_2 C-54, comme cette phase est présente sous une seule forme cristalline. Ceci permet d'utiliser le CoSi_2 pour effectuer des contacts de dimension inférieure à 0,2 μm . Toutefois, dans des dispositifs ayant des dimensions critiques inférieures à 100 nm, on voit surgir plusieurs problèmes¹⁹. Tout d'abord, une augmentation de la résistance dans les lignes très minces est observée. Cette augmentation a été attribuée à la présence de vides dans les siliciures formés dans des lignes minces. On explique principalement l'apparition de ces défauts par le fait que l'espèce diffusive lors de la formation de la phase intermédiaire CoSi est le Si plutôt que le Co. D'autres facteurs tel la présence d'impuretés, des contraintes

locales ou encore une agglomération non uniforme dans des petites dimensions pourraient aussi amplifier le phénomène. De plus, il existe une tendance qui est de diminuer la profondeur des jonctions au niveau de la source et de la grille du transistor et à utiliser des substrats de type SOI (« silicon on insulator »). Dans cette optique, il est important de former un siliciure qui consomme peu de Si pour une même résistance de feuille et qui est relativement uniforme en épaisseur. Ce n'est toutefois pas ce qui est observé pour CoSi_2 . Par exemple, pour former une couche de $15 \Omega/\square$, on a besoin de 10 nm de CoSi_2 , ce qui consomme 10,4 nm de Si. En comparaison, pour former une couche de même résistance de feuille on a besoin de 7 nm de NiSi requérant 7,7 nm de Si ^{20;21}. Toutefois les résistivités utilisées pour effectuer ces comparaisons sont celle des matériaux de volume pur. Dans des structures, comme celle des transistors, la présence de dopant, de défauts ou d'interface sont autant de sources de diffusion qui augmentent la résistance des couches. L'épaisseur requise est donc environ deux fois plus grande que les valeurs exprimées plus haut. De plus, bien que la rugosité du film puisse être contrôlée en optimisant les procédures de nettoyage ou en utilisant des alliages, elle ne peut être enrayée. Cette rugosité est inhérente à la germination de la phase CoSi_2 à partir de CoSi. Des variations d'épaisseur de l'ordre 20-30% sont alors observées. Finalement, les siliciures de cobalt comportent des problèmes d'oxydation et il devient nécessaire d'utiliser une couche d'encapsulation lors du procédé salicide.

Pour résoudre ces problèmes, on a fait appel au NiSi. Cette phase se forme à basse température (moins de 400°C), possède la plus basse résistivité de tous les siliciures

connues, présente une faible consommation en Si, c'est le Ni qui diffuse dans le Si et la formation est contrôlée par la diffusion. Toutefois, elle comporte des problèmes de stabilité. En effet, les traitements thermiques nécessaires pour faire les interconnexions métalliques reliant les transistors entraînent des problèmes morphologiques tels l'agglomération ou encore la formation de NiSi_2 ²². Ces caractéristiques font ressortir l'importance de trouver un germaniure stable sur une large plage de température.

En somme, les caractéristiques souhaitables pour effectuer des contacts sur substrat de germanium à l'aide d'un germaniure sont donc une faible résistivité, la gravure sélective du métal par rapport au germaniure, une basse température de formation, une faible consommation de germanium, une faible sensibilité à l'oxydation et une stabilité sur une large plage de température. Au cours de ce mémoire, ces critères seront utilisés pour déterminer les meilleurs germaniures pour effectuer des contacts dans le cadre de la technologie CMOS.

2.2 Propriétés thermodynamiques et cristallographiques

Beaucoup de travaux ont été effectués sur les germaniures avant 1970. Bien que cette littérature soit plus difficilement accessible, il existe un ouvrage important qui regroupe les connaissances jusqu'à ce point : *Germanides* de Grigori V Samsonov et Bondarev²³. Il s'agit d'un livre dans lequel sont compilés les différents germaniures pouvant se former. L'accent est mis sur la cristallographie des phases. Du côté des propriétés

physiques cet ouvrage se concentre surtout sur les températures de fusion et de transition supraconductrice, mais on y retrouve quelques informations sur l'enthalpie de formation et la résistivité pour un nombre restreint de composés.

De plus, la plupart des systèmes germanium-métaux de transition ont un diagramme de phase connu²⁴ (voir l'annexe I). Parmi les systèmes étudiés, seulement les diagrammes de phase pour Ta-Ge et Ir-Ge n'ont pu être trouvés dans la littérature.

Les données cristallographiques connues jusqu'à ce jour sont regroupées dans la banque de données JCPDS de l'ICCD²⁵ et sont également résumés à l'annexe I pour chacun des systèmes de matériaux.

2.3 Réaction sous forme de couche mince

Parmi la multitude d'articles publiés sur les germaniures, ceux qui nous intéressent traitent des métaux de transition sous forme de couches minces réagissant avec un substrat de germanium. Nous décrirons principalement dans cette section la séquence de formation des phases observée dans ces articles et les processus par lesquels se forment ces phases, lorsque spécifié. Toutefois, nous n'avons pas réussi à identifier, malgré nos recherches, de références traitant de la réaction sous forme de couches minces pour plusieurs systèmes : Zr-Ge, Ru-Ge, V-Ge, Mo-Ge, Nb-Ge, Ir-Ge, W-Ge, Fe-Ge et Re-Ge.

Comme on peut facilement le remarquer au tableau 2.1 certaines études obtiennent des séquences de phase différentes. Elles ne sont toutefois pas nécessairement contradictoires. Typiquement les différentes études réalisent des trempes à des intervalles de 25°-100°C, puis les échantillons sont caractérisés grâce à des techniques ex-situ telles que la diffraction rayon-x ou de spectroscopie des ions rétrodiffusés (RBS). Les épaisseurs utilisées (10nm-500 nm), les temps de recuit (recuit thermique rapide à isotherme de 72 heures), les intervalles de température entre deux trempes, les méthodes de dépôt, la préparation des échantillons avant le dépôt ainsi que les méthodes de caractérisation sont toutes des variables qui diffèrent d'une expérience à l'autre. Il est donc fortement probable que certaines phases ne soient pas identifiées dans certaines conditions mais puissent l'être dans d'autres. Toutefois, l'avantage de notre étude sur toutes les études citées ici est l'utilisation de caractérisation *in situ* permettant de voir l'évolution en temps réel des phases formées. On minimise ainsi les chances de ne pas identifier une phase se formant sur une faible plage de température ou coexistant avec d'autres phases comme nous le verrons plus tard dans les chapitres 3 à 8.

Tableau 2-1: Séquences de phase des réactions métal-Ge sous forme de couche mince

Système	Littérature	Séquence de Phase	Résistivité ($\mu\Omega$ cm)
Ti-Ge	26	Ti ₅ Ge ₃ , TiGe, TiGe ₂	
	27	Ti ₆ Ge ₅ , TiGe ₂	TiGe ₂ =20
	28	Ti ₆ Ge ₅ , TiGe ₂	150, 22
Hf-Ge	29	Hf ₅ Ge ₃	
Ta-Ge	26	TaGe ₂	
	30	TaGe ₂	
Cr-Ge	31	Cr ₅ Ge ₃ , CrGe, Cr ₁₁ Ge ₁₉	200,150,430
	32	Cr ₁₁ Ge ₈ , CrGe, Cr ₁₁ Ge ₁₉	Cr ₁₁ Ge ₈ =160
Mn-Ge	29	Mn ₅ Ge ₃	
Co-Ge	29	Co ₂ Ge, CoGe, CoGe ₂	
	33	CoGe, Co ₅ Ge ₇ , CoGe ₂	
	34	Co ₅ Ge ₇ , CoGe ₂	CoGe ₂ =35
	35	Co ₅ Ge ₇ , CoGe ₂	
Rh-Ge	29	RhGe, Rh ₁₇ Ge ₂₂	
Ni-Ge	26	Ni ₂ Ge, NiGe	
	29	Ni ₂ Ge, NiGe	
	36	Ni ₅ Ge ₃ , NiGe	
Pd-Ge	26	Pd ₂ Ge, PdGe	
	37	Pd ₂ Ge, PdGe	
	29	Pd ₂ Ge, PdGe	
	38	Pd ₂ Ge, PdGe	
Pt-Ge	39	Pt ₃ Ge ₂ , PtGe, Pt ₂ Ge ₃ , PtGe ₂	
	26	Pt ₂ Ge, PtGe, Pt ₂ Ge ₃ , PtGe ₂	
	40	Pt ₂ Ge, PtGe, Pt ₂ Ge ₃ , PtGe ₂	
Cu-Ge	41	Cu ₃ Ge	5.5
	42	Cu ₃ Ge(monoclinique), Cu ₃ Ge(hexagonal)	47
Réactions sous forme de couche mince non répertoriées :			
Zr-Ge, V-Ge, Nb-Ge, Mo-Ge, W-Ge, Re-Ge, Fe-Ge, Rh-Ge, Ru-Ge, Ir-Ge			

2.3.1 Germaniure de titane

Différentes séquences de phase ont été observées. Une première étude mentionne la séquence de phase suivante : Ti_5Ge_3 , TiGe suivie de TiGe_2 ,²⁶ (50-120nm). Par contre, des études plus récentes^{27;28;43} montrent une séquence différente, soit Ti_6Ge_5 et TiGe_2 (C54). Il est à noter que l'utilisation d'une atmosphère d'azote produit des couches de plus haute résistivité, notamment à cause de la formation d'une couche de TiN en surface. Une résistivité de 20 $\mu\Omega\text{cm}$ est observée pour la phase TiGe_2 . La formation de TiGe_2 est contrôlée par la germination²⁸. Une résistivité de 150 $\mu\Omega\text{cm}$ pour Ti_6Ge_5 est observée et de 22 $\mu\Omega\text{cm}$ pour TiGe_2 .²⁸.

2.3.2 Germaniure de hafnium

Une étude indique que la première phase à se former est Hf_5Ge_3 (100-150nm)²⁹.

2.3.3 Germaniure de tantale

Deux études ont identifié la phase TaGe_2 lors de la réaction sous forme de couche mince de Ta et de Ge²⁶ (épaisseur de 50-120nm)³⁰.

2.3.4 Germaniure de chrome

La séquence de formation des phases est Cr_5Ge_3 , CrGe suivi de $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ ³¹ (100-500 nm Cr). Les résistivités obtenues à partir d'échantillons co-évaporés sont les suivantes : Cr_5Ge_3 : 200 $\mu\Omega\text{cm}$, $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$: 160 $\mu\Omega\text{cm}$, CrGe : 150 $\mu\Omega\text{cm}$ et $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$: 430 $\mu\Omega\text{cm}$.³¹

Une autre étude identifie plutôt la séquence de phase suivante : $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$, CrGe , $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$

2.3.5 Germaniure de manganèse

On dispose de peu d'information sur ce système. Il a été étudié dans le but de déterminer la première phase à se former, qui serait Mn_5Ge_3 (100-150 nm)²⁹.

2.3.6 Germaniure de cobalt

Pour des films relativement épais de 100 à 150 nm, la séquence de formation des phases observées est Co_2Ge , CoGe et CoGe_2 ²⁹. La séquence de formation des phases est, pour une épaisseur de 30 nm³³, CoGe , Co_5Ge_7 et CoGe_2 . De plus, les deux derniers semblent croître épitaxialement sur un substrat de Ge (111). Une résistivité de 35,3 $\mu\Omega\text{cm}$ est observée pour le CoGe_2 ^{27;34}. Une étude rapporte que la morphologie des germaniures formés varie nettement en fonction de la méthode de dépôt.³⁵

2.3.7 Germaniure de rhodium

Une seule étude fait état de la réaction entre le Rh et le Ge. Il est observé que la première phase à se former est RhGe , suivie de $\text{Rh}_{17}\text{Ge}_{22}$ (100-150 nm)²⁹.

2.3.8 Germaniure de nickel

Deux études rapportent la séquence de phase suivante : Ni_2Ge , NiGe . (50-120nm)²⁶, (100-150nm)²⁹ Il est précisé que Ni_2Ge se forme par un processus contrôlé par la diffusion, le nickel est alors l'espèce mobile. Toutefois, une autre étude propose plutôt la séquence Ni_5Ge_3 suivi de NiGe (100nm)³⁶. La barrière Schottky du nickel sur le germanium est de $0,44 \pm 0,02$ eV⁴⁴. Dans Ni_3Ge , le coefficient de diffusion de Ni est 130 à 390 fois plus grand que celui du Ge à des températures de plus de 600°C⁴⁵.

2.3.9 Germaniure de palladium

Quatre études rapportent la séquence de phase suivante : Pd_2Ge , PdGe ; $(50-120\text{nm})^{26}$, $(100-250\text{nm}, \text{recuit de 3 à 72 heures})^{29;37;38}$ Il est précisé que le Pd_2Ge se forme par un processus contrôlé par la diffusion. Le germanium et le palladium sont tous les deux mobiles à 230°C .

2.3.10 Germaniure de platine

Une première étude rapporte la séquence de phase suivante : Pt_3Ge_2 , PtGe , Pt_2Ge_3 suivi de PtGe_2 (45 nm Pt, recuits de 30 minutes).³⁹. Toutefois une deuxième étude propose cette séquence : Pt_2Ge , PtGe , Pt_2Ge_3 , PtGe_2 $(50-120\text{nm Pt})^{26}$. Il est précisé que le Pt_2Ge se forme par un processus contrôlé par la diffusion. Le platine est alors l'espèce mobile. Cette séquence de phase est confirmée par⁴⁰, qui ont effectué des recuits sur des films minces de 30 nm pendant de longues périodes (1 à 3 h).

2.3.11 Germaniure de cuivre

Il a été trouvé que la résistivité de la phase Cu_3Ge (monoclinique) est de $5,5 \mu\Omega\text{cm}^{41}$. De plus, cette phase est moins réactive avec l' O_2 que Cu_3Si .^{41;46}.

Chapitre 3: Méthode expérimentale

Au cours de ce chapitre, les différents éléments étudiés ainsi que les techniques de caractérisation et d'analyse sont décrits.

3.1 Matrice expérimentale

Au cours de cette maîtrise les réactions de 20 métaux (Figure 3.2) avec trois différents substrats ont été étudiées.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Figure 3.2 : Les éléments étudiés

Une couche de 30 nm (nominal) de chacun des métaux a été déposée sur des substrats de Ge(001), α -Ge, ainsi qu'un substrat de référence Si_3N_4 . Ces dépôts ont été effectués par Roy A. Carruthers au laboratoire de recherche d'IBM T.J Watson, à l'aide d'un système de dépôt par pulvérisation magnétron sous très haut niveau de vide (UHV). Les substrats

de Ge(001) utilisés étant de qualité « epi-ready », aucun dégraissage n'est alors nécessaire, et leur oxyde a été gravé avant le dépôt, pendant 90 secondes dans un bain de 100 :1 de HF. Le niveau de vide atteint avant le dépôt est de 10^{-9} torr. Le dépôt a été réalisé sous une pression d'Ar de 4 mTorr. Le taux de dépôt varie entre 0.04 nm/sec et 0.32 nm/s selon le matériau. Les épaisseurs ont été déterminées grâce à l'analyse par rétrodiffusion Rutherford (RBS) et sont présentées au tableau 3.1.

Tableau 3-1: Les épaisseurs et les taux de dépôt des couches minces déposées

Dépôt	Épaisseur (nm, ± 1 nm)	Taux de dépôt (nm/sec)	Pureté des cibles (%)
Ti	24	0,11	99,99
Zr	17	0,08	99,9
Hf	37	0,19	99,9
V	35	0,08	99,9
Nb	28	0,16	99,9
Ta	31	0,17	99,9
Cr	25	0,12	99,99
Mo	31	0,16	99,99
W	28	0,20	99,99
Mn	13	0,04	99,9
Re	30	0,09	99,99
Fe	25	0,10	99,9
Ru	29	0,10	99,9
Co	31	0,13	99,9
Rh	30	0,12	99,99
Ir	32	0,20	99,99
Ni	29	0,14	99,99
Pd	32	0,23	99,9
Pt	33	0,32	99,99
Cu	20	0,26	99,999
Ge (cap)	5	0,17	99,999

Nous avons étudié la réaction de ces couches minces avec les trois substrats lors de recuits à 3°C/s entre 100 et 900°C. Le substrat de référence Si₃N₄ a permis de constater que quelques métaux subissaient une oxydation lors du recuit (voir section 4). Suite à ces problèmes de contamination, les dépôts ont été refaits avec cette fois une encapsulation de 5 nm de α -Ge immédiatement après le dépôt des différents métaux sans exposition à l'air ambiant. Pour la majorité des composés, la présence d'une couche d'encapsulation de Ge ne modifie pas ou très peu les réactions des métaux avec le germanium, comme il n'y avait pas d'oxydation à la base. Toutefois pour les 6 métaux de transitions étudiés les plus à gauche du tableau périodique (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta), on remarque une différence quant aux réactions prenant place. Ayant réduit la capacité de ces composés à s'oxyder, on dispose d'une matrice étendue de composés qui permet d'identifier les candidats adéquats pour former des contacts sur des transistors de germanium.

3.2 Méthodes de caractérisation

La majeure partie de la caractérisation effectuée pour ce mémoire repose sur l'utilisation d'un montage permettant l'étude *in situ* de couches minces pendant le recuit. Ce montage comprend trois techniques: la diffraction de rayons-x, la diffusion élastique de la lumière et la mesure de résistance quatre pointes. Pour une caractérisation approfondie de la texture, certaines figures de pôles ont été effectuées. Des mesures *ex-situ* de

résistance quatre pointes sur des échantillons obtenus par des recuits suivis d'un refroidissement rapide de toutes les phases observées ont aussi été réalisées.

3.2.1 Diffraction des rayons-x

Les mesures de diffraction des rayons-x ont été réalisées au National Synchrotron Light Source du Brookhaven National Laboratory aux lignes de faisceau X20C et X20A. Deux montages différents ont été utilisés. Le premier fait l'acquisition en temps réel de clichés de diffraction et le deuxième l'acquisition de figures de pôles.

Le premier montage (voir Figure 3-2) requiert un maximum d'intensité pour pouvoir acquérir une courbe le plus rapidement possible de manière à pouvoir suivre l'évolution des distances interplanaires en fonction du temps (ou de la température dans le cas d'une rampe) pendant le recuit. Le faisceau de rayons-x est filtré et focalisé par un monochromateur multicouches, qui permet d'obtenir un faisceau extrêmement intense sur l'échantillon. Le flux se situe entre 8×10^{12} et 3×10^{13} photons/seconde. Par comparaison une anode tournante produit un flux d'environ 10^9 photons/seconde. Toutefois, l'utilisation de ce type de monochromateur diminue la résolution en énergie ($dE/E=0.015$) par rapport à, par exemple, un monochromateur à base de Si(111) ($dE/E=0.0036$). L'énergie utilisée, 6,9 keV ($\lambda=0,179 \pm 0.002$ nm), est calibrée à partir de l'absorption K du fer.

Le signal est acquis grâce à un détecteur linéaire de 1024 pixels. On convertit ces 1024 pixels en angle 2θ . Compte tenu de la distance entre le détecteur et l'échantillon, on obtient un cliché de diffraction de 14° d'angle, qui correspond à un scan 2θ pour un

angle d'incidence (ω) fixe. Ainsi, ce ne sont pas précisément les plans parallèles à la surface qui sont sondés.

Simultanément, on peut effectuer un recuit de l'échantillon. Celui-ci est monté sur un bloc de molybdène posé sur un élément chauffant. Le tout est posé sur un isolant électrique refroidi par un bloc de cuivre connecté à une source d'eau froide (voir figure 3-2). Un thermocouple est inséré dans le bloc de molybdène et permet par le biais d'un système de contrôle de la température, une rétroaction sur la température de l'échantillon. La calibration en température du système est effectuée à l'aide d'eutectiques d'or (363°C), d'aluminium (577°C) et d'argent (835°C) avec le silicium. On évalue l'incertitude sur la température corrigée à $\pm 3^\circ\text{C}$.

Le porte-échantillon est situé dans une chambre à vide dans laquelle on fait circuler des flots d'hélium purifié en le faisant passer à travers une charge de titane chauffée à 800°C. Avant chaque recuit, un vide 5×10^{-6} torr est créé préalablement à la réinjection de l'hélium purifié. Le contenu en O_2 , du gaz qui circule lors des recuits est inférieur à 10^{-3} ppm.

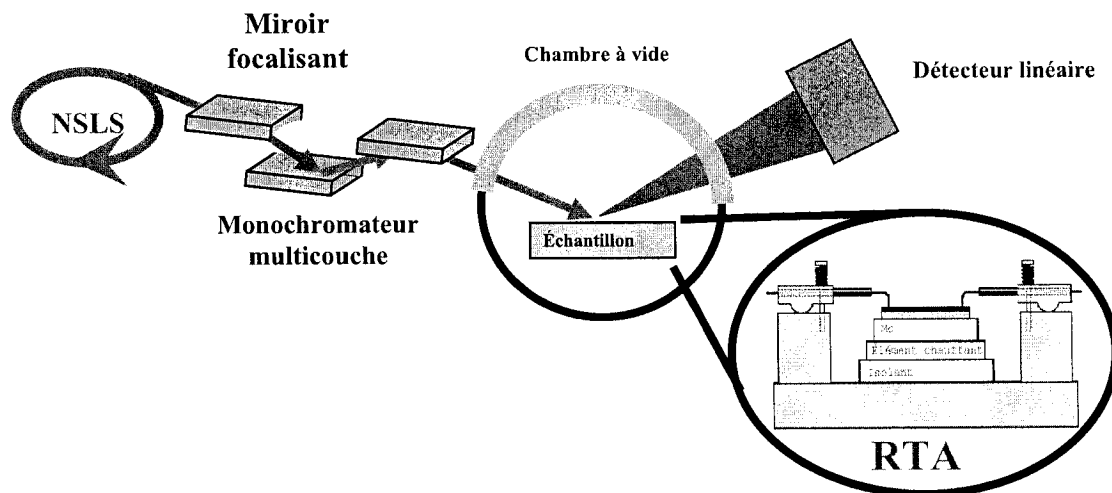


Figure 3-2: Diffraction des rayons-x en temps réel

Un deuxième montage a été utilisé pour effectuer des figures de pôle (voir la figure 3.3) afin de caractériser l'orientation des grains présents. Lorsque l'on effectue une figure de pôle, la condition de diffraction est fixée (θ - 2θ) et l'orientation de l'échantillon change. On effectue des rotations de l'échantillon selon les axes azimutal et longitudinal, tout en conservant l'angle entre le détecteur et la source constant. Ceci permet d'identifier la distribution de l'orientation des grains de l'échantillon en déterminant à quels angles se trouvent les plans identifiés par la condition de diffraction choisie (θ - 2θ).

Ces mesures ont aussi eu lieu au NSLS sur une autre ligne de faisceau et utilisent un montage légèrement différent. Cette fois-ci, le monochromateur est un cristal de silicium

(111). On obtient alors une intensité moins grande (5×10^{11} photons/s), mais une largeur spectrale plus faible ($dE/E=0.0036$). La longueur d'onde utilisée correspond à la raie d'émission K_{α} du cuivre (0,154 nm). Lorsque l'on effectue la mesure, il n'est pas nécessaire, vue la symétrie de la surface du substrat, d'effectuer une figure de pôle complète. Ainsi, pour un substrat (100), seulement 45° sont suffisants et pour un substrat (111), 60° est suffisant. Pour chaque échantillon, un minimum de deux conditions de diffraction sont utilisées (deux figures de pôle), de manière à faciliter l'identification des composantes.

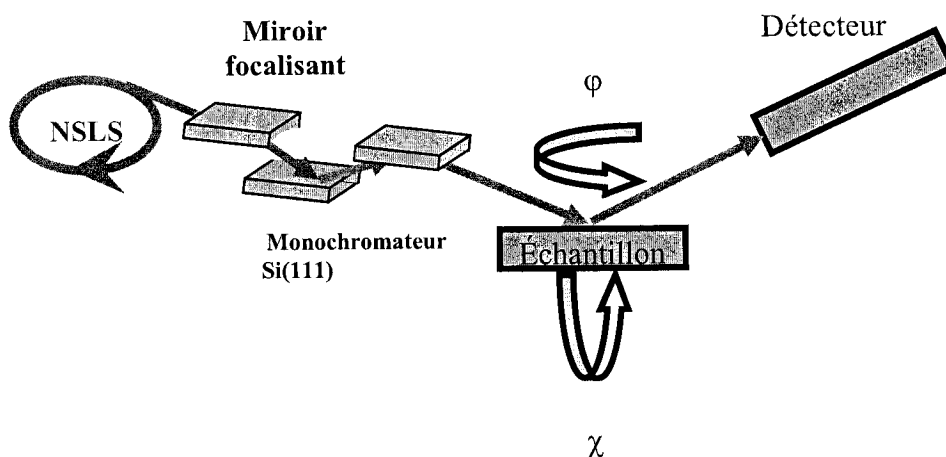


Figure 3-3: Montage pour l'acquisition de figures de pôles

Une fois les figures de pôles réalisées, on effectue l'identification de l'orientation des grains. Pour identifier les principaux éléments de texture présents dans une couche

mince, on utilise le principe selon lequel chaque grain possède plusieurs plans ayant la même distance interplanaire, par exemple pour un cristal orthorhombique :

$$(112), (11\bar{2}), (1\bar{1}2), (\bar{1}12), (\bar{1}\bar{1}2), (1\bar{1}\bar{2}), (\bar{1}1\bar{2}), (\bar{1}\bar{1}\bar{2})$$

Les angles entre chacun de ces plans dans un même grain sont fixes s'il n'y pas de contraintes. Si l'on ne connaît l'orientation que d'un seul plan, on ne peut pas déduire l'orientation du grain étant donné que plusieurs grains distingués par une rotation autour de l'axe perpendiculaire à ce plan peuvent exister. Par contre, si l'on connaît l'orientation de 2 plans d'un même grain, on peut déduire l'emplacement de tous les autres. Ce qui veut dire que si l'on identifie 2 points sur une figure de pôle comme appartenant potentiellement au même grain (ou à des grains équivalents vu la symétrie du substrat), on doit nécessairement retrouver des maxima d'intensité aux angles correspondant aux autres plans de la même famille.

En pratique, on identifie tout d'abord l'angle χ entre le centre de la figure de pôles et les points de forte intensité. Ces angles correspondent aux angles entre les plans sondés et les plans parallèles à la surface. À l'aide des ces angles et des angles entre les différents maximum, on peut arriver à déterminer quels sont les plans parallèles à la surface. On doit retrouver les mêmes plans parallèles à la surface sur les autres figures de pôles.

3.2.2 Diffusion élastique de lumière

La rugosité de surface est caractérisée sur le montage *in situ* grâce à la diffusion d'un faisceau laser He:Ne captée à deux angles différents.

Supposons que la lumière incidente à un angle θ_i est diffusée à un angle θ_r comme à la figure 3-4 . On veut déterminer la longueur de corrélation (L_c) des défauts sondés selon l'axe parallèle à la surface, soit la composante non spéculaire. L'intégrale de diffraction de Kirchhoff⁴⁷ appliquée à une surface ayant une perturbation de rugosité ou d'indice de forme sinusoïdale de période L_c , tel que

$$z = a \sin\left(\frac{2\pi}{L_c} x\right), \quad (3.1)$$

permet de déduire une relation entre les angles d'incidence (θ_i), de sortie (θ_r) , la longueur d'onde et la période, soit au premier ordre:

$$L_c = \frac{\lambda}{\sin(\theta_i) - \sin(\theta_r)}. \quad (3.2)$$

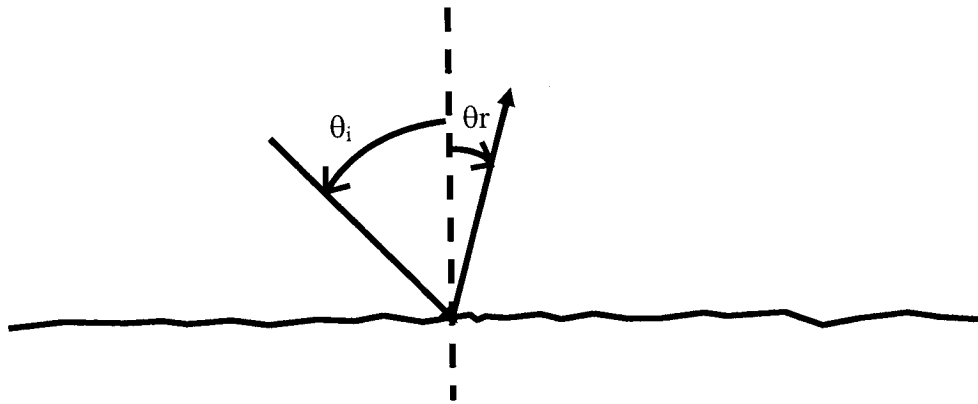


Figure 3-4: Diffusion élastique de la lumière

L_c correspond à la périodicité des défauts sur la surface. En utilisant deux angles différents, on obtient une idée de la rugosité à deux échelles différentes. Pour les angles utilisés sur le montage expérimental, les longueurs de corrélations sont $0,5\mu\text{m}$ et $5\mu\text{m}$. On peut donc durant le recuit observer l'apparition ou la disparition de rugosité de surface ayant cet ordre de grandeur d'espacement.

Toutefois, la lumière n'est pas seulement sensible à la rugosité de la surface. Par exemple, lors de la germination d'une nouvelle phase, il est possible que très peu de rugosité de surface soit engendrée, mais que l'indice de réfraction lui, ne soit pas uniforme. La lumière est alors diffusée différemment par ces zones non uniformes et c'est la diffraction provenant de ces défauts qui cause une augmentation de la lumière diffusée aux angles correspond à la distance entre les germes. L'intensité captée peut

aussi changer si la couche reste uniforme mais que l'indice de réfraction, l'épaisseur ou le coefficient d'absorption changent comme ces paramètres influencent l'intensité diffusée.

3.2.3 Mesure de résistance de feuille quatre pointes

Le principe de cette mesure est d'appliquer un courant à un échantillon et, en mesurant une tension en des endroits précis de déduire la résistivité. Effectuons le calcul pour le cas d'un d'une couche mince. La résistance d'un élément de volume peut être définie comme suit :

$$R = \rho \frac{L}{A}, \quad (3.3)$$

où ρ est la résistivité, L est la longueur du volume et A est la surface perpendiculaire au champ électrique et parallèle aux lignes d'équipotentiels. On peut exprimer cette expression sous forme différentielle :

$$dR = \rho \left(\frac{dx}{A} \right) \quad (3.4)$$

On suppose une géométrie où les pointes appliquant le courant (I_1 et I_4) et lisant la tension (V_2 et V_3) sont colinéaires (voir figure 3.5). Dans le cas du substrat relativement épais, on peut faire l'approximation de A comme la surface d'une demi-sphère ($2\pi x^2$). Pour ce qui est d'un film mince, cette surface est approximée par celle d'un cylindre $2\pi xt$ où t est l'épaisseur de la couche mince.

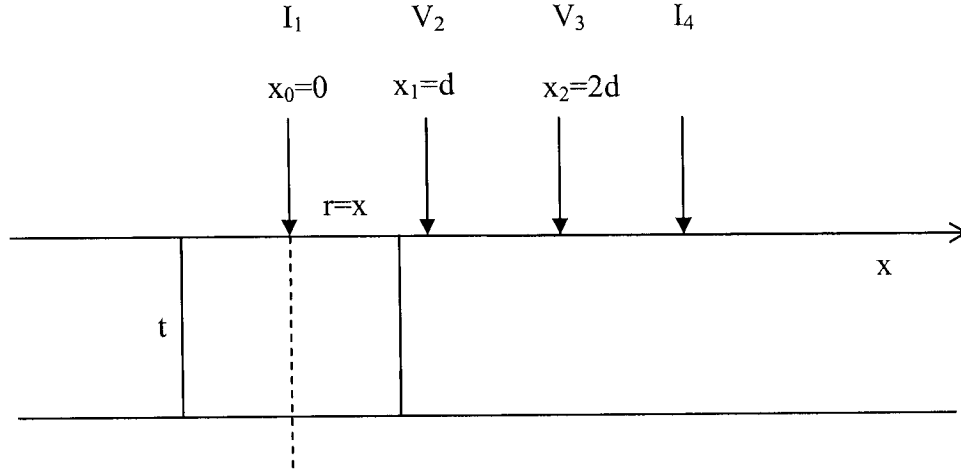


Figure 3-5: Mesure de résistivité quatre pointes sur couche mince

Pour trouver R , on doit intégrer sur la distance entre les 2 électrodes mesurant le potentiel électrique.

Pour une couche mince, on obtient :

$$R = \int_{x_1}^{x_2} \rho \frac{dx}{A} = \int_d^{2d} \rho \frac{dx}{2\pi x t} = \frac{\rho}{2\pi t} \ln\left(\frac{2d}{d}\right) = \frac{\rho}{2\pi t} \ln(2) \quad (3.5)$$

Comme on considère la superposition de la solution provenant des deux pointes

$$R = V/2I, \quad (3.6)$$

donc la résistivité s'exprime

$$\rho = \frac{t\pi}{\ln(2)} \left(\frac{V}{I} \right) \quad (3.7)$$

Pour des considérations de design, on utilise la résistance de feuille qui permet d'obtenir la résistance d'un carré en surface (l'équation 3.3 devient alors , avec $A=tL$, $R_s = \rho / t$).

Le montage *in situ* utilise quatre pointes de Ta pour maintenir en place l'échantillon. Deux de ces pointes injectent un courant et les deux autres permettent de mesurer la tension alors observée. Toutefois, les pointes ne sont pas colinéaires, mais placées dans une forme rectangulaire. Il existe donc un facteur constant entre la mesure effectuée *in situ* et la résistance de feuille. Ce facteur n'est pas connu comme l'espacement et la pression des pointes peuvent varier légèrement lorsque l'on insère un échantillon. Les mesures prises ont donc été normalisées par rapport aux résistances de feuille obtenue à l'aide de pointes colinéaires sur les substrats non-recuits.

Lorsque l'on recuit les échantillons, on peut donc observer la variation de résistance de feuille de l'échantillon en fonction de la température. L'apparition de nouvelles phases, l'augmentation de l'épaisseur de la couche mince ainsi que la dégradation morphologique (agglomération, inversion) produiront des variations importantes de la résistance de feuille.

Toutefois, comme les mesures sont effectuées à haute température, il faut aussi tenir compte du substrat. Dans le cas des substrats de Ge monocristallin qui font plusieurs centaines de μm d'épais, le substrat devient, avec l'augmentation de la température, l'élément le moins résistif comme les porteurs de charge intrinsèques au semi-conducteur sont alors activés et que le substrat est beaucoup plus épais que la couche

mince. Il devient alors impossible de déterminer la résistance de la couche mince. Le substrat de germanium amorphe est constitué d'un substrat de silicium sur lequel une couche de SiO_2 a été crue, suivie du dépôt de 200 nm de germanium amorphe par pulvérisation magnétron. Ce substrat permet d'effectuer des mesures de résistance de feuille à haute température étant donné la faible épaisseur du semi-conducteur en surface.

Chapitre 4: Article 1 - « Thin film reaction of transition metals with germanium »

Dans ce chapitre, le meilleur candidat pour effectuer des contacts sur des substrats de germanium est identifié. Ce chapitre prend la forme d'un article qui a été soumis à Journal of Vacuum Science and Technology A.

Thin film reaction of transition metals with germanium

S. Gaudet

Regroupement québécois sur les matériaux de pointe (RQMP) and Département de génie physique, École Polytechnique de Montréal, P.O. Box 6079, Station Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3A7 Canada

C. Detavernier

Department of Solid State Physics, Ghent University, Ghent, Belgium

A.J. Kellock

IBM Almaden Research Center, 650 Harry Road, San Jose, CA 95120 USA

P. Desjardins

Regroupement québécois sur les matériaux de pointe (RQMP) and Département de génie physique, École Polytechnique de Montréal, P.O. Box 6079, Station Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3A7 Canada

C. Lavoie

IBM T.J. Watson Research Center, Yorktown Heights, NY 10598, USA and
Département de génie physique, École Polytechnique de Montréal, Montréal, Québec, Canada

Abstract

A systematic study of the thermally-induced reaction of 20 transition metals (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu) with Ge substrates was carried out in order to identify appropriate contact materials in Ge-based microelectronic circuits. Thin metal films, nominally 30-nm-thick, were sputter deposited on both amorphous Ge and crystalline Ge(001). Metal-Ge reactions were monitored *in situ* during ramp anneals at $3\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ in a He-purified atmosphere using time-resolved X-ray diffraction, diffuse light scattering, and resistance measurements. These analyses allowed the determination of the phase formation sequence for each metal-Ge system and the identification of the most promising candidates – in terms of

sheet resistance and surface roughness – for their use as first level interconnects in microelectronic circuits. A first group of metals (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) reacted with Ge only at temperatures well above 450 °C and were prone to oxidation. Another set (Cr, Mo, Mn, Re, Rh, Ru, Ir) did not form low resistivity phases ($< 130 \mu\Omega\text{-cm}$) whereas no reaction was observed in the case of W even after annealing at up to 1000 °C. Finally, we found that Fe, Co, Ni, Pd, Pt, and Cu were the most interesting candidates for microelectronics applications as they reacted at relatively low temperatures (150-360 °C) to form low resistivity phases (22-129 $\mu\Omega\text{-cm}$). Among those, two mono-germanides, NiGe and PdGe, exhibited the lowest resistivity values (22-30 $\mu\Omega\text{-cm}$) and were stable over the widest temperature window during ramp anneals. Finally, we note that Cu, Ni, and Pd were the most effective in lowering the crystallization temperature of amorphous Ge, by up to 290 °C.

4.1 Introduction

Microelectronics has been primarily a Si-based technology because of the stability and high quality of SiO_2 and its interface with the Si substrate, as well as the enormous investment made in Si processing and device fabrication. We expect, however, to witness major changes in the coming years. First, strained $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ layers with tailorable band gaps, large valence band offsets, and high carrier mobilities have been used to develop high-speed heterojunction bipolar transistors (HBTs),^(47,48) modulation-doped SiGe p-type metal-oxide-semiconductor field-effect transistors (MOSFETs)^(49,50), and quantum effect (including Coulomb blockade) devices.^(51,52) SiGe n- and p-type modulation-doped field effect transistors (MODFETs) with switching times comparable to those obtained with III-V semiconductors have also been reported.⁽⁵³⁾ Second, the replacement of SiO_2 as the preferred gate insulator in MOSFET devices by new high-dielectric constant materials required for the continued scaling of device dimensions⁽⁵⁴⁾ has for consequence to eliminate one of the strongest advantages of silicon as the active materials, its amazing oxide not being used as the gate insulator anymore. A variety of alternate semiconducting materials exhibiting higher mobilities thus become appealing alternatives for replacing the silicon active region. Because of its higher carrier mobilities⁽⁴⁾ and relative compatibility with silicon processing, Ge is often proposed as a potential alternative.

As the possibility of using Ge in microelectronics arises, developing optimal contact materials becomes of paramount importance. In analogy with the current Si-

based technology, where metal silicides are used to contact the source, drain, and gate of the transistors, metal germanides appear as natural candidates for contacting Ge. In the current design and processing of transistors, the contact material should exhibit low sheet and contact resistances, good thermal stability and be formed at low temperature. From a device processing point of view, it is also essential to determine the exact phase sequence occurring during the annealing of thin metal films on Ge in order to establish the temperature range over which a phase may be of use in the industry.

Most work on *bulk* germanides has been carried out before 1970. It has been compiled by Samsonov and Bondarev in a book presenting the various phases observed for each materials system as well their melting and superconducting transition temperatures.⁽²⁴⁾ Formation enthalpies and resistivity values are also presented for selected materials. The phase diagrams are also available for all systems investigated here but Ta-Ge and Ir-Ge.⁽²³⁾

Data on thin film systems are relatively scarce, a phase formation sequence having been proposed for only 11 of the 20 systems considered here.^(26-42,55-58) In all previous investigations, the phase sequence has been determined through anneal-and-quench experiments with typical temperature intervals of 25 to 100 °C. The observed phase sequence generally begins with metal-rich phases and evolves towards the phase containing the largest Ge fraction. A number of thermodynamically stable phases have not been observed in these experiments. Furthermore, the nature of the substrate, the film thickness, the deposition technique, and the temperature ramp rate vary significantly in each of these experiments, making detailed comparisons very difficult.

Since TiSi_2 , CoSi_2 , and NiSi are used in the current silicon-based technology, interest has arisen for their corresponding germanides. Several different phase sequences have been reported for Ti-Ge.^(26,27,28,55) The common denominator is that the low resistivity phase, TiGe_2 , forms at relatively high temperature (800 °C) and shows a resistivity of $20 \mu\Omega\text{-cm}$.^(26,27,28,55) Investigations of Co-Ge reactions also revealed different first phases with the reaction ending with CoGe_2 in all cases. This phase appears at 425 °C and is characterized by a resistivity of $35 \mu\Omega\text{-cm}$.^(29,32,33,34) Two studies have proposed that the Ni-Ge phase sequence is Ni_2Ge , NiGe while another suggests Ni_5Ge_3 followed by NiGe .^(26,29,35,56,57) NiGe has a low resistivity ($16 \mu\Omega\text{-cm}$), and forms, but also degrades, at relatively low temperatures (400 and 550 °C, respectively). These trends for the formation temperature of the low resistivity phases are similar to those observed for the corresponding silicides.

The reactions of germanium with Pd,^(26,29,37,38) Pt,^(26,39,58) Hf,⁽²⁹⁾ Ta,^(26,30) Cr,^(31,32) Mn,⁽²⁹⁾ Rh,⁽²⁹⁾ and Cu^(41,42) have also been investigated. In three of these systems, a single phase has been reported to form, namely Hf_5Ge_3 , TaGe_2 , and Mn_5Ge_3 . In other cases, a limited number of investigations enabled to identify the consecutive appearance of two phase: RhGe and $\text{Rh}_{17}\text{Ge}_{22}$ for the Rh-Ge couple, Pd_2Ge and PdGe for Pd-Ge, and Cu_3Ge (monoclinic) and Cu_3Ge (hexagonal) for Cu-Ge. The situation is more complex for the Pt-Ge system with various sequences each involving four phases having been published. While the first phase to appear is either Pt_3Ge_2 or Pt_2Ge depending on the investigation considered, there is a consensus on the subsequent sequence: PtGe , Pt_2Ge_3 , and PtGe_2 .^(26,39,58) To the best of our knowledge, no data on the reaction of Zr, V,

Nb, Mo, W, Re, Fe, Ru, and Ir thin films with Ge has been previously reported in the literature.

We note that the observation of different phase sequences for the same materials system is likely due to differences in film thicknesses and microstructure, and in annealing conditions. Moreover, it is possible that a phase that is present for only a very small temperature window during annealing could be inadvertently missed in the anneal-and-quench experiments summarized above since temperature intervals are typically greater than 25 °C.

In this work, we report on a systematic study of the solid-state reaction between thin metal films and Ge in which we determined the phase formation sequence and film properties of most transition metal germanides. Metal-Ge reactions were monitored *in situ* during ramp anneals using time-resolved X-ray diffraction (XRD), diffuse light scattering, and resistance measurements. We found that Fe, Co, Ni, Pd, Pt, and Cu were the most interesting candidates for microelectronics applications as they reacted at relatively low temperatures (150-360 °C) to form low resistivity phases (22-129 $\mu\Omega\text{-cm}$). Among those, two mono-germanides, NiGe and PdGe, exhibited the lowest resistivity (22-30 $\mu\Omega\text{-cm}$) and were stable over the widest temperature window during ramp anneals.

4.2 Experimental Procedure

Blanket films, nominally 30-nm-thick, of 20 transition metals – Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu – were deposited at room

temperature by magnetron sputtering on three different substrates: (i) Ge(001), (ii) 200-nm amorphous germanium (α -Ge) on 100 nm SiO₂/Si(001), and (iii) 50 nm Si₃N₄ on Si(001). As described below, the latter inert substrate was used to determine whether the metal films were prone to oxidation. Prior to deposition, the Ge substrates were cleaned with dilute HF (100:1). No additional cleaning steps were used prior to metal deposition on the freshly grown Si₃N₄ layers.

The base vacuum of the magnetron sputtering system was 1×10^{-9} Torr (1.3×10^{-7} Pa) and the Ar pressure during deposition was maintained at 4 mTorr (0.53 Pa). The deposition rate ranged from 0.04 to 0.32 nm s⁻¹ depending on the nature of the metal target. Following metal deposition, a series of samples on Ge(001) and α -Ge substrates was immediately capped – without breaking vacuum – with a 5-nm-thick α -Ge layer in order to prevent oxidation.

Metal-Ge reactions were monitored *in situ* during ramp anneals in a purified He atmosphere using time-resolved XRD, diffuse light scattering, and resistance measurements. These measurements were performed at the X20C beamline of the National Synchrotron Light Source (NSLS) at Brookhaven National Laboratory. As-deposited samples were mounted in an annealing chamber aligned along the beamline and equipped with an X-ray-transparent Be window. The chamber was evacuated to 5×10^{-6} Torr (7×10^{-4} Pa), backfilled with purified He, re-evacuated, and then backfilled with 1 atm of He. As-deposited samples were annealed using linear temperature ramps from 100 to 900 °C at 3 °C s⁻¹. Substrate temperatures are measured with a thermocouple and calibrated to better than ± 3 °C using the Si-Au, Si-Al, and Si-Ag

eutectic melting points measured on a Si(001) substrate. A high-intensity monochromator employing bandpass W-Si multilayer filters provides an energy resolution of 1.5% at 6.9 keV ($\lambda = 0.1797$ nm) with a typical intensity at the sample of 3×10^{13} photons s^{-1} . The incident X-rays illuminated a sample area of 1×2 mm². Each diffraction curve was collected with an acquisition time ranging from 0.5 to 2 s using a position-sensitive detector covering a 2θ range of 14° . *In situ* light-scattering measurements were carried out using a He-Ne laser light with a wavelength of 633 nm at an incidence angle of 65° with respect to the surface normal and scattering angles of -20° and 50° (with two separate detectors) providing information on changes in surface roughness for in-plane correlation lengths of 0.5 and 5 μ m, respectively. Changes in sample resistance during annealing were measured *in situ* using standard four point probe geometry.

Ex situ electrical four point probe measurement were performed on quenched samples to determine their sheet resistance at room temperature. RBS measurements were carried out to confirm the composition of all as-deposited films, and of selected quenched samples to confirm phase identification. The RBS probe beam consisted of 2.3 MeV $^4\text{He}^+$ ions incident at an angle of 7° relative to the sample surface normal. Scattered ions were collected at two different angles, 170° to better separate the Ni and Ge signals and 95° for better depth resolution. The deposited films were also characterized on carbon pieces to minimize the contribution of the substrate. Simulations of multi-phased layer stacks were then carried out using the RUMP software package.⁽⁵⁹⁾ No impurities could be detected by RBS in the as-deposited samples.

4.3 Results

All as-deposited samples were annealed using linear temperature ramps in order to study the phase formation sequence, to identify low-resistivity phases, and to determine sensitivity to oxidation. The experimental matrix being considerable (20 different metals with 3 substrates) the presentation of the results will emphasize the main differences between the various materials systems. However, in order to demonstrate the strength and rigor of our experimental approach we first present the detailed *in situ* results for a typical system, Pt-Ge.

The reaction of a 30-nm-thick Pt layer on a Ge(001) substrate, a system that exhibits a significant number of phase transformations, has been followed during thermal ramping from room temperature to 900 °C at 3 °C s⁻¹. Fig. 1 shows two contour plots of the logarithm of the scattered synchrotron x-ray intensity as a function of diffraction angle 2θ and annealing temperature T_a . Since the angular range of the position sensitive detector for the synchrotron measurements is limited to 14°, the two plots represent two consecutive measurements on nominally identical samples and covering different 2θ windows. They are both presented in order to include all relevant peaks from the Pt-Ge system. The diffuse light scattering data plotted in Fig. 1a is useful in revealing subtle film transformations that might not be visible in the x-ray diffraction signal. The *in situ* resistance data is, in the present case, dominated by the behavior of the thick Ge(001) substrate.

The data in Fig. 1 clearly indicate that only the Pt(111) peak at $2\theta_{\text{Pt}(111)} = 46.7^\circ$ is visible at the beginning of the annealing treatment. Several abrupt, consecutive phase

transformations are detected by XRD. We identify the formation of the metal-rich phase Pt_2Ge at $T_a = 330^\circ\text{C}$ based on its (111) and (003) peaks at $2\theta = 43.0$ and 57.8° , respectively. Both light scattering signals (0.5 and 5 μm in-plane length scales) remain essentially unchanged during this transition, suggesting that surface roughness variations are relatively small. At a slightly higher temperature, approximately 360°C , one observes the emergence of a peak at $2\theta = 48.7^\circ$, which is consistent with $\text{Pt}_3\text{Ge}_2(232)$.

This being the only intense peak for that phase, it suggests a strong preferential orientation. At 370°C , three new peaks can be attributed to PtGe . The peaks at $2\theta = 6.4, 37.7$, and 50.1° are respectively indexed as the overlap of the (020) and (111) planes, the overlap of (121) and (220), and, finally, (002). At $T_a \approx 380^\circ\text{C}$, even with Pt being not

yet completely consumed, we clearly observe that three germanide phases are simultaneously present in the thin film; in particular, Pt_3Ge_2 and PtGe form at about the same

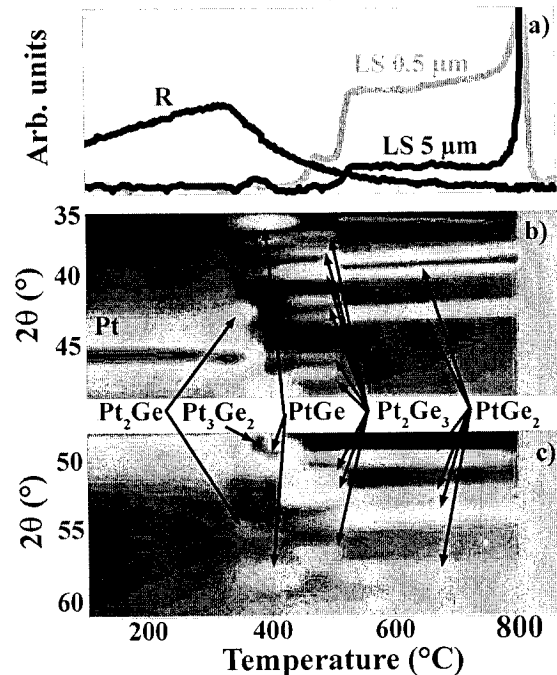


Figure 4-1:(a) Resistance (R) and light scattering (LS) signals and (b-c) XRD intensity contour maps ($\lambda = 0.1797$ nm, log scale intensity) plotted as a function of annealing temperature T_a during a thermal ramp at $3^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ in purified He for a 30-nm-thick Pt layer

temperature. This exceptional behavior – namely the simultaneous growth of several phases during the annealing treatment typically observed in bulk diffusion couples – diverges from the common knowledge that phases should form sequentially in thin film systems. This will be further discussed below.

The PtGe phase eventually consumes all others and remains stable until 440 °C, at which point the film completely transforms into Pt₂Ge₃ as evidenced by the observation of a large number of diffraction peaks for this low-symmetry phase: (211), (600), (302), (311), (402), (411), (502), (511), (312), (800), (611), (801), (512), and (013). This phase transformation is accompanied by a marked increase of the diffuse light scattering signal corresponding to the larger in-plane lengthscale.

Finally, PtGe₂ forms at $T_a = 510$ °C and remains stable until 800 °C, when the film melts. The PtGe₂ (020), (011), (111), (220), (211), (121) and (130) planes can be identified in the XRD data. We note that the 5- μ m-signal exhibits another large increase at $T_a = 500$ °C. Moreover, the light scattering signal corresponding to a 0.5 μ m in-plane correlation lengthscale also exhibits a small increase at this temperature. During melting, sharp changes in the light-scattering are detected for both lengthscales.

In summary, five of the six stable phases from the Pt-Ge binary phase diagram were observed in the current thin film annealing experiment. Based on the maximum diffracted intensity for each phase, the sequence is Pt₂Ge, Pt₃Ge₂, PtGe, Pt₂Ge₃, and PtGe₂, i.e. phases with an increasing amount of Ge form at increasingly higher temperatures. However, it must be pointed out that up to three germanide phases coexist with the initial Pt film during the initial annealing stages. The only stable germanide

phase that has not been clearly observed during the thermal ramp is Pt_3Ge . It is possible that the shift of the Pt peak towards lower angular values at $T_a = 300\text{ }^\circ\text{C}$ corresponds to the appearance of this phase. However, such a shift could also be related to grain growth or stress within the film, as previously observed during the reaction of, for example, Co with Si.⁽⁶⁰⁾

4.3.1 Sensitivity to oxidation

The sensitivity of the deposited metal films to oxidation varies considerably given the range of materials under study. Although the annealing experiments were conducted in purified He with a measured oxygen partial pressure below 1 ppb, a native oxide may have formed on the surface of the deposited metal films as a result of exposure to atmosphere. This provides a source of oxygen atoms which can then drastically alter the thin film reaction. In order to identify possible oxidation-related effects, metal films were also deposited on an inert layer of Si_3N_4 . Therefore, any unexpected transformation observed during the annealing of these samples provides strong evidence for surface oxide playing a role.

The presence of oxygen-related transformations was quite noticeable for Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, and Mn. As an example, we present in Fig. 2 a comparison of the *in situ* data for 30-nm-thick Ta films prepared in three different configurations: (a) on Si_3N_4 , (b) on $\alpha\text{-Ge}$, and (c) on $\alpha\text{-Ge}$ but with a 5 nm $\alpha\text{-Ge}$ cap. All samples were ramped from 100 to 900 $^\circ\text{C}$ at $3\text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$ in a purified He atmosphere. In Fig. 2a, the Ta peaks observed at low temperature shift towards higher d-spacings (lower 2θ) upon annealing over

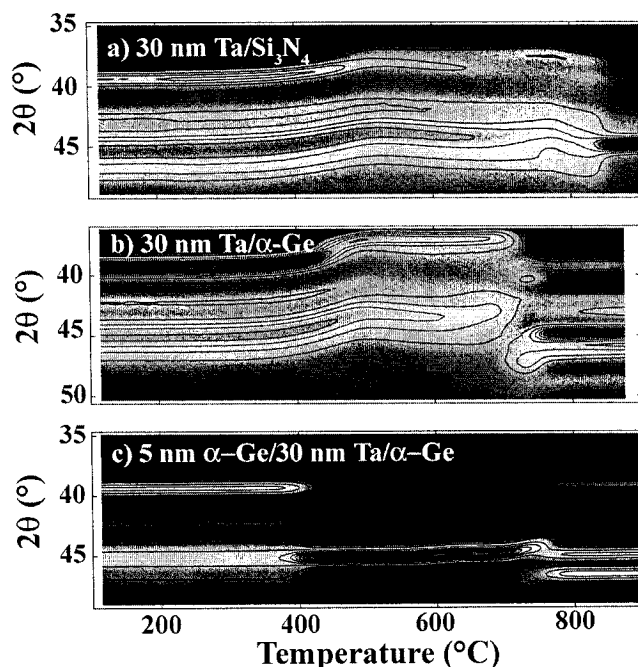


Figure 4-2: XRD intensity contour maps ($\lambda = 0.1797$ nm, log scale intensity) plotted as a function of annealing temperature T_a during a thermal ramp at 3°C s^{-1} in purified He for a 30-nm-thick Ta film (a) on Si_3N_4 , (b) on $\alpha\text{-Ge}$, and (c) on $\alpha\text{-Ge}$ but covered with a 5 nm Ge cap.

400 °C suggesting the gradual incorporation of an increasing amount of oxygen into the metal lattice. At higher temperature, the Ta film fully oxidizes, as indicated by the brownish surface color observed following annealing to 900 °C.

When comparing Fig. 2a and 2b, it is clear that similar features can be observed for the Ta film deposited on $\alpha\text{-Ge}$. Above 700 °C, we note the presence of both oxide and germanide peaks, thus creating difficulties in the phase identification. The deposition of

a thin $\alpha\text{-Ge}$ cap layer directly over the metal film without breaking vacuum in the magnetron sputtering system has proven to be an effective solution for limiting the effects of oxidation during the metal-Ge reactions. In Fig. 2c, we can clearly see that the Ta peaks remain at their predicted position until the reaction with Ge begins at approximately 400 °C. All peaks in Fig. 2c could be identified as tantalum germanides.

Fortunately, not all metals suffered from this oxidation problem. Similar tests have shown that uncapped films of W, Re, Ni, Pt, Ru, Re, Ir, Cu, and Co are all stable on Si_3N_4 during annealing in purified He up to 1100 °C. Mo, Pd, and Fe exhibited slight

signs of oxidation or reaction with Si_3N_4 , but only at temperatures above the range of relevance for germanide formation.

The oxidizing behavior is directly related to the free energy of oxide formation per atom of metal.⁽⁷⁾

Values at 298 K are presented in Fig. 3

for the most common oxide for a given metal.⁽⁶¹⁾ As expected, metals characterized by the largest difference

in free energy (most negative value for the free energy change during oxidation) are most easily oxidized, with W and Mo being notable exceptions.

Ti TiO ₂ -889	V V ₂ O ₅ -580	Cr Cr ₂ O ₃ -530	Mn MnO -363	Fe Fe ₂ O ₃ -398	Co Co ₃ O ₄ -285	Ni NiO -211	Cu CuO -102
Zr ZrO ₂ -1037	Nb Nb ₂ O ₅ -885	Mo MoO ₃ -678		Ru RuO ₂ -170	Rh	Pd	M Oxide ΔG
Hf HfO ₂ -1054	Ta Ta ₂ O ₅ -955	W WO ₃ -764	Re Re ₂ O ₇ -605		Ir	Pt	$\times 10^{-3}$ kJ/kmole

Figure 4-3: Free energy of oxide formation for the transition metals at 298 K. Metals exhibiting oxidation problems in this study are highlighted.

4.3.2 Phase formation sequence

In order to determine the phase formation sequence for each metal-Ge system, experiments identical to those presented above for Pt-Ge were conducted. RBS analyses were carried out on quenched samples to obtain direct compositional measurements of the reacted films to confirm and complement phase identification based on *in situ* XRD results. In view of the drastic reduction of oxidation effects resulting from the addition of an α -Ge overlayer, phase identification was carried out on such samples. We note, however, that results with and without cap layers were identical for the 14 systems not prone to oxidation.

The analysis of the complete set of results revealed a wide range of behaviors. Fig. 4 presents typical XRD results for (a) Zr on Ge(001), (b) Pd on α -Ge, (c) Pd on Ge(001), (d) Ir on Ge(001), and (e) W on Ge(001). The Zr-Ge reaction (Fig. 4a) is characterized by the formation of 3 different phases. It is one of the elements most sensitive to oxidation since the formation of a Zr oxide phase is observed despite the presence of a 5-nm-thick Ge cap layer. Indeed, ZrO_2 becomes detectable in the XRD maps at $T_a = 550^\circ\text{C}$ and has completely consumed the ZrGe_2 layer when T_a reaches 750°C . At the same time as the ZrO_2 phase grows, the Ge(220) peak grows at 53.4° indicating the separation of Zr and Ge. The reaction with Pd was found to begin at the lowest temperature of all systems investigated (Fig. 4b and 4c). The most interesting phase for contacts, PdGe, is present from 330 to 740°C , when it melts. However, the resistance and light scattering measurements indicate severe thermal degradation of this phase at temperatures as low as 550°C . While the reaction on both Ge(001) and α -Ge reveals the same initial features, different film textures develop as the reaction progresses. As discussed below, the data in Fig. 4b and 4c clearly indicate that the PdGe(210) peak is only observed on α -Ge. The reaction of Ir with Ge (Fig. 4d) also leads to the formation of three phases, the latter being the richest in Ge of all phases identified in this study (IrGe_4). The annealing of W on Ge(001) at up to 900°C did not lead to the formation of any germanide phase (Fig. 4e).

Schematic overviews of the phase formation sequence for each metal on Ge(001) and α -Ge are presented in Fig. 5a and 5b, respectively. When there is an overlap between different phases, the phase with the strongest XRD intensity is indicated. In rare

occasions, some phases could not be identified unambiguously based on a small number of XRD peaks present in the measured 2θ windows. This mostly occurred at low temperature in a regime where several metal-rich, low-symmetry phases coexist with the pure metal layer. Moreover, complementary RBS analyses only provided average compositional measurements in such cases. Still, all potentially interesting phases with respect to our selection criteria as contacting materials were successfully identified.

The summary plots are ordered by families of the periodic table; phases are classified by their proportion of metal and Ge. The first two families (IV and V) are the most susceptible to oxidation. They form germanides at relatively high temperatures and, despite the presence of the Ge cap, are not totally exempt of oxidation. Even though Mn is a group VII element, it appears to be the most reactive

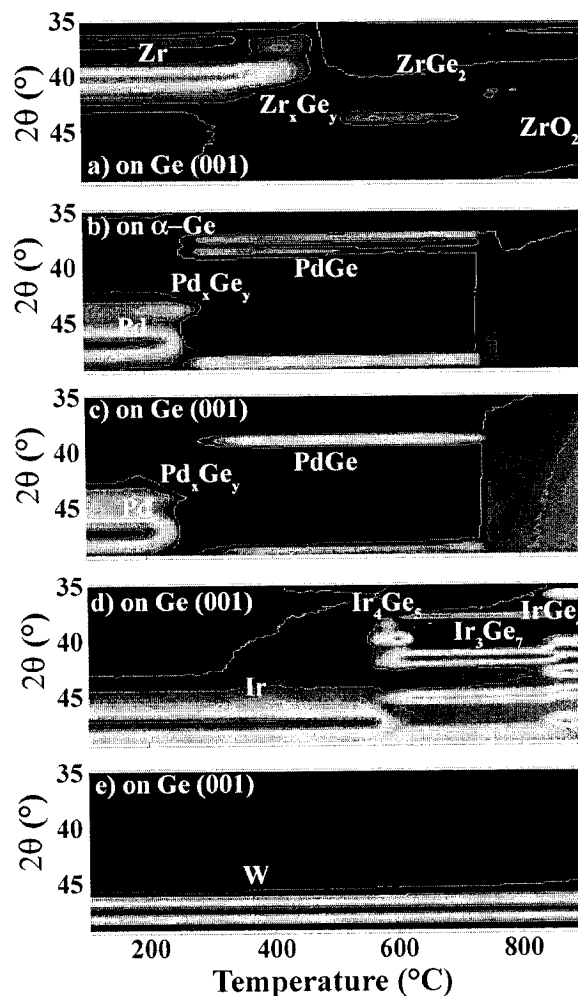


Figure 4-4: XRD intensity contour maps ($\lambda = 0.1797$ nm, log scale intensity) plotted as a function of annealing temperature T_a during a thermal ramp at $3^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ in purified He for a 30-nm-thick metal films on Ge: (a) Zr on Ge(001), (b) Pd on α -Ge, (c) Pd on Ge(001), (d) Ir on Ge(001), and (e) W on Ge(001). Films were capped with a 5-nm-thick α -Ge overlayer to prevent oxidation.

film with oxygen. In fact, the formation of an oxide is observed at temperatures as low as 445 °C. Only one metal, W, did not form any detectable phases, even at the highest temperature investigated whereas Re and Mo completely reacted only above 750 °C. Transition metals on the right-hand side of the periodic table reacted with Ge at the lowest temperatures, a characteristic that is consistent with the low melting points of these metals. The low melting points and the rapid atomic diffusion even at low temperature allow for the early formation of germanide phases. They, however, also result in an undesirable early thermal degradation of the films that may require much optimization work if such contact materials are to be integrated in large scale production schemes.

Differences in formation temperatures and, in some cases, in the phase sequence were observed when the substrate was changed from amorphous to crystalline Ge. In general, Ge rich phases appeared at lower temperature on amorphous than single-crystal substrates. For example, the formation of FeGe₂ is lowered from 745 °C on Ge(001) to 408 °C on α -Ge. The decrease in formation temperature and the variation in the sequence may have multiple origins. From a kinetics point of view, the crystallinity of the substrate affects the diffusion paths and coefficients. The crystallinity sometimes also offers a low energy interface that may play a role. More importantly, at high temperature, the variation in free energy which drives the reaction becomes small since

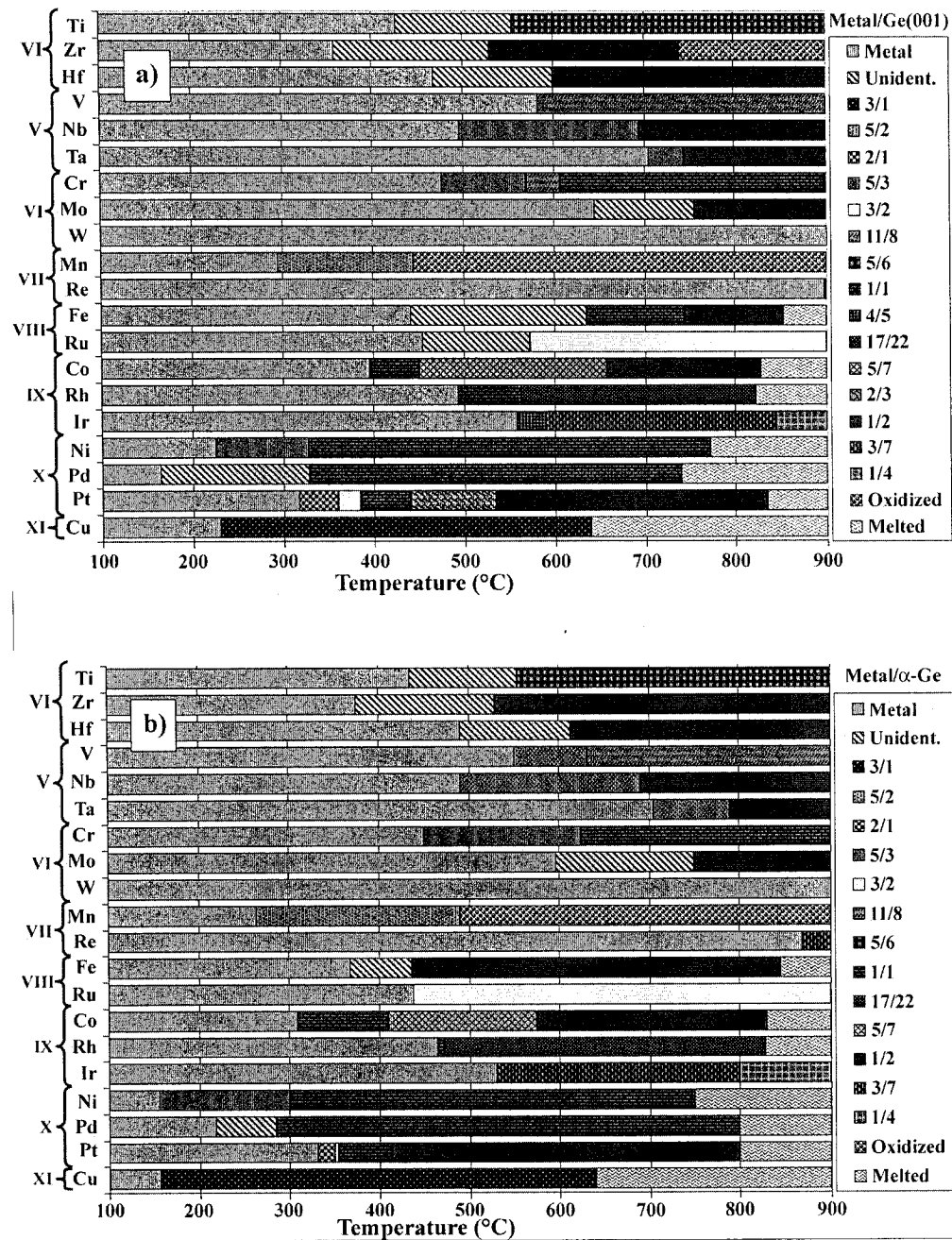


Figure 4-5: Phase sequence of the reaction of 30-nm-thick transition metal films capped with a 5-nm-thick α -Ge overlayer deposited on (a) Ge(001) and (b) α -Ge during a 3 $^{\circ}\text{C}$ s $^{-1}$ ramp anneal in purified He. Metal to germanium ratios in each germanide phase are indicated in the color-coded legend.

many phases have already formed. As a result, the formation of the phase with the highest Ge fraction often becomes nucleation limited. In this case, the crystallization energy is often sufficient to lower the barrier in such a way that nucleation is not an issue.

4.3.3 Sheet resistance

As the present work is aimed at identifying appropriate materials for contacting Ge-based devices, interesting candidates must exhibit a low resistance, be formed at a reasonably low temperature, and remain morphologically and thermodynamically stable over a wide range of temperatures. Due to differences in resistivity between the various germanide phases and the expanding thickness of the film resulting from Ge incorporation as the reaction progresses, phase formation can lead to abrupt changes in the sheet resistance measured *in situ* during annealing. Morphological degradation at high temperature also leads to increases in sheet resistance, during which the XRD data exhibits little or no variation.

The real-time resistance measurements during annealing were carried out on thin (200 nm) α -Ge layers on an insulating substrate composed of SiO₂ on Si(001). Indeed, a thick Ge(001) substrate becomes conductive at high temperature as electrons populate the conduction bands of the semiconductor. In these conditions, the resistance signal would be completely dominated by the substrate behavior (see, for example, Fig. 1a). The α -Ge/SiO₂/Si(001) substrate also has the advantage of withstanding higher

temperatures than bulk Ge, thus extending the range of annealing conditions to temperatures higher than the melting point of Ge.

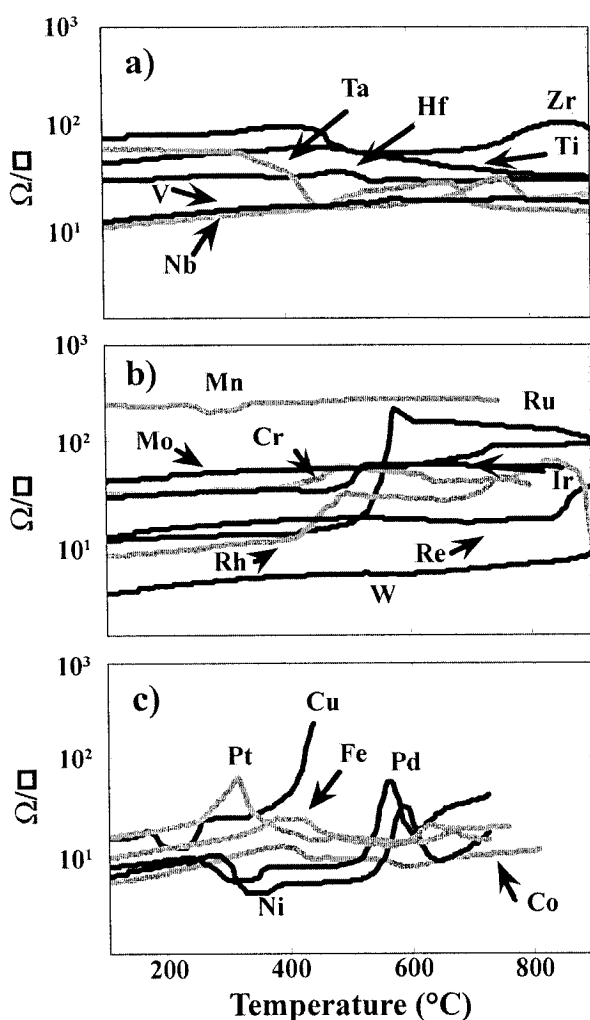


Figure 4-6: Sheet resistance, plotted as a function of annealing temperature T_a , during a thermal ramp at $3\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ in purified He for 30-nm-thick metal films capped with 5-nm α -Ge. (a) Metals prone to oxidation: Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta; (b) Metals forming high-resistivity germanide phases: Cr, Mo, Mn, Ru, Rh, Ir or exhibiting little reaction: W; (c) Metals reacting at low-temperature: Fe, Co, Ni, Pd, Pt, and Cu.

The overall set of results is plotted as a function of T_a in Fig. 6. Data acquired in the *in situ* setup have been normalized using values from an *ex situ* four-point-probe measurement in a linear configuration. Sheet resistance curves for a first group of metals reacting with Ge at low temperature but also exhibiting severe oxidation (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) are shown in Fig. 6a. For these systems, most of the high temperature phases exhibit severe surface roughening (HfGe_2 , NbGe_2 , TaGe_2), as indicated by complementary

light scattering measurement (not shown). The sheet resistance values obtained range from 18 to $85\text{ }\Omega/\square$. We note, however, that some phases could potentially exhibit lower values with a

better control of film oxidation by optimizing the cap-layer quality.

Other metals such as Cr, Mo, Mn, Ru, Rh, Ir, and Re, react with Ge to form germanide phases with sheet resistance values at least as high as those for the metal film itself (Fig. 6b). Also, as mentioned earlier, no reaction could be detected by XRD for W within the temperature range studied. The sheet resistance curve for this system remains quite stable through the annealing process, displaying only a slow steady increase typical of a metallic material (Fig. 6b).

Finally, some metals react with Ge to form low resistivity germanide phases (Fig. 6c). This last group (Fe, Co, Ni, Pd, Pt, and Cu) includes the most promising candidates for contacting Ge using a straightforward process. Among those, NiGe and PdGe phases appear especially interesting: they exhibit the lowest sheet resistance, form at low temperature (150 and 360 °C, respectively), and remain stable over a wide temperature range. The morphological degradation (agglomeration) begins at 580 and 550 °C for NiGe and PdGe, respectively, during a 3 °C s⁻¹ ramp rate. The respective increase in sheet resistance at 380 and 350 °C correlates with the increase in roughness induced by the crystallization of α -Ge. This phenomenon would of course not occur in the source and drain regions of devices built on single crystal germanium.

To obtain quantitative values of the sheet resistance for the different germanide phases at room temperature, samples were prepared by heating metal films on α -Ge up to the appropriate temperature for a given phase, followed by rapid cooling. XRD scans were performed immediately after quenching to confirm the presence of the desired phase.

The room-temperature sheet resistances measured for all quenched phases are given in Table I. The sheet resistance of any germanide phase always corresponds to a fixed initial metal thickness. As a result, if two phases have similar resistivities, the films containing more Ge will typically exhibit lower sheet resistances since the thickness of the transformed films generally increases with Ge content. For example, even if the PdGe phase displays a lower bulk resistivity than the PtGe₂ phase, PdGe films exhibit a higher sheet resistance since the film is thinner at that stage of the reaction.

Resistivity values ρ based on expected thicknesses using known film densities or crystal structures were calculated from the sheet resistance data for selected low-resistivity phase (Table II). We note that resistivity values for NiGe ($\rho = 22 \mu\Omega\text{-cm}$) and PdGe ($\rho = 30 \mu\Omega\text{-cm}$) approach those of silicides currently used in microelectronics circuits ($10 \mu\Omega\text{-cm}$ for NiSi and $15 \mu\Omega\text{-cm}$ for CoSi₂)¹⁰ even though the crystallization of the amorphous substrates leads to rougher films and increases in resistance.

Tableau 4.1: Sheet resistance of quenched phases on α -Ge obtained during $3\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ ramp anneals in He.

Germanide	Sheet Resistance ($\Omega/\square$)	T _a (°C)	Germanide	Sheet Resistance ($\Omega/\square$)	T _a (°C)
Co+CoGe	9.9	360	Pd+Pd _x Ge _y	7.3	251
Co ₅ Ge ₇ +CoGe ₂	6.3	520	PdGe	4.4	340
CoGe ₂	5.5	650	Pt+Pt ₃ Ge	16	300
Co ₂ Ge	7.2	430	Pt ₂ Ge	8.7	350
Cr ₃ Ge ₃	23	480	Pt ₃ Ge ₂ +PtGe	6.9	375
Cr ₃ Ge ₃	51	560	PtGe	6.3	390
CrGe	26	670	PtGe ₂	4.2	450
Cu ₃ Ge	8.5	225	PtGe ₂	6.7	720
FeGe or Fe ₅ Ge ₆	26	390	PtGe ₂	11	807
FeGe or Fe ₅ Ge ₆	28	440	Re ₃ Ge ₇	81	925
FeGe ₂	14	580	Rh+RhGe	10	440
Hf _x Ge _y +Hf	26	470	RhGe	21	480
Hf _x Ge _y	24	545	Rh ₁₇ Ge ₂₂	32	600
Ir+Ir ₄ Ge ₅	7.0	260	Ru+Ru ₂ Ge ₃	30	560
Ir+Ir ₄ Ge ₅	7.2	460	Ru ₂ Ge ₃	3800	700
Ir ₃ Ge ₇	11	580	Ru ₂ Ge ₃	2800	925
Mn ₅ Ge ₂	180	284	TaGe ₂	18	780
Mn ₅ Ge ₂	160	320	Ti+Ti _x Ge _y	63	480
MnO	710	520	Ti ₅ Ge ₆	58	760
Mo ₁₃ Ge ₂₃	18	720	Ti ₅ Ge ₆	120	925
Nb+Nb ₅ Ge ₃	20	600	V+V _x Ge _y	18	500
NbGe ₂	30	680	V ₅ Ge ₃	32	600
Ni+NiGe+Ni ₅ Ge ₃	7.7	250	Zr+Zr _x Ge _y	110	360
NiGe+Ni ₅ Ge ₃	8.5	270	Zr+Zr _x Ge _y	62	460
NiGe+Ni ₅ Ge ₃	10	285	Zr _x Ge _y	110	620
NiGe+Ni ₅ Ge ₃	5.0	315	ZrGe ₂	85	760
NiGe	3.1	380	ZrGe ₂ +ZrO ₂	190	925

Table 4.2: Resistivity of selected metal germanide phases formed on α -Ge

	Sheet ($\Omega/\square$)	resistance	Nominal thickness (nm)	Resistivity ($\mu\Omega\text{-cm}$)
NiGe	3.1		71	22
Cu ₃ Ge	8.5		28	24
PdGe	4.4		68	30
PtGe	5.2		71	44
PtGe ₂	4.2		113	48
CoGe ₂	5.5		125	69

4.3.4 Germanium crystallization

Metal induced (or metal enhanced) crystallization of amorphous silicon has attracted a lot of attention for applications in solar cells and thin film transistors. A similar phenomenon is observed for crystallization of α -Ge in the presence of a thin metal layer.

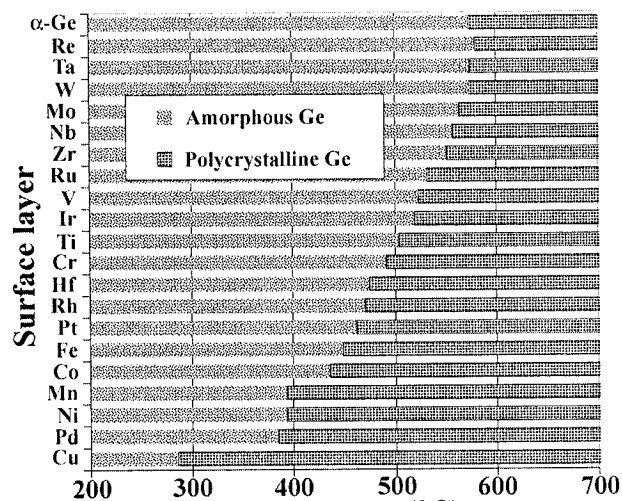


Figure 4-7: Effect of a 30-nm-thick metal overlayer on the crystallization temperature of a 200-nm-thick α -Ge layer on a $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ substrate during a thermal ramp at 3°C s^{-1} in purified He.

Crystallization is monitored in our *in situ* experiments by the appearance the Ge(220)

XRD peak which is accompanied by a significant decrease of the background signal. It is also noticeable in the resistance and light scattering signals as mentioned earlier. Uncapped samples were used for this comparative study, in order to have a single layer of α -Ge and to eliminate a possible contribution of the capping layer. The results are summarized in Fig. 7. The metals that formed germanides at the lowest temperatures – Cu, Ni, Pd, Mn, Co – also gave rise to the most significant reduction in the crystallization temperature of α -Ge.

4.3.5 Anisotropic thermal expansion

It has been recently reported that some silicide phases exhibit strongly anisotropic thermal expansion coefficients.^(62,63,64) Our *in situ* XRD data suggests a similar behavior for a number of germanide phases. For example, the PtGe₂(121) peak position ($2\theta = 55^\circ$ on Fig. 1) shifts towards lower 2θ values for increasing temperature while the (130) peak from the same phase ($2\theta = 58^\circ$) is displaced in the opposite direction. Similar observations of a negative thermal expansion were made for Ge₂₂Rh₁₇ and NiGe. All other phases exhibit a positive thermal expansion with, in some cases, a significant anisotropy. For example, all peaks from the Ir₃Ge₇ shift by 0.1° towards lower angles (larger d spacings) when T_a increases from 650 to 800 °C whereas the PdGe (111) and (211) peaks shift by 0.1 and 0.3° , respectively, between 350 and 700 °C.

4.4 Discussion

The thermally induced reactions of 20 transition metals with Ge were investigated using *in situ* synchrotron XRD, diffuse light scattering, and resistance measurements complemented by *ex situ* RBS analyses. This enabled the identification of the crystalline phases formed during the thin film reaction, and provided information regarding the temperature range over which given germanide phases exist.

4.4.1 Phase formation sequence

As indicated in the introduction, phase formation sequences are typically determined using anneal-and-quench experiments in which the temperature interval between measurements is of the order of 25 °C or more. Furthermore, the nature of the substrate, the film thickness, and the annealing conditions vary considerably in these investigations. It is therefore not surprising that different phase sequences have been reported in the literature. It is also clear from the results presented in section 3 that several phases are detected only over relatively short temperature windows. Moreover, as clearly observed for the Pt-Ge system in Fig. 1, many phases can coexist. This can certainly explain that some phases could have been inadvertently missed in anneal-and-quench experiments.

Our *in situ* study has the advantage of providing a continuous observation of phases present in the film. The very high intensity probe beam also enables to detect

phases that are present in minute quantities. In order to facilitate their observation, we remind here that all x-ray maps were plotted on a logarithmic intensity scale to cover the largest possible dynamic range in detected intensities. This additional sensitivity has helped to reveal the coexistence of more than one phase in some temperature ranges.

Many dissimilarities observed between the different phase sequences reported in the literature and our *in situ* results concern the formation of the first phase. As this depends to a large extent on the microstructure of the metal films, differences at this stage are therefore not that uncommon nor surprising. However, it is expected that phases grow sequentially during thin film reactions, meaning that only one phase would grow at the expense of another at a given time. The simultaneous growth of Pt_3Ge_2 and PtGe while both Pt_2Ge and Pt are still present, departs from this usual behavior, and is most surprising. Although typically not observed for thin film reactions, this simultaneous phenomenon was also clearly observed for Ta and Ni films both on $\alpha\text{-Ge}$ and $\text{Ge}(001)$, Fe and Co films on $\alpha\text{-Ge}$, and Ir films on $\text{Ge}(001)$. The simultaneous growth of Ni on Ge substrates was also very recently described in a Doctoral thesis⁶⁵ in which the diffracted X-ray intensities of Ni_5Ge_3 and NiGe , monitored in situ during the anneal, were shown to follow the $t^{1/2}$ dependence expected for a growth controlled by diffusion. This behavior is similar to what is observed in bulk diffusion couples for which the dimensions are much larger and the anneal time much longer. In bulk samples, all the phases stable at the temperature selected for the experiment are expected to grow simultaneously (after critical thickness are reached) in a diffusion controlled regime. The difference with thin film reactions in which the phase typically grow

sequentially has been attributed to the reduced dimensions, the shorter time scales and higher temperature (faster kinetics) as well as the larger importance of interface and surface energies and reaction rates at these interfaces. The discovery of simultaneous growth in thin film therefore suggests that for some of the metal-Ge systems, with films of metals of only 30 nm in thickness, these thin film samples are still behaving similarly to bulk diffusion couples. While this phenomenon is not understood at present, its origins may depend on multiple factors such as a decreased importance of interface energies, a slower reaction rates at interfaces or important differences in diffusion behavior associated with the presence of the Ge substrate. The lower melting point of Ge suggests that this element diffuses more readily in the phases formed (as compared to Si). This is the more surprising as a faster diffusion should in principle increase the importance of interfaces in the early stages of growth. Still, the early stages of growth are extremely complex and faster diffusion of one of the diffusing species may lead to modified kinetics and different interfacial arrangements.

Our XRD experiments also revealed significant differences in film texture as the relative peak intensities vary greatly for amorphous and single-crystal substrates. Consider the reaction of Pd with Ge as an example. At low temperature, the films appear relatively similar on both substrates, being characterized by an intense Pd peak and a weak peak from a Pd-rich phase that might have formed during deposition. The latter phase increases in intensity as the film is heated up. A first difference is noted when a broad peak emerges only on Ge(001). Thereafter, PdGe forms with different textures on the two substrates. A similar behavior was observed in the case of 14 of the 20 metals

investigated - Hf, V, Cr, Mo, Mn, Re, Fe, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, and Cu. This observation is inconsistent with the general wisdom that polycrystalline films are expected to be randomly textured for most metals grown or reacted on single-crystal substrates, since very few can exhibit an epitaxial alignment. Our results certainly imply that some grain orientations provide lower interface energies with the single crystal substrate. While the epitaxial alignment is not generally expected, it is possible that these low energy interfaces be related to plane alignment across the interface (axiotaxy) as was observed for many silicides^{66,66,68}.

4.4.2 Best candidates for Ge-based microelectronic circuits

Among the different germanides studied, we identified six metals that formed low resistivity phases (Fe, Cu, Co, Pt, Pd and Ni), each one having advantages and limitations with respect to a CMOS device processing technology.

The reaction of Fe and Ge leads to the formation of the low resistivity phase FeGe₂. The measured resistivity (129 $\mu\Omega\text{-cm}$) is, unfortunately, not as low as those observed for the other selected materials. Furthermore, the phase formed only at high temperature on Ge(001) (745 °C), a temperature too close to the melting point of Ge (938 °C) to allow for a reasonable process window.

Copper and Ge react at extremely low temperature (155 °C). However, as a result of the fast diffusion, the germanide film degrades morphologically at temperatures of only 350 °C during a ramp annealing at 3 °C s⁻¹. This degradation temperature is clearly

too low for the processing of both interconnects and low-k dielectrics, which currently require the equivalent of nearly 400 °C for several hours. Although the Cu₃Ge resistivity is quite low (24 μΩ–cm), a process involving Cu in direct contact with the active semiconductor would surely face many hurdles in a production environment sensitive to contamination.

The Co-Ge system exhibits two phases that are potentially useful for contacting Ge: Co₅Ge₇ and CoGe₂ ($\rho = 69 \mu\Omega\text{-cm}$). Co₅Ge₇ forms at 450 °C and remains stable up to 660 °C under our typical 3°C s⁻¹ ramp. At this temperature, the nucleation controlled formation of CoGe₂ leads to a significant increase in roughness. While CoGe₂ is preferred for its resistivity and thermal stability, Co₅Ge₇ shows a clear advantage in terms of film roughness.

Three of the platinum germanide phases are of interest for microelectronics – PtGe (44 μΩ–cm), Pt₂Ge₃, and PtGe₂ (48 μΩ–cm). The first two are present over a temperature range of less than 100 °C, below 500 °C, on Ge(001). Since the formation temperature is expected to depend significantly on dopants, such a small process window severely limits possibilities for integration. PtGe₂ is morphologically stable over a much larger temperature range: 500-700 °C. However, the formation of this phase triggers a large increase in film roughness.

The reaction of Pd with Ge leads to the formation of PdGe, a phase that forms at low temperature and is stable over a wide range of temperatures (280-800 °C). Its resistivity of 30 μΩcm is among the lowest observed. The most important drawback is that morphological degradation of the film is observed at only 530 °C on α-Ge and at

600 °C on Ge(001) during ramp anneals at 3 °C s⁻¹. Still, thermal stability to this temperature may be sufficient for processing; this germanide film may be a potential solution for Ge-based microelectronics.

Similarly to Pd, Ni reacts with Ge to form a monogermanide that is stable over a wide range of temperatures (300-760 °C) and exhibits the lowest resistivity (22 μΩ-cm). The morphological degradation could again become a limiting factor: 540 °C on α-Ge and 600 °C on Ge(001) with ramp anneal of 3 °C s⁻¹.

4.4.3 Crystallization of α-Ge

Metal induced crystallization of α-Si has been studied extensively.^(69,70,71) An increased metal concentration at grain boundaries during the crystallization process leads to the formation of a metal-silicide at these interfaces. For the the Ni-Si system, it has been demonstrated^(Error! Bookmark not defined.) that the Ni chemical potential is lower at the NiSi₂/α-Si interface whereas that for Si atoms is lower at the NiSi₂/c-Si interface. Furthermore, Si diffusion is much faster in the silicide than in silicon. Consequently, Si atoms are driven, through the interfacial silicide, from the amorphous to the crystalline side of the boundary, therefore leading to rapid polycrystalline grain growth.

The present study clearly demonstrates that most metals lower the crystallization temperature of α-Ge. In all cases where the crystallization temperature is reduced, it is clear that a germanide phase has formed *before* the onset of α-Ge crystallization. This supports the model described above which requires the presence of a germanide phase

for the lower temperature crystallization to occur, the reason being that Ge diffuses much faster in a germanide than in Ge itself. We propose that the temperature at which crystallization occurs depends primarily on the ease at which a germanide can form (reaction rate and metal diffusion in the growing germanide) and secondly on the ability of this germanide to enhance crystallization of Ge through fast Ge diffusion within this already formed germanide. One should note here however, that while this interpretation favors the presence of the germanide, the presence of Au on Si also helps the recrystallization without the possibility of forming a silicide.

4.5 Conclusion

The aim of the present study was to complete a systematic investigation of metal-germanium reactions to isolate promising candidates for contacting Ge-based microelectronic devices. The classification of the metals presented here allows for the selection of materials for various applications involving Ge. Films could be selected on the basis of their roughness and resistance (low or high) as well as on formation temperature, degradation, and texture.

Based on their low formation temperature, low resistivity, limited film roughness, sufficient morphological stability, and limited sensitivity to oxidation, NiGe and PdGe were found to be the most promising candidates. Other materials such as PtGe, PtGe₂, and CoGe₂ are also potentially interesting materials for contacting applications. All these are however subject to low temperature thermal degradation; therefore, they would

probably require stabilization through alloying. With optimization of the capping layer, one could also try to diminish the oxidation of the metals from the left-hand side of the periodic table, since germanides formed from these metals are more likely to endure a higher thermal budget.

Although focused on the contact properties, this study may prove relevant to other applications involving germanides or germanosilicides. As an example, the fabrication of thin film transistors relies on the crystallization of amorphous layers. Through this study, we surveyed the effect of various metals on the crystallization of the amorphous germanium substrate. The crystallization of germanium during a $3\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ anneal can be lowered from $570\text{ }^{\circ}\text{C}$ down to $290\text{ }^{\circ}\text{C}$. The most efficient materials are Cu, Pd, Ni, and Mn. Moreover, three germanides showed strongly anisotropic thermal expansion: NiGe, PtGe₂ and Rh₁₇Ge₂₂.

Finally, simultaneous growth of multiple phases were observed in the Ni, Pt, Co, Ir, Fe, Ta–Ge systems. This suggests that the behavior in these systems is closer to that of bulk diffusion couples in which phases grow simultaneously controlled by diffusion. In thin films, it is believed that the reduced dimensions and the importance of interfaces lead to a sequential growth. In many metal-Ge systems, the behavior observed may suggest that the diffusion is more limiting than the effects at interfaces.

Aknowlegements

The authors thank Roy Carruthers of IBM Research for film deposition and Dr. Jean Jordan-Sweet for her assistance at the X20 beamline at the NSLS. This work was in part supported by the Natural Sciences and Engineering Council of Canada

(NSERC), the Canada Research Chair program. The research was carried in part at the National Synchrotron Light Source, Brookhaven National Laboratory, which is supported by the U.S. Department of Energy, Division of Materials Sciences and Division of Chemical Sciences, under Contract No. DE-AC02-98CH10886.

Chapitre 5: Article 2 - «Reaction of thin Ni films with Ge: Phase formation and texture»

Au cours du chapitre précédent, nous avons démontré que le NiGe était le composé le plus prometteur pour servir de contact sur des dispositifs composés de Ge. Il convient alors d'étudier en détail la formation de cet alliage pour déterminer les problèmes potentiels et les particularités de ce matériau afin de faciliter son implantation au niveau des dispositifs. C'est ce qui est réalisé dans l'article soumis à Journal of Applied Physics et composant ce chapitre. Nous y présentons une étude détaillée de la formation de NiGe et de la détermination de la texture du matériau résultant.

Reaction of thin Ni films with Ge: Phase formation and texture

S. Gaudet

Regroupement québécois sur les matériaux de pointe (RQMP) and Département de génie physique, École Polytechnique de Montréal, P.O. Box 6079, Station Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3A7 Canada

C. Detavernier

Departement of Solid State Physics, Ghent University, Ghent, Belgium

C. Lavoie

IBM T.J. Watson Research Center, Yorktown Heights, NY 10598, USA and
Département de génie physique, École Polytechnique de Montréal, Montréal, Québec, Canada

P. Desjardins

Regroupement québécois sur les matériaux de pointe (RQMP) and Département de génie physique, École Polytechnique de Montréal, P.O. Box 6079, Station Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3A7 Canada

Abstract

The solid-state reaction between a 30-nm-thick Ni film and Ge substrates was investigated using *in situ* x-ray diffraction, diffuse light scattering, and four-point probe electrical measurements. Our results reveal that Ni₅Ge₃ and NiGe, appear consecutively on Ge(111) while they grow simultaneously on α -Ge and Ge(001). Furthermore, phase formation temperatures depend strongly on the nature of the substrate being the lowest on α -Ge and the highest on Ge(111). X-ray pole figure measurements of the NiGe phase obtained from the reaction with an amorphous substrate indicate a completely random texture while several epitaxial and axiotaxial texture components are observed on both Ge(001) and Ge(111). The texturing for film on Ge(111) which showed a sequential

phase formation is shown to be an order of magnitude more pronounced than for the film on Ge(100) which showed a simultaneous growth.

5.1 *Introduction*

The dominance of silicon as the primary semiconductor in microelectronic circuits owes much to the stability, physical properties, and processability of its oxide. It is therefore expected that the replacement of SiO₂ as the preferred gate dielectric by the high-dielectric constant materials required for the continued scaling of devices will considerably reduce the technological advantages of Si and open avenues for the integration of better performing semiconductors in the fabrication of mainstream microelectronic devices and circuits. Because of its higher carrier mobilities⁽⁴⁾ and its relative compatibility with Si processing, Ge is an appealing alternative. In analogy with the current Si-based technology where metal silicides – formed by the thermal reaction of a metal layer with the substrate – are used to contact the source, drain, and gate regions of the transistors, metal germanides appear as natural candidates for contacting Ge.

We have recently completed a systematic investigation of the thermally-induced reactions of 20 transition metals with Ge in order to determine the contact materials that are most suitable.⁽⁷²⁾ We found that the monogermanides NiGe and PdGe were among the most interesting candidates as they could be formed at low temperature, were stable over a wide range of temperature, and exhibited low resistivities (22 $\mu\Omega$ -cm for NiGe and 30 $\mu\Omega$ -cm for PdGe on amorphous Ge (α -Ge)). We also determined that the

presence of 30-nm-thick Ni and Pd layers α -Ge lowered the crystallization temperature of the substrate by as much as 190 and 180 °C, respectively, a clear advantage for applications in thin film transistors. The most significant drawback for these two materials is their low degradation temperature, approximately 540 °C on α -Ge and 600 °C on Ge(001) during thermal ramps at 3 °C s⁻¹. Considering the significant investment made in recent years to develop an acceptable NiSi process to replace CoSi₂ as a contact material, interest has arisen for the study of the Ni-Ge materials system. The interest is also resulting from the possible formation of low-resistivity phases for a relatively wide range of temperatures through the reaction of Ni with SiGe substrates which recently gained further importance in the microelectronics industry.

The Ni-Ge binary phase diagram is reproduced in Fig. 1. Four phases are thermodynamically stable at room temperature: β -Ni₃Ge (cubic), Ni₂Ge (orthorhombic), Ni₅Ge₃ (monoclinic) and NiGe (orthorhombic) whereas five others are only stable at elevated temperature: γ -Ni₃Ge, Ni₅Ge₂ (hexagonal), Ni₅Ge₃ (hexagonal), Ni₁₉Ge₁₂ (orthorhombic) and Ni₃Ge₂ (hexagonal).

As part of our systematic investigation of the reaction of transition metals with Ge, we have recently demonstrated, using *in situ* X-ray diffraction (XRD), diffuse light scattering, and resistance measurements that $3\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ ramp anneals of 30-nm-thick Ni films deposited on α -Ge and single-crystal Ge(001) result in the following phase sequence: Ni_5Ge_3 and NiGe.⁽⁷²⁾ We also observed that, at some point during the reaction, both Ni_5Ge_3 and NiGe were growing simultaneously, a surprising behavior for reactions in very thin films. Our *in situ* results also revealed that the relative intensities of the XRD peaks from the NiGe phase were significantly different for the reaction on α -Ge and Ge(001). This observation is in sharp contrast with the general wisdom that polycrystalline films are expected to be randomly textured in such experiments.

Texture – a preferred crystallographic orientation – can have profound effects on film physical properties. For instance, it has been shown that among the primary factors affecting electromigration – average grain size, grain size distribution, degree of preferred orientation, and mosaic spread – texture (the combination of preferred orientation and mosaic spread) plays the dominant role.^(74,75,76) Films with the strongest preferred orientation and lowest mosaic spread are the most resistant to electromigration failure, independent of the grain size distribution. Moreover, texture can be important for enhancing the stability of heterointerfaces during high temperature processing. It has also been demonstrated that both the rate and extent of the reaction at metal/diffusion-barrier interfaces strongly depend upon film texture.^(77,78, 79, 80, 81, 82) It is therefore crucial to determine precisely the texture of NiGe films targeted for applications in microelectronic circuits.

Although texture selection has been extensively studied during film growth from the vapor phase, little work has been published for thin films formed by solid-state reactions. Indeed, one can expect that the reaction pathways and rate-limiting mechanisms, substrate crystallinity and orientation will have a major impact on the resulting film texture. Other factors such as the possible crystallographic relationships between the film and the substrate, the relative surface and interface energies, the addition of doping or alloying elements to the film and the annealing conditions will also impact texture selection.

Three types of texture components are usually distinguished in the thin film literature:⁽⁶⁶⁾ (i) random texture, when the grains have no preferential orientation; (ii) fiber texture, for which one crystallographic axis of the film is parallel to the substrate normal while there is a rotational degree of freedom around the fiber axis; (iii) epitaxial alignment, when an in-plane alignment fixes all three axis in the film with respect to the substrate.

Recently, we observed a new type of texture in thin films which we named *axiotaxy*.⁽⁶⁶⁾ This texture, first observed in NiSi films formed by the solid-state reaction of Ni with Si(001),⁽⁶⁶⁾ is characterized by the alignment of planes in the film and substrate that share the same interplanar spacing. This preferred alignment of planes across the interface manifests itself as a fiber texture lying off-normal to the sample surface, with the fiber axis perpendicular to the planes that are aligned at the interface. Indeed, axiotaxy occurs when a low-index plane in the film is preferentially aligned to a low-index plane with the same d-spacing in the substrate, causing the formation of an

interface which is periodic along one direction in the plane of the interface. Axiotaxy – resulting in a 1D periodic interface – can thus be considered as an intermediate case between a random interface (no periodicity) and epitaxy (2D periodic interface). The presence of axiotaxy can easily be observed in pole figure measurements.

It is now believed that axiotaxy significantly affects the morphological stability of films in microelectronics. In particular, recent experiments on NiSi degradation have shown that the films are more prone to agglomeration on Si(100) than they are on polycrystalline Si (poly-Si) substrates.⁽⁸³⁾ This behavior is not easily explained as Si(001) is much more stable than its poly-Si counterpart. We believe that axiotaxy is responsible for an abnormal grain growth at the early stages of agglomeration in which the axiotaxial grains consume randomly oriented grains since their interface energy is lower. Such abnormal grain growth/agglomeration would obviously be limited to the size of the underlying Si grains. Although this phenomenon alone justifies the study of texture in thin films proposed for contacts to microelectronic devices, texture can also impact the performance of individual devices in other ways. Indeed, as device dimensions are reaching typical grain sizes, grain orientations begin to affect materials properties. In anisotropic materials, we expect a change in orientation to cause variations in many properties among which resistance, strain (through variations in the coefficient of thermal expansion), and Schottky barrier height. Since source and drains regions in transistors are becoming of the order of grain sizes, evaluating and understanding texture is key to developing the next generations of microelectronic devices.

In this paper, we investigate the solid-state reaction of thin Ni films with α -Ge, Ge(001), and Ge(111) using *in situ* x-ray diffraction (XRD), diffuse light scattering, and resistance measurements together with *ex situ* Rutherford backscattering and high-resolution pole figure analyses. Our results reveal that Ni_5Ge_3 and NiGe appear consecutively on Ge(111), while they were found to grow simultaneously on α -Ge and Ge(001). As expected, pole figure measurements of the NiGe phase obtained from the reaction with an amorphous substrate indicates a completely random texture. On the contrary, several epitaxial and axiotaxial components were observed on both Ge(001) and Ge(111) with a stronger texturing effect on the Ge(111).

5.2 Experimental procedure

Ni films, 30-nm-thick, were deposited at room temperature by magnetron sputtering on (i) Ge(001), (ii) Ge(111), (iii) 200-nm α -Ge on 100 nm $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$, and (iv) 50-nm Si_3N_4 on $\text{Si}(001)$. The first 3 substrates allow for the study of the effect of the crystallinity and orientation on nickel germanide formation while the fourth, which prevents reaction, enables to determine the Ni film properties as a function of temperatures. The base vacuum of the magnetron sputtering system was 1×10^{-9} Torr (1.3×10^{-7} Pa) and the Ar pressure during deposition was maintained at 4 mTorr (0.53 Pa). The deposition rate was 0.14 nm s^{-1} . Prior to deposition, the Ge substrates were cleaned with dilute HF (100:1). No additional cleaning steps have been used for the deposition of the freshly grown Si_3N_4 layers.

Ni-Ge reactions were monitored *in situ* during ramp anneals in a purified He atmosphere using time-resolved x-ray diffraction (XRD), diffuse light scattering, and resistance measurements. The concurrent measurements were performed at the X20C beamline of the National Synchrotron Light Source (NSLS) at Brookhaven National Laboratory. As-deposited samples were mounted in an annealing chamber aligned along the beamline and equipped with an x-ray-transparent Be window. The chamber was evacuated to 5×10^{-6} Torr (7×10^{-4} Pa), backfilled with purified He, re-evacuated, and then backfilled with 1 atm of He. As-deposited samples were annealed using linear temperature ramps from 100 to 900 °C at $3 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$. Substrate temperature was measured with a thermocouple and calibrated to better than $\pm 3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ using the Si-Au, Si-Al, and Si-Ag eutectic melting points. A W-Si multilayer monochromator provided an energy resolution of 1.5% at 6.9 keV ($\lambda = 0.1797 \text{ nm}$) with a typical intensity at the sample of $3 \times 10^{13} \text{ photons s}^{-1}$. The incident x-rays illuminated a sample area of $1 \times 2 \text{ mm}^2$. Each diffraction curve was collected with an acquisition time ranging from 0.5 to 2 s using a position-sensitive detector covering a 2θ range of 14° . *In situ* light-scattering measurements were carried out using a He-Ne laser light with a wavelength of 633 nm at an incidence angle of 65° with respect to the surface normal and scattering angles of -20° and 50° (with two separate detectors) providing information on changes in surface roughness for in-plane correlation lengths of 0.5 and 5 μm , respectively. Changes in sample resistance during annealing were measured *in situ* using standard four point probe geometry. When annealing 30 nm of Ni on Si_3N_4 in this ambient, no reaction

occurred, illustrating that there is negligible interaction between the annealing ambient and the Ni films.

High-resolution X-ray pole figure measurements were carried out at the NSLS X20A beamline. A Si monochromator was used to select the energy of the photon beam ($\lambda = 0.15406$ nm). This wavelength was chosen to simplify comparison with laboratory-based measurements carried out using Cu K α radiation. The sample was mounted on a four-circle diffractometer (Schultz geometry). A scintillation counter was used to detect the diffracted intensity. By fixing the sample and detector at given θ and 2θ angles, one fixes the d-spacing of the crystallographic planes in the films for which diffraction will be detected. The pole figure is then obtained by rotating the sample around the axis normal to its surface (ϕ scan) and around the axis that is formed by the intersection of the sample surface and diffraction plane (χ scan). The pole figures were acquired in steps of 0.5° in χ and ϕ ($0 \leq \chi \leq 85^\circ$ and $0 \leq \phi \leq 90^\circ$ for Ge(100), $0 \leq \phi \leq 120^\circ$ for Ge(111)). Reference χ and ϕ values were determined using peaks from the Ge substrate.

5.3 Results

A. Phase formation sequence

As-deposited samples were annealed using linear temperature ramps at 3°C s^{-1} in order to study the effect of the substrate on the phase formation sequence. Fig. 2 shows two contour plots of the logarithm of the scattered synchrotron x-ray intensity as a function of diffraction angle 2θ and annealing temperature T_a during the reaction of a

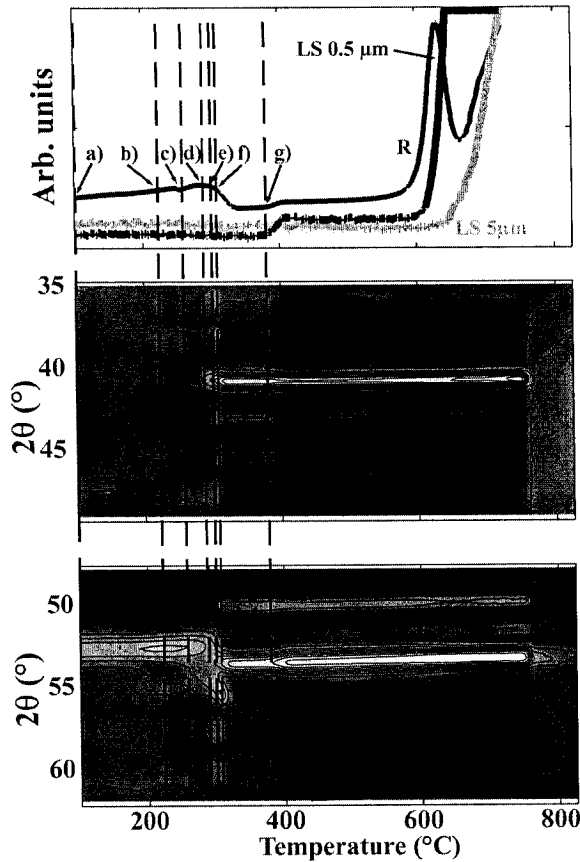


Figure 5-2: Resistance (R), light scattering (LS) signals, and XRD intensity contour maps ($\lambda = 0.1797$ nm, log scale intensity) plotted as a function of annealing temperature T_a during a thermal ramp at 3°C s^{-1} in purified He for a 30-nm-thick Ni layer deposited on α -Ge. LS 0.5 μm and LS 5 μm correspond to the light scattering intensity signals measured at angles selected to probe surface roughness variations for in-plane correlation lengths of 0.5 and 5 μm , respectively.

30-nm-thick Ni film with an α -Ge substrate. Since the angular range of the position sensitive detector for the synchrotron measurements is limited to 14° , the two plots represent two consecutive measurements on nominally identical samples and covering different 2θ windows. They are both presented in order to include the relevant peaks from the Ni-Ge system. The diffuse light scattering and resistance data plotted in Fig. 2 is useful in revealing microstructural changes in the film (e.g. agglomeration) that might not be visible in the X-ray diffraction signal.

The data in Figs. 2 and 3 clearly indicate that the Ni(111) peak at $2\theta = 52.6^\circ$ is present at the

beginning of the annealing treatment. The small shift, approximately 0.2° , with respect to the expected peak position²⁵ is attributed to the lack of precise sample height

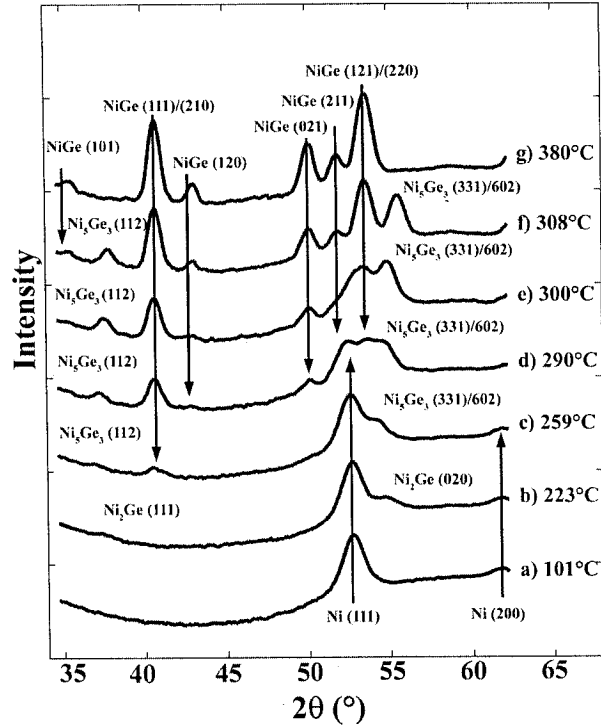


Figure 5-3: XRD scans, plotted on a logarithmic intensity scale, at various stages of the reaction of a 30-nm-thick Ni film deposited on α -Ge during a $3\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ thermal ramp. Scans are extracted from the *in situ* data in Fig. 2b at annealing temperatures T_a indicated by the dashed lines.

adjustment in the annealing chamber, which results in a systematic displacement of XRD peak positions as compared to those obtained in a powder diffractometer.

Several phase transformations are detected by XRD during annealing. In order to facilitate the determination of the film composition as a function of T_a , we have extracted XRD scans at temperatures indicated by dashed lines in Fig. 2 and plotted the results in Fig. 3. In addition, we present the derivative of the *in situ* resistance signal in Fig. 4.

The first phase transformation occurs near $T_a = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ as indicated by the emergence of a peak at $2\theta = 55^{\circ}$ (Fig. 2 and 3b) as well as a minimum in dR/dT_a (Fig. 4). The XRD peak can be attributed to a superposition of $\text{Ni}_5\text{Ge}_3(331)$ ($2\theta = 55.0^{\circ}$) and $\text{Ni}_5\text{Ge}_3(602)$ ($2\theta = 54.8^{\circ}$), although $\text{Ni}_2\text{Si}(020)$ ($2\theta = 55.8^{\circ}$) cannot be completely ruled out. Four additional XRD peaks appear for $T_a = 245\text{--}290\text{ }^{\circ}\text{C}$. The features at $2\theta = 40.5$, 50.0 and 54.2° can be indexed as $\text{NiGe}(111)$, (021) , and (220) while the peak near

$2\theta = 36.9^\circ$ could either be assigned to $\text{Ni}_5\text{Ge}_3(312)$ or $\text{Ni}_5\text{Ge}_3(021)$. We also note that $\text{Ni}_5\text{Ge}_3(602)/(331)$ planes may contribute to the signal at $2\theta = 54.2^\circ$. The appearance of these XRD peaks coincides with a minimum in dR/dT_a . Since NiGe is a low resistivity phase ($15 \mu\Omega\text{-cm}$) whose thickness exceeds that of the initial Ni film, its formation triggers a drop in the measured sheet resistance of the sample. As the temperature is further increased to $T_a = 259^\circ\text{C}$, the diffraction peaks associated with the Ni_5Ge_3 phase increase in intensity (Fig. 3d) while the dR/dT_a reaches a maximum value, both measurements providing evidence for the growth of Ni_5Ge_3 at the expense of Ni or, possibly, NiGe.

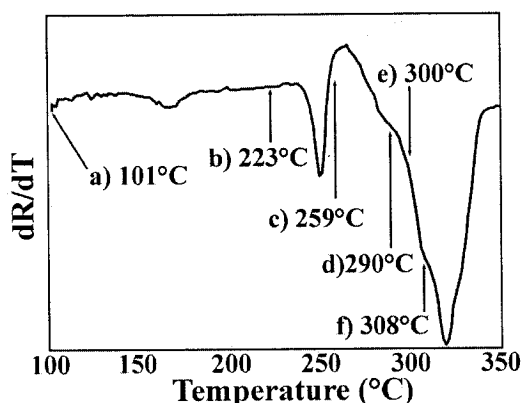


Figure 5-4: Derivative of the sheet resistance, measured in situ, plotted as a function of annealing temperature T_a during a thermal ramp at 3°C s^{-1} in purified He for a 30-nm-thick Ni layer deposited on α -Ge.

In the temperature range $T_a = 290$ - 308°C , the position of the Ni_5Ge_3 peak shifts towards higher angular values (fig. 3d-f) due to stress relief in the film as Ni is consumed. At the same time, the NiGe peaks increase in intensity. This is accompanied by a significant decrease in resistance as shown in Figs. 2 and 4.

Finally, the film completely transforms into NiGe, as evidenced by the presence of a large number of diffraction peaks for this low symmetry phase. The NiGe(101), (111)/(210),

(120), (021), (211) and (121) peaks are all visible in Fig. 4g. The resistance reaches its minimum value.

While the XRD data indicates that the NiGe phase is stable over an extremely wide range of annealing temperatures, light scattering and resistance signals measured *in situ* reveal that the film undergoes significant changes at temperatures as low as $T_a = 400\text{ }^\circ\text{C}$ during $3\text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$ ramp anneals. At $400\text{ }^\circ\text{C}$, the XRD background drops, the resistance and the $5\text{ }\mu\text{m}$ light scattering signals increase, and an intense Ge(220) peak appears at 53° , overlapping with the existing NiGe peak. These features are all indicative of the crystallization of the α -Ge substrate. The interface roughens as grains are formed in the underlying Ge film which leads to an increase in the overall sheet resistance even though the substrate's sheet resistance may have been reduced by the crystallization process.

For temperatures above approximately $600\text{ }^\circ\text{C}$, one observes a peak in the resistance and an increase in the light scattering signals (Fig. 2). These changes are associated with the morphological instability of the NiGe layer and is typical of layer inversion⁽⁶⁰⁾ in which the film minimizes its surface energy by inverting the NiGe and germanium layers. While the inversion is occurring, the film is extremely non-uniform and the resistance increases drastically. Once the inversion is complete, the film roughness decreases to some extent and the resistance drops. The subsequent increase in resistance corresponds to the agglomeration of the film. The NiGe phase melts at $760 \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$, in agreement with the NiGe-Ge eutectic temperature from the binary phase diagram in Fig. 1. We also note that thermal expansion coefficients of NiGe are apparently highly anisotropic, as evidenced by the shift of the NiGe(111) and (120) peaks by 0.1 and 0.6° , respectively, over the temperature range 335 to $740\text{ }^\circ\text{C}$.

The *in situ* data from an identical Ni film deposited this time on a single-crystal Ge(001) substrate is presented in Fig. 5. Note that the resistance signal is not shown since it is dominated by the behavior of the thick substrate. At first sight, the reaction on Ge(100) is very similar to what was observed for Ni on α -Ge. However, all temperatures are shifted to slightly higher values.

The use of a single-crystal substrate may also lead to the development of preferred orientations in the reacted film. It is important to remind here that the *in situ* XRD setup uses a fixed angle of incidence and a linear detector array covering a 2θ range of 14° . Thus, we probe planes with orientations ranging from $+3.5^\circ$ to -3.5° from the sample surface depending on the 2θ angle. This is in sharp contrast to standard θ - 2θ powder diffraction scans which are sensitive to lattice planes nearly parallel to the surface of the film. By placing the measurement chamber at $\theta = 18^\circ$ (angle between the incident beam and the surface), the central section of the detector near $2\theta = 36^\circ$ will be most sensitive for planes nearly parallel to the surface. The use of this diffraction condition maximized the signal for the metal-rich peaks around 36° (Fig. 5), indicating that these planes of the nickel rich phases are preferentially aligned parallel to the Ge(001) surface.

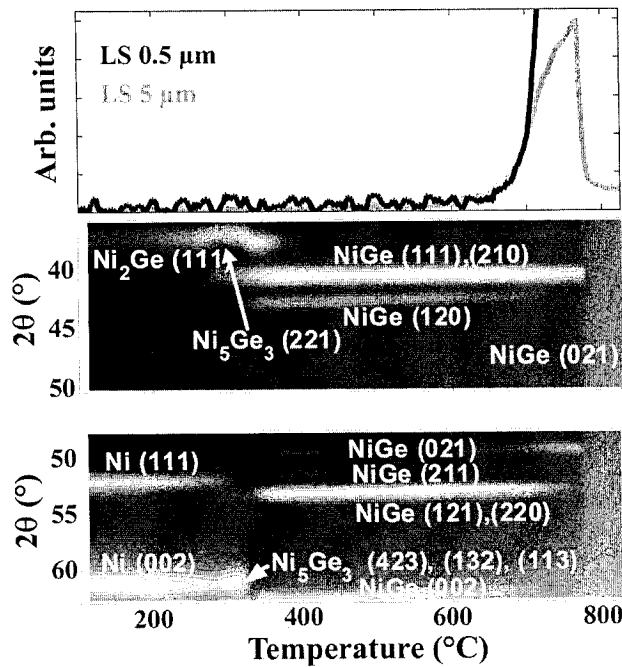


Figure 5-5: Light scattering (LS) signals and XRD intensity contour maps ($\lambda = 0.1797$ nm, log scale intensity) plotted as a function of annealing temperature T_a during a thermal ramp at 3°C s^{-1} in purified He for a 30-nm-thick Ni layer deposited on Ge(001). LS 0.5 μm and LS 5 μm correspond to the light scattering intensity signals measured at angles selected to probe surface roughness variations for in-plane correlation lengths of 0.5 and 5 μm , respectively.

Indications of differences in stability for grains in different orientations can be extracted from the behavior near the melting point. When approaching the eutectic temperature, most of the NiGe peaks weaken, while the NiGe(021) peak becomes more intense. This suggests that grains having their NiGe(021) planes nearly parallel to the surface are favored at high temperature.

The resistivity of NiGe films obtained from the reaction with an undoped Ge(001) was measured *ex situ* at room temperature using a four-point probe setup. Assuming

that the 30-nm-thick Ni film resulted in a 73-nm-thick NiGe layer according to known crystal structures, the sheet resistance of $2.1 \Omega/\square$ translates into a resistivity of $15 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. This value is comparable to the resistivity of NiSi and CoSi₂ films currently used as contacting materials for Si-based microelectronic devices.

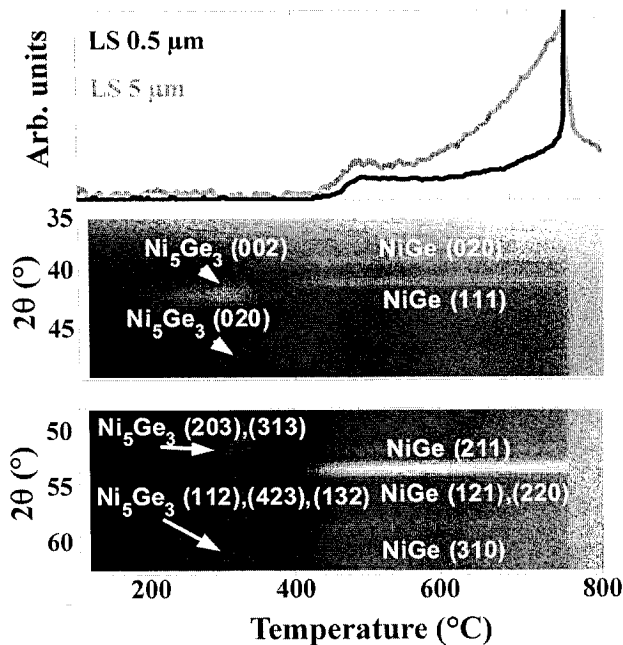


Figure 5-6: Light scattering (LS) signals and XRD intensity contour maps ($\lambda = 0.1797$ nm, log scale intensity) plotted as a function of annealing temperature T_a during a thermal ramp at 3°C s^{-1} in purified He for a 30-nm-thick Ni layer deposited on Ge(111). LS $0.5\ \mu\text{m}$ and LS $5\ \mu\text{m}$ correspond to the light scattering intensity signals measured at angles selected to probe surface roughness variations for in-plane correlation lengths of 0.5 and $5\ \mu\text{m}$, respectively.

likely parallel to the surface, as the angle between Ni(110) and Ni (111) is 36° . Second, the Ni-rich phases are difficult to identify due to the limited number of diffraction peaks. The four weak, broad peaks observed at 42° , 48° , 52° , and 60° can be attributed to the (002), (512), (203)/(313), and (112)/(423)/(132) planes of Ni_5Ge_3 . Furthermore, Ni_2Ge planes could also fit these peaks, although with a lesser accuracy.

Another difficulty in the determination of the phase sequence arises from the fact that no peaks are visible in the $T_a = 360\text{--}380^\circ\text{C}$ range, again indicating a much textured

The reaction between Ni and Ge(111) results in a very different behavior than that observed for $\alpha\text{-Ge}$ and Ge(100) (Fig. 6). First, no XRD peak is observed within the measured angular window for the as deposited Ni film, indicating a strongly textured Ni film (the Ni(111) and Ni(002) would have been visible in the measured 2θ window for a randomly textured film).

Complementary χ -scans showed the presence of Ni(111) at angle between $\chi = 26^\circ$ and 46° . This suggests that Ni(110) planes are

layer. *Ex situ* experiments on a sample heated to 360 °C and subsequently quenched revealed intense peaks corresponding to a d-spacing of 0.173 nm at an elevation angle $\chi = 17.5^\circ$ for azimuthal angles ϕ equally spaced 60° apart. These peaks are not due to the substrate since the (311) planes, which have a d-spacing of 0.171 nm, are not located at $\chi = 17.5^\circ$ off the (111) surface. The absence of diffraction peaks in the *in situ* measurement is therefore not due to the presence of an amorphous layer. Instead, the measurement on the quenched sample indicates that Ni has reacted with the Ge(111) substrate to form a strongly texture germanide layer. Unfortunately, the precise composition of this germanide phase could not be determined, since Ni_2Ge , Ni_5Ge_3 , and NiGe all have planes that could fit the peak observed *ex situ* in the quenched sample.

Fig. 6 shows that the NiGe phase emerges at $T_a = 380^\circ\text{C}$ and has completely formed by 440°C . The NiGe film texture, however, is totally different than on $\text{Ge}(001)$. Indeed, the $\text{NiGe}(120)$ and (021) peaks observed on $\text{Ge}(001)$ are absent on $\text{Ge}(111)$. Similarly, $\text{NiGe}(310)$ and (020) emerge only on the $\text{Ge}(111)$ substrate. It is interesting to note that the (020) peak is so weak in powder diffraction that it is not tabulated in the powder diffraction file. Therefore a strong preferential alignment from the NiGe (020) plane with the $\text{Ge}(111)$ surface is expected.

The pole figures for the NiGe film formed from the α -Ge substrate are essentially featureless with only small intensity peaks arising from the (220) planes of the underlying Ge(001) substrate for which the Bragg condition is nearly satisfied. Such behavior is typical of a randomly oriented film, and is expected for the reaction with an amorphous substrate.

In sharp contrast, pole figures obtained from NiGe films grown from the reaction with a crystalline substrate reveal very rich and complex patterns. While the NiGe films are polycrystalline, the different grains are apparently far from randomly oriented. As expected, the patterns on the pole figures exhibit the three- or four-fold symmetry characteristic of the Ge(111) or Ge(001) substrate. This is a direct indication that the orientation of the grains in the film is determined by the orientation of the single crystal Ge substrate. The abundance of features suggests that several texture components are present in the films. These texture components should be considered as families of grains that share a given constraint on grain orientation with respect to the single crystal substrate.

Before attempting a detailed analysis of these different texture components, we would like to emphasize that the simple fact that epitaxial alignments are occurring in these films is very surprising. Indeed, one generally only expects a tendency for epitaxial growth in films for which the crystal structure and lattice parameters are closely matched to the crystallographic structure of the substrate (e.g. SiGe or NiSi₂ on Si). Since NiGe has an orthorhombic structure that is not related to the cubic Ge structure in any obvious way, one would not have anticipated such a strong tendency for epitaxial alignment of

the grains in these films. In fact, the reaction products of most solid-state reactions (e.g. silicides, intermetallics for solders) are generally assumed to consist mainly of randomly oriented grains, a couple of exceptions notwithstanding (e.g. CoSi_2 , NiSi_2 and PdSi on Si). Recent work e.g. on orthorhombic C54- TiSi_2 ,⁽⁶⁷⁾ orthorhombic NiSi ,^(66,84) tetragonal FeSi_2 ,⁽⁶⁹⁾ and the present results for orthorhombic NiGe clearly demonstrate that one should not assume that polycrystalline product phase is necessarily randomly textured.

The various texture components for NiGe on $\text{Ge}(001)$ and $\text{Ge}(111)$ were identified, and are listed in Tables I and II, while the calculated positions of the poles that correspond to these orientations are shown in Fig. 8. The texture components can be classified into three categories. The epitaxial components give rise to high intensity spots in the pole figures, fiber texture results in circular lines centered around the middle of the pole figure, while axiotaxial components yields patterns of lines. For example, in the case of the $\text{Ge}(111)$ substrate, a strong fiber texture is observed at $\chi = 68^\circ$ on the (211) pole figure and $\chi = 38^\circ$ on the (021) pole figure. These signatures correspond to a fiber texture where the $\text{NiGe}(010)$ plane is parallel to the interface. On those circles, some points are more intense (Fig. 8b, component A_{111}). Those intense spots are caused by grains for which the orientation is fixed by two constraints: having both the $\text{NiGe}(010)$ plane parallel to the $\text{Ge}(111)$ surface as well as having the $\text{NiGe}(001)$ parallel to $\text{Ge}(\bar{1}10)$.

On $\text{Ge}(001)$, we identified five different epitaxial components and two axiotaxial components. One can identify the contamination from the substrate peak at $\phi = 45, 135, 225$, and 315° for $\chi = 45^\circ$ (four-fold symmetry). The ratio between the maximum and

minimum intensity is 14, a relatively low value indicating that no specific texture component is quite preferred over the other. It also implies that although some points of the pole figure show a low diffracted intensity, they still represent a non-negligible number of randomly oriented grains. No fiber texture was observed on this substrate. Weak features in the pole figures indicate a tendency for alignment of the NiGe(121), (220), and (211) lattice planes with Ge {110} lattice planes in the substrate, a new type of texture termed axiotaxy. The plane alignment is possible because of the similar plane spacing of these NiGe planes (NiGe $d_{121}=1.997$, $d_{220}=2.05$ $d_{211}=2.12$) and Ge(220) planes ($d=2.00$) and leads to a significant lowering of the interfacial energy. We refer the reader to ^(66,68) for a detailed discussion of this phenomenon as observed in films of NiSi, CoSi₂ and FeSi₂ formed on single crystal Si substrate.

TABLE 5.1: Texture components in NiGe/Ge(001)

Label	Symbol in Fig. 9	Texture components
A ₀₀₁	○	NiGe(130) Ge(001), NiGe(310) Ge($1\bar{1}1$)
B ₀₀₁	×	NiGe($4\bar{5}4$) Ge(001), NiGe(001) Ge(011), NiGe(301) Ge($\bar{1}10$), NiGe($30\bar{1}$) Ge(101)
C ₀₀₁	□	NiGe(161) Ge(001), NiGe($30\bar{1}$) Ge($\bar{1}10$)
D ₀₀₁	◇	NiGe(210) Ge(001), NiGe($30\bar{1}$) Ge(011), NiGe(001) Ge($\bar{1}10$)
E ₀₀₁	+	NiGe(120) Ge(001), NiGe(001) Ge($\bar{1}10$)
F ₀₀₁	▽	NiGe(121) Ge(220)
G ₀₀₁	⊗	NiGe(220) Ge(220)

TABLE 5.2: Texture components in NiGe/Ge(111)

Label	Symbol in Fig. 10	Texture components
A ₁₁₁	○	NiGe(010) Ge(111), NiGe(30 $\bar{1}$) Ge(01 $\bar{1}$), NiGe(001) Ge($\bar{1}$ 10)
B ₁₁₁	⊗	NiGe(010) Ge(111), NiGe(100) Ge(01 $\bar{1}$)
C ₁₁₁	×	NiGe(210) Ge(111), NiGe(001) Ge(1 $\bar{2}$ 1)
D ₁₁₁	☆	NiGe(101) Ge(111), NiGe(010) Ge(01 $\bar{1}$)
E ₁₁₁	+	NiGe(100) Ge(111), NiGe(001) Ge(1 $\bar{2}$ 1)
F ₁₁₁	◇	NiGe(312) Ge(111), NiGe(100) ~ Ge(100) (nearly parallel)
G ₁₁₁	□	NiGe(410) Ge(111), NiGe(001) Ge($\bar{1}$ 01)
H ₁₁₁	⊕	NiGe(100) Ge(111), NiGe(001) Ge(01 $\bar{1}$)
I ₁₁₁	▽	NiGe(121) Ge(220)
J ₁₁₁	⊙	NiGe(220) Ge(220)
K ₁₁₁	-	NiGe(211) Ge(220)

The texture observed on Ge(111) is different than the one shown on Ge(001). First the Ge(220) substrates peak can be observed at $\phi = 60, 180$ and 300° with $\chi = 35^\circ$. Eight epitaxial components are identified, three of which are related to two strong fiber components (NiGe(010) or (101) planes parallel to the surface). As expected from the *in situ* results, the NiGe(020) peak represents the strongest texture for NiGe/Ge(111). This

explains the strength of the peak in the θ - 2θ scan despite its small structure factor. Some weak axiotaxial patterns are also observed. The presence of an intense fiber texture is the main difference with Ge(001). The ratio of the maximum intensity over the minimum intensity is 140, ten times larger than for NiGe films formed on Ge(001). This indicates the texture observed on Ge(111) is much stronger than on Ge(001).

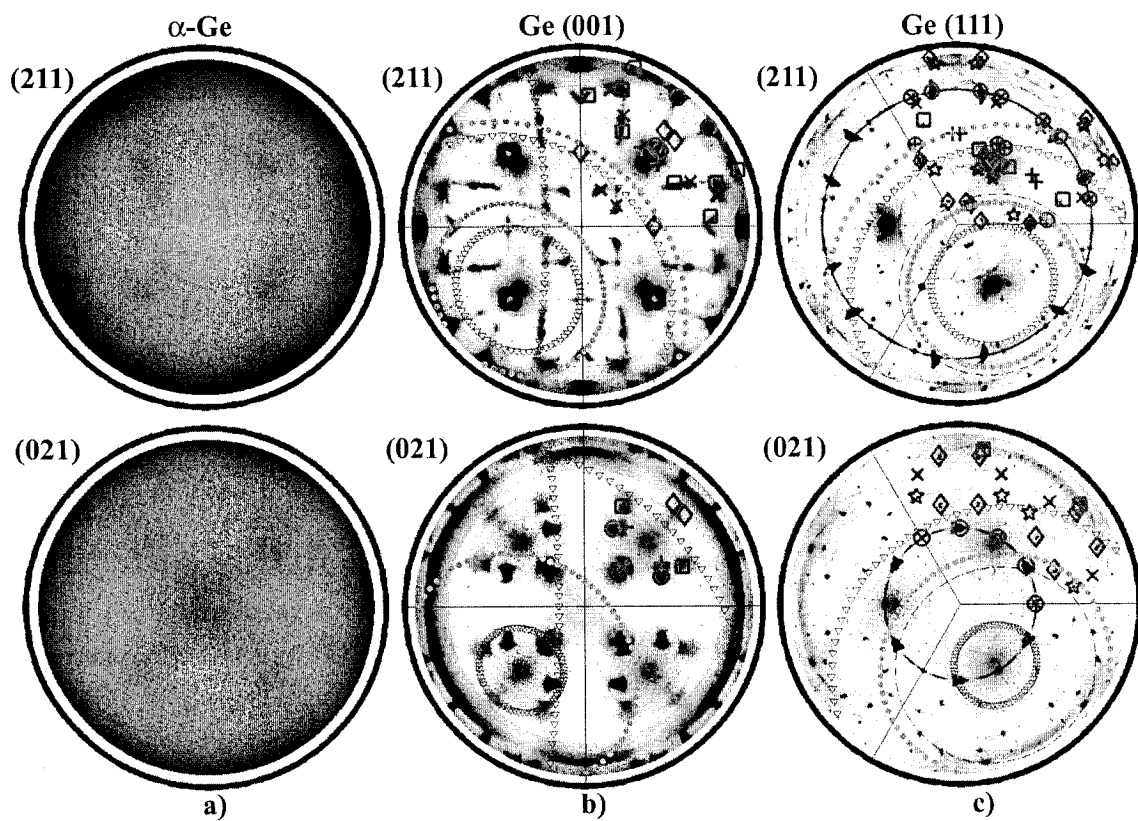


Figure 5-8: 211 ($d = 0.212$ nm) and 021 ($d = 0.205$ nm) pole figures, from a polycrystalline NiGe film obtained from the reaction of a 30-nm-thick Ni film with Ge after annealing at $T_a = 450$ °C for 90 s in purified He: (a) α -Ge, (b) Ge(001), (c) Ge(111). Symbols for the texture components are defined in Tables I and II

5.4 Discussion

The reaction of 30 nm Ni on Ge was shown to depend quite strongly on the crystalline nature of the Ge substrate (α -Ge, Ge(001) or Ge(111)). Two major points can be extracted from these results. First, the phase formation sequence occurring on Ge(111) show fundamental differences from that of the other two substrates. Second the texture of the NiGe films on each of the substrate studied show both different texture characteristics and degree of “texturing”.

The reactions between Ni and α -Ge or Ge(001) are relatively similar, although the formation of phases take place at lower temperatures on amorphous substrate. This reduced reaction temperature on α -Ge is expected on the basis of thermodynamics since the enthalpy of formation (ΔH) of the different phases will be larger for α -Ge. Indeed, in the case of α -Ge, the ΔH of the reactions comprises the ΔH of crystallization of Ge. Interestingly, both reactions show the simultaneous growth of two phases, NiGe and Ni₅Ge₃. Normally, for thin film reactions, one expects to observe a reaction whereby different phases are formed sequentially, rather than simultaneously. The understanding of the processes that are responsible for the simultaneous growth of two phases in these thin films poses a challenge that still needs to be resolved. We can still point out that the simultaneous growth of phases is similar to the behavior observed in bulk diffusion couples in which all phases (stable phases at experimental temperatures) eventually grow simultaneously. The importance of interfacial energies, reaction rates at interfaces and the reduction in scales coupled with different diffusion kinetics in the various phases

are typically blamed (considered responsible) for the observed sequential growth in thin films. The simultaneous growth of Ni_5Ge_3 and NiGe is therefore closer to a bulk behavior perhaps because the interfaces do not play such an important role here and/or possibly because the diffusion of reactants in Ni_5Ge_3 and NiGe occur at similar rates.

Although the reactions on $\alpha\text{-Ge}$ and $\text{Ge}(001)$ follow a similar reaction sequence, the resulting NiGe films exhibit different texture. The film formed on amorphous Ge shows a random texture, while the NiGe grains formed on $\text{Ge}(001)$ exhibit preferred orientation and epitaxial alignment with the substrate.

The reaction of Ni on $\text{Ge}(111)$ displays remarkably different characteristics compared to the reactions with the other two substrates. Although the Ni films were deposited simultaneously, the initial film textures are very different. In fact, in the in situ geometry used, no Ni peak could be observed for the $\text{Ge}(111)$ substrates. Upon deposition of the Ni film on $\text{Ge}(111)$ the Ni grains are therefore selecting orientations other than the (111) and (002) typically observed. The phase formation observed during the solid-state reaction is also different from the reactions on $\alpha\text{-Ge}$ and $\text{Ge}(001)$. The Ni_5Ge_3 phase in the case of $\text{Ge}(111)$ are not as easily observed, but remains to higher temperatures. The lower XRD intensities are either indicating of a much smaller grain microstructure (nearly amorphous), or of a microstructure that is strongly oriented in another direction than the geometry probed in this experiment (nearly epitaxial). The lower temperature appearance of Ni_5Ge_3 , the lack of simultaneous growth and the higher temperature of formation for the NiGe all suggest a low energy interface between the Ni_5Ge_3 and the $\text{Ge}(111)$. Because this interface would be preferable, the appearance of

NiGe to form the system $\text{Ni}_5\text{Ge}_3/\text{NiGe}/\text{Ge}$ would not only eliminate this low energy interface but generate two new ones of “possibly” higher energy. This low energy $\text{Ni}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$ interface could therefore be the cause of a delayed NiGe formation.

The texture of the NiGe film on Ge(111) growing in these conditions and forming at higher temperature is also remarkably different as compared to the Ge(001) substrate. The ratio between the most intense point on the (211) pole figure and the background level is 140 for the Ge(111) substrate as compared to only 14 for the Ge(001) substrate. The texture of NiGe film on the (111) substrate is stronger than on the (001), which contains a larger fraction of randomly oriented grains. This increase texturing may have multiple origins. As discussed above, the possible presence of a very textured and more stable Ni_5Ge_3 could favor a possible template growth of the NiGe or simply affect the diffusion kinetics at the interface allowing NiGe grains to select low energy orientations. The increase texturing in this NiGe layer could also be related to the higher temperature formation which also would allow selection of lower energy grain orientations.

In summary, NiGe formed on α -Ge is randomly textured, since there is no long range order in the substrate. On Ge(001) the single crystal nature of the substrate results in a textured NiGe film, with a phase formation sequence similar to that of Ni on α -Ge in which Ni_5Ge_3 and NiGe show simultaneous growth. Finally, the formation of NiGe on Ge(111) occurs at higher temperature and after the Ni_5Ge_3 is completely formed, showing a strong influence not only of the crystallinity of the substrate but also on its orientation, leading to a strongly textured NiGe film.

5.5 Conclusion

The solid-state reaction between a 30-nm-thick Ni film and Ge substrates was investigated using *in situ* XRD, diffuse light scattering, and four-point probe electrical measurements. Our results reveal that Ni_5Ge_3 and NiGe appear consecutively on Ge(111) while they grow simultaneously on α -Ge and Ge(001). Furthermore, phase formation temperatures depend strongly on the nature of the substrate being the lowest on α -Ge and the highest on Ge(111). X-ray pole figure measurements of the NiGe phase obtained from the reaction with an amorphous substrate indicate a completely random texture while several epitaxial and axiotaxial texture components are observed on both Ge(001) and Ge(111).

Acknowledgments

The authors thank Roy Carruthers of IBM Research for film deposition, Dr. Jean Jordan-Sweet for her assistance at the X20 beamline at the NSLS. This work was in part supported by the Natural Sciences and Engineering Council of Canada (NSERC) and the Canada Research Chair program. The research was carried in part at the National Synchrotron Light Source, Brookhaven National Laboratory, which is supported by the U.S. Department of Energy, Division of Materials Sciences and Division of Chemical Sciences, under Contract No. DE-AC02-98CH10886.

Chapitre 6: Discussion générale et recommandation

6.1 Germaniure pour effectuer des contacts sur germanium

Nous avons défini dans ce mémoire des critères pour guider la sélection de candidats adéquats pour la réalisation de contacts sur Ge dans des circuits microélectroniques. Dans un premier temps, nous discuterons des différents germaniures par rapport à ces critères: une faible résistivité, la gravure sélective du métal par rapport au germaniure, une basse température de formation, une faible consommation de germanium, une faible sensibilité à l'oxydation et une stabilité sur une large plage de température. Nous devons mentionner au lecteur que toutes les températures indiquées dans cette section font référence à des recuits effectués à 3°C/s, sauf lorsque mentionné explicitement.

Tout d'abord, les réactions observées pour quelques métaux sont empreintes d'oxydation malgré la présence d'une couche d'encapsulation de α -Ge. Parmi ceux-ci on retrouve Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta et Mn. Malgré l'oxydation, il est possible d'obtenir une phase de résistance de feuille relativement faible lors de la réaction de Ta avec Ge, soit 18 ohm/sq (TaGe_2). Ce n'est pas le cas pour le Ti, pour lequel, toutefois, des études rapportent la

couche d'encapsulation de 5nm de Ge. Des expériences futures pourraient focaliser sur la mise au point de couches d'encapsulation de meilleure qualité pour minimiser davantage l'oxydation des couches minces. On pourrait alors déterminer si certains des composés des métaux mentionnés plus haut et du germanium pourraient être adéquats pour la microélectronique.

Plusieurs systèmes ne présentent pas de problème d'oxydation, mais ne forment pas de phase de basse résistivité. En effet, si on considère que la phase formée doit avoir une résistivité de moins de $130 \mu\Omega\text{cm}$, on peut donc éliminer d'emblée le Cr, Mo, W, Re, Ru, Ir et Rh.

Il reste donc 6 métaux et leur germaniures Fe, Cu, Co, Pt, Pd et Ni. L'évolution de leur résistance en fonction de la température est présentée au chapitre 4 (figure 6) et en annexe.

Le fer présente une phase de relativement basse résistivité : FeGe_2 ($129 \mu\Omega\text{cm}$). Cependant, cette résistivité est considérablement plus élevée que celles obtenues pour les autres phases retenues. De plus, sur substrat monocristallin, cette phase se forme à 745°C (voir Figure 8.12-), une température s'approchant du point de fusion du germanium, et à laquelle la dégradation morphologique de la couche mince est rapide.

La phase Cu_3Ge ($24 \mu\Omega\text{cm}$) présente le problème inverse, cette phase se forme à basse température, mais se dégrade aussi à basse température comme le montre l'augmentation de la résistance. En fait, une première augmentation de la résistance à 250°C (voir figure 8-12-3) est causée par la cristallisation du $\alpha\text{-Ge}$. Par la suite, une augmentation plus drastique est observée à partir d'environ 350°C . Cette température est beaucoup trop faible étant donné que les procédés de métallisation actuels requièrent au minimum des recuits à 400°C pour une heure. L'utilisation de cette phase nécessiterait donc une évolution drastique des procédés ou une stabilisation importante de la phase par un alliage.

Le cobalt possède deux phases potentielles pouvant servir de contact soit le Co_5Ge_7 et CoGe_2 ($68 \mu\Omega\text{cm}$). La première se forme à une température raisonnable sur $\text{Ge}(001)$, soit 450°C , et est stable jusqu'à 660°C . À cette température se forme CoGe_2 et on observe alors une augmentation de la rugosité de surface. Ce point fait en sorte que Co_5Ge_7 est une phase préférable à CoGe_2 pour effectuer des contacts du côté morphologie. Toutefois, sur substrat amorphe, la phase Co_5Ge_7 coexiste avec CoGe_2 sur toute la plage de température où elle est stable. Une telle couche comporte donc de trop grandes non uniformités et serait donc inutilisable en microélectronique.

Les germaniures de Pt montrent des problèmes similaires au système Co-Ge. Trois composés pourraient potentiellement être utilisés pour effectuer des contacts : PtGe $44 \mu\Omega\text{cm}$, Pt_2Ge_3 et PtGe_2 $48 \mu\Omega\text{cm}$. PtGe et Pt_2Ge_3 sont stables sur une plage de

température de moins de 100°C et chevauchent les phases les précédant et les suivant. PtGe_2 est stable morphologiquement entre 500°C et 700°C. Toutefois, cette phase engendre une légère augmentation de la rugosité de surface.

Le PdGe est parmi les germaniures les plus intéressants. Il a une résistivité de 30 $\mu\Omega\text{cm}$, se forme à basse température (280-320°C), et est stable sur une large plage de température. Le seul point négatif est la dégradation morphologique observée à partir de 530°C sur $\alpha\text{-Ge}$ et à 600°C sur Ge(001).

NiGe est le composé le plus prometteur. Il a la plus basse résistivité, 22 $\mu\Omega\text{cm}$, et tout comme PdGe, il se forme à basse température, (300-320°C), est présent sur une large plage de température, 300-760°C et consomme peu de germanium. La dégradation morphologique de NiGe est aussi le principal problème pouvant être rattaché à son utilisation. Ce composé commence à se dégrader à 540°C sur $\alpha\text{-Ge}$ et à 600°C sur Ge(001).

Si on considère les deux composés les plus prometteurs, NiGe et PdGe, et que l'on compare avec le siliciure de nickel actuellement utilisé en microélectronique, on peut apprécier l'ampleur de la difficulté de les implémenter sur des circuits intégrés à grande échelle. Un des problèmes importants de NiSi est sa stabilité morphologique¹⁹. Cependant, pour un même dépôt de 30nm Ni sur Si effectué à 3°C/s, on n'observe pas de dégradation morphologique de NiSi avant 810°C (figure 6.1). Comme des problèmes

de stabilité morphologique pour la phase de NiSi sont actuellement observés lors de son implantation sur des circuits de microélectronique, nous pouvons donc prévoir que l'implémentation à grande échelle de transistors de germanium utilisant NiGe et PdGe ne sera pas facile et demandera la recherche d'agents stabilisateurs de ces composés ou encore l'abaissement des températures utilisées dans les étapes subséquentes à la réalisation du germaniure. Ainsi il est fort probable que le NiGe se retrouve d'abord dans une technologie qui requiert un budget thermique moins grand que la technologie CMOS.

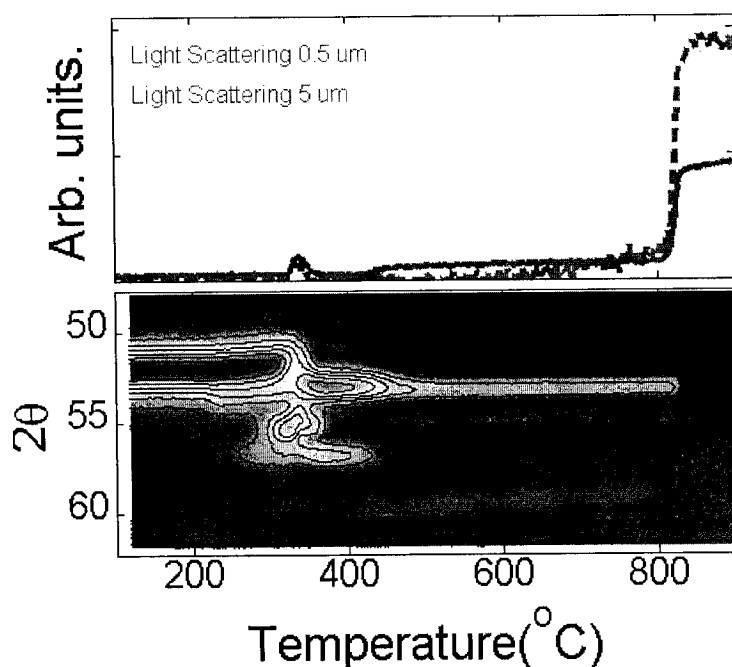


Figure 6-1: La réaction de 30 nm de Ni sur substrat de Si (100), He purifié, rampe de 3°C/s

6.2 Les germaniures et les germano-siliciures

L'étude des germaniures est essentielle pour une compréhension détaillée des systèmes ternaires métal-Ge-Si. Ainsi, nous sommes à la recherche de d'une phase où les atomes de Ge et Si sont miscibles et n'entraînent pas de ségrégation. Bien que n'étant pas une condition nécessaire ou suffisante pour qu'il y est miscibilité, la compatibilité des structures cristallines du germaniure et du siliciure associé à un même métaux constitue une première piste importante pour déterminer les germano-siliciures potentiellement stables morphologiquement. Le tableau 6-1 permet de comparer les structures cristallines des siliciures et germaniure intéressants

Tableau 6-1 : Compatibilité des germaniures et des siliciures de basse résistivité

Siliciure ou germaniure	Type de structure cristalline
NiGe	MnP
NiSi	MnP
PdGe	MnP
PdSi	MnP(metastable)
PtGe ₂	Cfe ₂
PtSi ₂	n'existe pas
PtGe	MnP
PtSi	MnP
Pt ₂ Ge ₃	Pt ₂ Ge ₃
Pt ₂ Si ₃	Pt ₂ Sn ₃ (metastable)
CoGe ₂	PdSn ₂
CoSi ₂	CaF ₂
Co ₅ Ge ₇	Co ₅ Ge ₇
Co ₅ Si ₇	n'exsite pas

Les composés ayant la plus forte probabilité d'être miscibles sont donc NiGe et NiSi ainsi que PtSi et PtGe. Tous ont une structure MnP. Toutefois, tous les autres siliciures

et germaniures ici présentés ne sont pas miscibles à priori, étant donné qu'ils n'ont pas la même structure cristalline.

6.3 Autre comportement : cristallisation du germanium amorphe et texture

Bien que notre étude porte sur le choix des meilleurs germaniures pour effectuer des contacts sur substrat de germanium, nous avons pu observer des phénomènes physiques sur l'ensemble ou sur quelques germaniures qui pourraient avoir des impacts technologiques dans d'autres secteurs. Ainsi les données présentées en annexe (rugosité, résistance, séquence de phase, gamme de stabilité en température), pourraient permettre d'identifier les meilleurs candidats pour des applications pour lesquels d'autres critères de sélection sont importants. Parmi les phénomènes physiques intéressants observés lors de notre étude, on retrouve notamment la cristallisation du germanium amorphe en fonction de la nature du métal en surface, l'expansion anisotrope de quelques composés, la croissance simultanée de deux phases et, pour plusieurs composés, une dépendance entre l'orientation cristalline du substrat et la texture de l'échantillon.

Les résultats obtenus au cours de ce mémoire ont permis de déterminer que le dépôt de couches minces de certains matériaux sur la surface d'un substrat de germanium amorphe permet de cristalliser celui-ci à plus basse température que pour le germanium amorphe pur. Le Cu, le Pd et le Ni sont les trois métaux qui abaissent le plus la

température de cristallisation. Dans chaque cas où la température de cristallisation du germanium est abaissée de manière significative, on remarque la présence d'un germaniure. Cette observation permet de renforcer l'hypothèse selon laquelle la présence d'un germaniure joue un rôle dans ce phénomène.

Une différence de texture entre les germaniures formés sur Ge(001) et sur α -Ge a été observée pour 14 des 20 métaux étudiés. Ceci laisse croire que la présence d'orientation préférentielle des grains est relativement commune. Des études plus poussées de texture ont été effectuées pour NiGe formés sur substrat Ge (001), Ge(111) et α -Ge. Il a été observé qu'un substrat amorphe produit une texture aléatoire, que le substrat Ge(001) favorise certaines orientations préférentielles ainsi que certaines composantes axiotaxiales et de même que le substrat Ge(111) pour lequel toutefois certaines orientations sont beaucoup plus préférentielles. En effet, le ratio signal maximum sur signal minimum est de 14 pour le substrat Ge(001) et 140 pour Ge(111). De plus, on observe une séquence de formation de phases clairement différente entre le substrat Ge(111) et les substrats Ge(001) et α -Ge. En effet même si le dépôt a été réalisé simultanément sur les deux substrats, la texture des couches minces de Ni déposé diffère. Il en découle une séquence de phase montrant des textures et températures de formation tout à fait différentes autant pour les phases riches en Ni que pour NiGe. On peut en effet observer la formation simultanée de Ni_5Ge_3 et NiGe sur du Ge (001) et α -Ge contrairement à Ge (111). Ceci implique que certaines orientations minimisent tellement l'énergie de surface qu'une phase peut être présente sur une plus large plage

de température. Les interactions de surface produites par un substrat (111) avec le Ni et ses germaniures sont donc beaucoup plus importantes que celle observés sur Ge(001).

6.4 Expérience future : barrière Schottky, oxydation et gravure sélective

Suite aux expériences effectuées pour ce mémoire, il est possible de déterminer quelles seraient les étapes à venir pour identifier le meilleur matériau pour réaliser des contacts sur Ge. Notamment, une étude des barrières Schottky des germaniures ; une étude plus approfondies de techniques pour limiter l'oxydation des films, en particulier au niveau des technique de dépôt et de l'encapsulation des couches ; et une étude de la chimie des germaniures de manière à pouvoir effectuer une gravure sélective.

Au cours de cette étude, on a tenu compte de la résistivité des matériaux pour réaliser les contacts et non de l'injection du courant entre le métal et le semi-conducteur. Pour les dimensions actuelles des dispositifs, le terme limitant est surtout la résistance associée à la résistivité du contact. Toutefois, dans des dimensions plus faibles, le terme relatif à l'injection des charges peut devenir prédominant. L'injection du courant dépend exponentiellement de la différence entre le travail de sortie du métal et du semi-conducteur (énergie du vide - niveau de Fermi). Le travail de sortie du semi-conducteur dépendant du dopage, on peut donc favoriser l'injection d'un type de porteur de charge en effectuant un fort dopage. Ainsi un matériau pour lequel le niveau de Fermi est situé

au milieu de la bande interdite du germanium intrinsèque pourra, à l'aide d'un dopage approprié, être utilisé pour effectuer des contacts aussi bien sur substrat fortement dopé p que n. Toutefois, si le niveau de Fermi du métal est plus proche de la bande de valence, il sera plus facile d'effectuer des contacts sur substrat dopé p que n. L'idéal pour la technologie CMOS utilisant un seul germaniure est donc un matériau ayant un niveau de Fermi au milieu du gap. Il serait intéressant de poursuivre l'étude entamée ici en tenant compte de l'alignement des bandes entre les métaux et le Ge. Si on considère la possibilité d'utiliser deux germaniures, les meilleurs matériaux pourraient être tout autres.

De plus, pour sept composés les résultats montrent la présence d'oxygène. De manière à améliorer les résultats obtenus pour ces matériaux, il serait souhaitable d'étudier davantage la provenance de la contamination en utilisant différents paramètres de dépôt, de nettoyage et d'encapsulation.

Finalement, la chimie de l'oxyde de germanium est très différente de celle du silicium : il est soluble dans l'eau. Ceci a pour impact que les solutions utilisées pour graver sélectivement les métaux de leurs siliciures en microélectronique ne seront pas nécessairement sélectives pour ces mêmes métaux et les germaniures. L'implémentation d'un procédé «SAG» nécessite donc d'investiguer davantage ce point.

Chapitre 7: Conclusion

L'objectif principal de ce projet de maîtrise était de contribuer au développement des procédés de métallisation pour des circuits intégrés utilisant le germanium. Cet objectif a été rempli en réalisant d'abord une étude comparative de la réaction de 20 métaux de transition avec des substrats de germanium amorphe et cristallin. En utilisant des critères similaires à ceux développés au fil des ans dans le cadre de la métallisation des circuits sur silicium, i.e. une faible résistivité, formation à basse température et stabilité sur une large plage de température, nous avons identifié que les deux germaniures les plus prometteurs étaient NiGe et PdGe. Par la suite, nous avons réalisé une étude approfondie de la réaction de Ni avec Ge en mettant l'emphasis sur la détermination précise de la séquence de formation des phases et de la texture de la phase d'intérêt (NiGe) en fonction de la cristallographie du substrat.

Notre étude se distingue des travaux antérieurs de deux manières principales. Premièrement, nous avons réalisé une étude *comparative* de la réaction de couches minces métalliques avec des substrats de Ge dans des conditions uniformes, contrôlées et reproductives. Ceci nous a permis de tracer un portrait global de l'ensemble des réactions interfaciales ayant lieu dans les mêmes conditions de recuit. Il est ainsi possible de comparer la réactivité et la stabilité des composés selon une même base.

Par ailleurs, nous avons eu recours à une technique d'analyse *in situ* permettant de mesurer les courbes de diffraction des rayons X, de résistance et de diffusion de la lumière au fur et à mesure que les réactions ont lieu et ce, avec une résolution temporelle de l'ordre de la seconde. Cette approche est selon nous beaucoup plus fiable que les mesures séquentielles : chauffage-trempe-caractérisation typiquement présentées dans la littérature. Nos travaux ont clairement montré que certaines phases apparaissent et disparaissent à l'intérieur d'une plage de température aussi faible que 20 °C alors que l'intervalle de température entre les trempes est habituellement de l'ordre de 25 à 100 °C. Par ailleurs, l'utilisation d'un très intense rayonnement synchrotron s'est avérée nécessaire pour la détection de certaines phases présentes uniquement en très faible quantité lors du recuit. Ces deux différences contribuent certainement à expliquer que nous ayons observé pour certains matériaux plus de phases que ce qui avait jusqu'à maintenant été rapporté dans la littérature.

En termes d'applications, il convient de souligner la relativement basse température à partir de laquelle les couches de NiGe et PdGe développent des instabilités morphologiques. Ceci laisse présager d'importantes difficultés au niveau de l'intégration de ces matériaux dans la technologie CMOS. Il nous apparaît relativement clair que des travaux approfondis visant à stabiliser ces composés devront être entrepris avant d'envisager leur utilisation en production de masse. Il est cependant envisageable de les implanter à relativement court terme dans le cas où un marché 'niche' pourrait se satisfaire d'un budget thermique relativement restreint. Par ailleurs, nous avons

déterminé que certains éléments menaient à une décroissance significative de la température de cristallisation du germanium amorphe, ce qui pourrait ouvrir la voie à l'utilisation de ce semi-conducteur dans des marchés tels que l'affichage.

Du point de vue de la science des matériaux, nos travaux ont permis d'observer plusieurs comportements physiques particulièrement intéressants. D'une part, nous avons remarqué dans quelques matériaux la croissance simultanée de deux phases dans un système en couches très minces. Cette observation est très surprenante compte tenu du fait qu'il est habituellement accepté que les différentes phases se forment de manière séquentielle dans des matériaux en couches minces alors que la croissance est simultanée dans les couples de diffusion massifs. Nos mesures de diffraction en temps réel ont aussi permis d'identifier des matériaux caractérisés par une expansion thermique anisotrope marquée, allant même jusqu'à un coefficient d'expansion négatif pour certaines directions cristallines. Finalement, nous avons observé, lors de notre étude détaillée de la réaction de Ni avec Ge, que le NiGe pouvait développer des composantes de texture épitaxiale et axiotaxiale sur Ge malgré le fait que les structures cristallines de ces deux matériaux soient complètement différentes.

En résumé, ces travaux de recherche de maîtrise ont permis de faire une contribution notable au développement de matériaux pour la métallisation des circuits à base de germanium en plus de permettre l'observation de phénomènes physique nouveaux ou inusités dans les matériaux en couches minces.

Chapitre 8: Annexe I - Identification des phases

Cette annexe comporte le détail de l'identification des phases pour chacun des systèmes. Quatre figures sont présentées pour chacun des composés : le diagramme de phase suivi des fiches de diffraction utilisées pour l'identification des phases; la réaction de 30 nm du métal encapsulé de 5 nm de Ge avec le substrat de Ge(001) caractérisé par diffraction rayons-x en temps réel; la réaction de 30 nm du métal encapsulé de 5 nm de Ge avec le substrat de α -Ge caractérisé par diffraction rayons-x en temps réel, résistance de feuille 4 pointe et diffusion de la lumière; et finalement la réaction de 30 nm du métal sur le substrat de Si_3N_4 caractérisé par de diffraction rayon-x en temps réel.

8.1 Ti-Ge

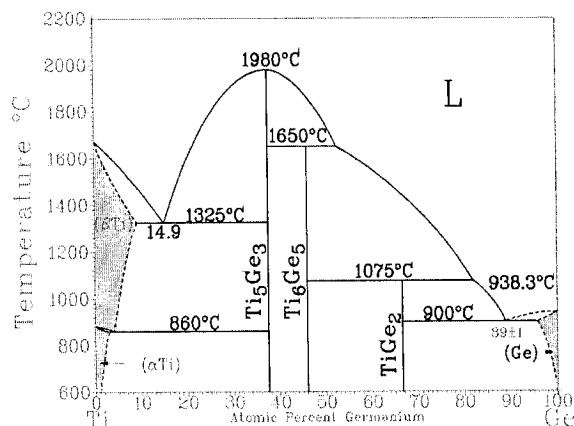


Figure 8-1: Diagramme de phase du système Ti-Ge

observé. L'apparition de ce pic est conjuguée avec une diminution de la résistance de l'échantillon. On peut alors croire qu'il s'agit de la phase Ti_6Ge_5 . Toutefois, on ne peut le confirmer avec certitude, vu le faible nombre de pics de diffraction. La résistivité observée est relativement élevée que ce qui nous permet de croire que la phase formée n'est pas $TiGe_2$ comme les résistivités observés dans d'autres études^{27,28} sont faibles. Ceci nous laisse croire que nos échantillons sont contaminés et que celle-ci empêche la formation de $TiGe_2$.

Source de l'identification :

Ti : 44-1294 (hexagonal)

Ti_5Ge_3 : 05-0684 (hexagonal)

Ti_6Ge_5 : 21-0357 (orthorhombic)

$TiGe_2$: Calculé d'après²³

La transformation de phase observée entre le Ge et le Ti n'est pas sans oxydation, bien que celle-ci soit réduite lorsqu'une couche d'encapsulation de germanium est présente. Deux phases semblent se former aussi bien sur α -Ge que sur Ge(001). La première est caractérisée par un léger déplacement du pic de titane à environ 410°C. On dénote aussi une légère augmentation de la pente de la résistance sur α -Ge. Cette phase peut aussi bien être reliée à l'oxydation du titane qu'à la formation d'une phase de Ti_5Ge_3 . Par la suite, le titane réagit avec le germanium et un intense pic de diffraction est

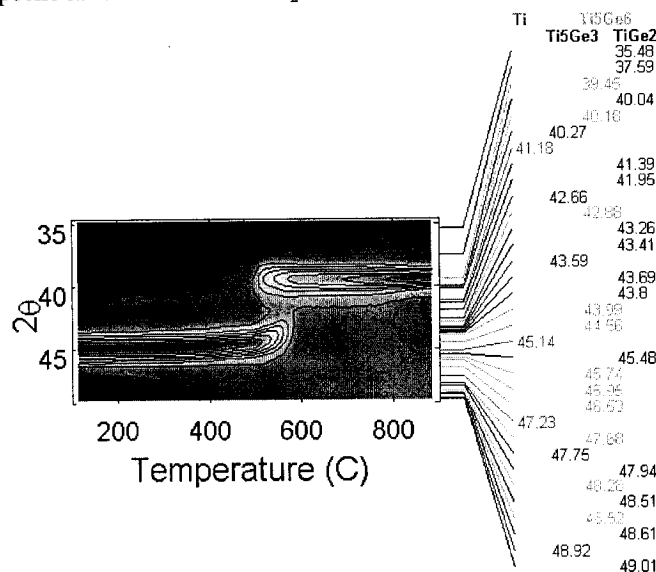


Figure 8-2: Ti sur Ge(001), couche d'encapsulation de 5nm de germanium amorphe

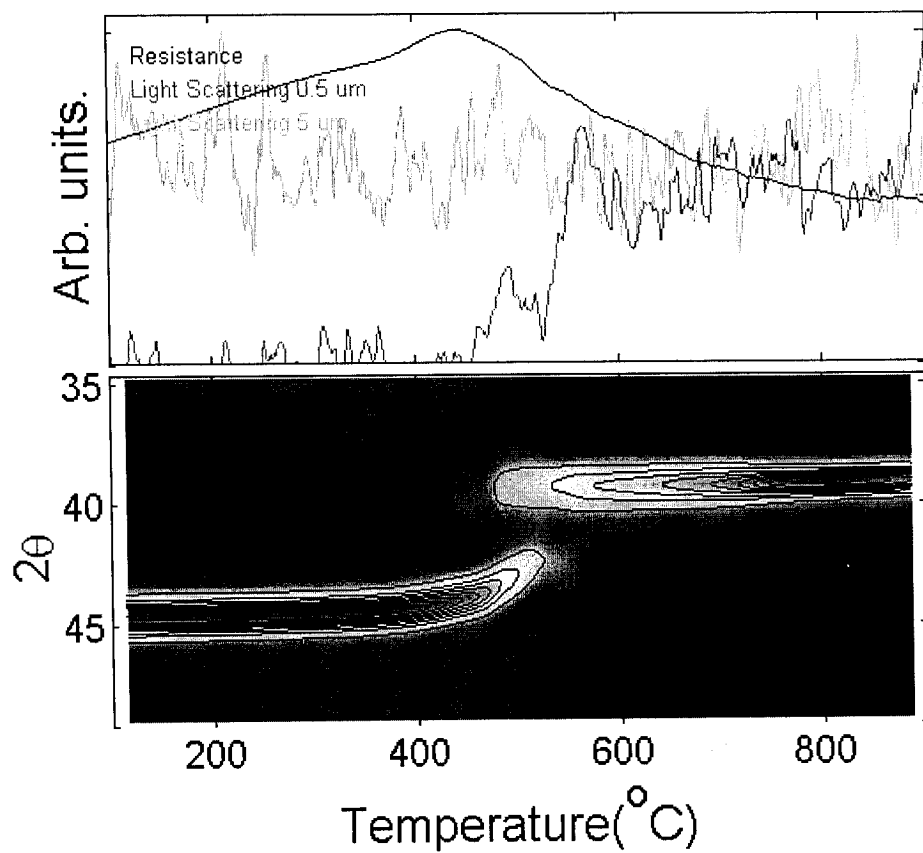


Figure 8-3: 30nm Ti sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5nm de germanium amorphe

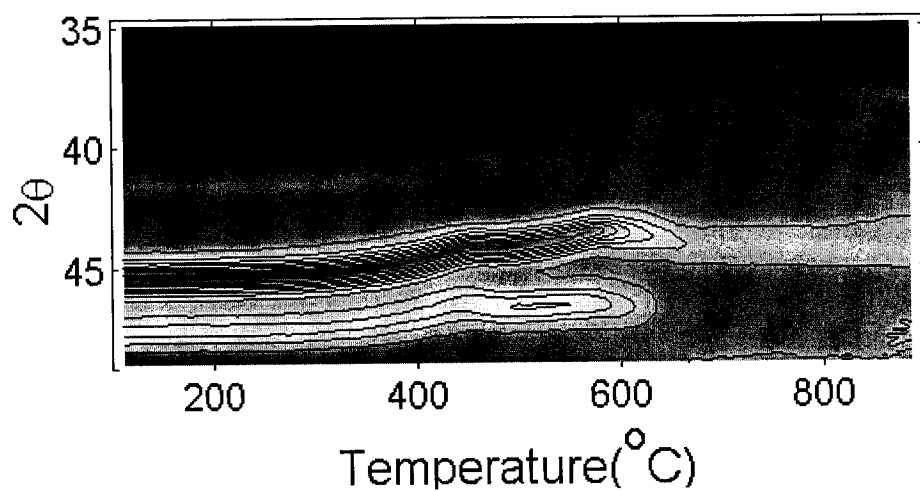


Figure 8-4: 30nm Ti sur Si_3N_4

8.2 Zr-Ge

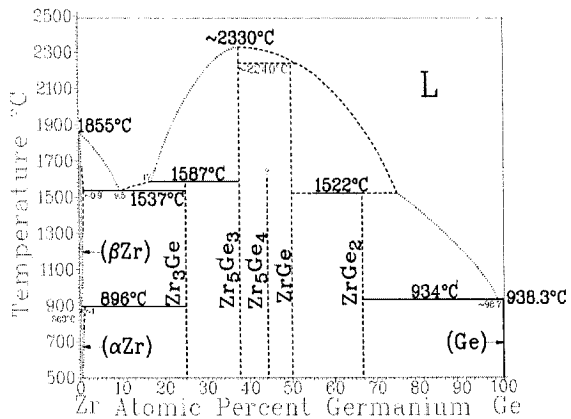


Figure 8.2-1: Diagramme de phase du système Zr-Ge

Source de l'identification :

Zr : 05-0665 (hexagonal)

Zr₅Ge₃ : 11-0511 (hexagonal)

Zr₅Ge₄ : 42-1167 (tétraogonal)

ZrGe : ²³

ZrGe₂ : 72-1200 (orthorhombique)

ZrO₂ : 83-0944 (monoclinique)

On doit considérer l'oxydation du Zr comme un facteur dans la séquence de formation de phase observée. On observe la formation de trois phases sur les deux substrats (figure 8.6 et 8.7) La première, à environ 400°C, peut correspondre à plusieurs phases (Zr₅Ge₃, Zr₅Ge₄, ZrGe), car un seul pic est observé. Par la suite, on observe l'apparition de la phase

ZrGe₂, identifiée par les pics (130) à 34,6°, (060) à 42,2°, ainsi que les pics (131) et (150) juxtaposés à 44,9°. Finalement, à haute température (740°C), cette phase est oxydée pour le substrat monocristallin et on observe alors la formation de ZrO₂, identifiable par ses pics (111) à 36,9°, (002) à 40,1°, (020) à 40,4° et (200) à 41,5°. On remarque sur la figure 8.7 que la formation de la phase ZrGe₂ entraîne une chute de la résistance, qui augmente ensuite à cause de l'oxydation graduelle de la couche.

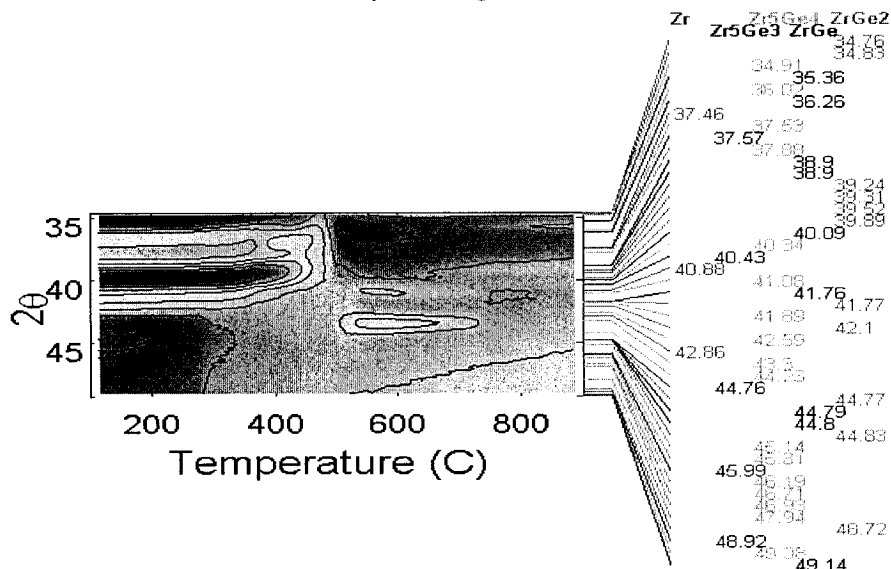


Figure 8.2-2: 30nm Zr sur Ge(001), couche d'encapsulation de 5nm de germanium amorphe

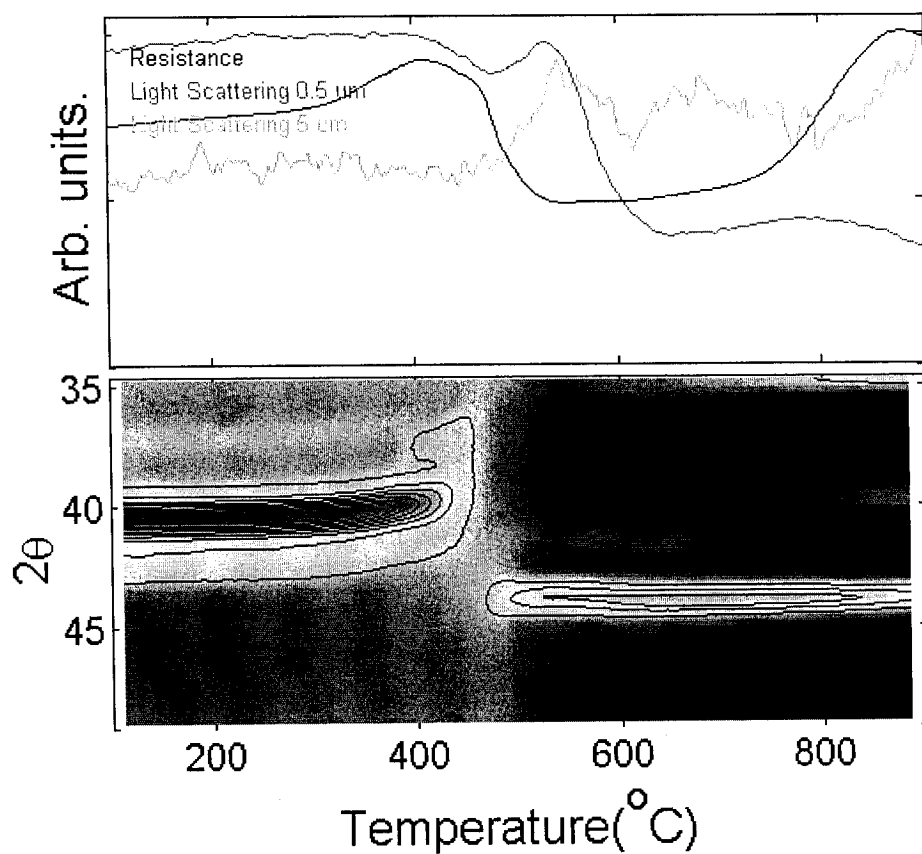


Figure 8.2-3: 30 nm Zr sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5nm de germanium amorphe

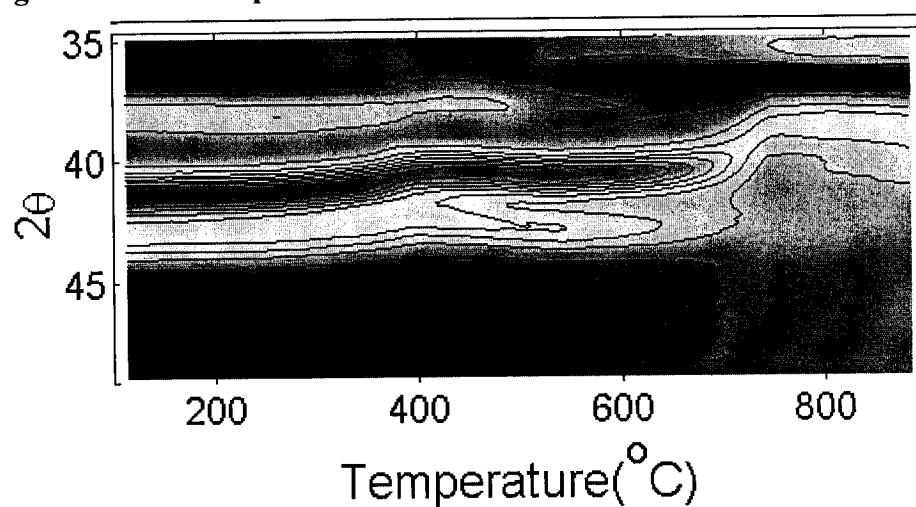
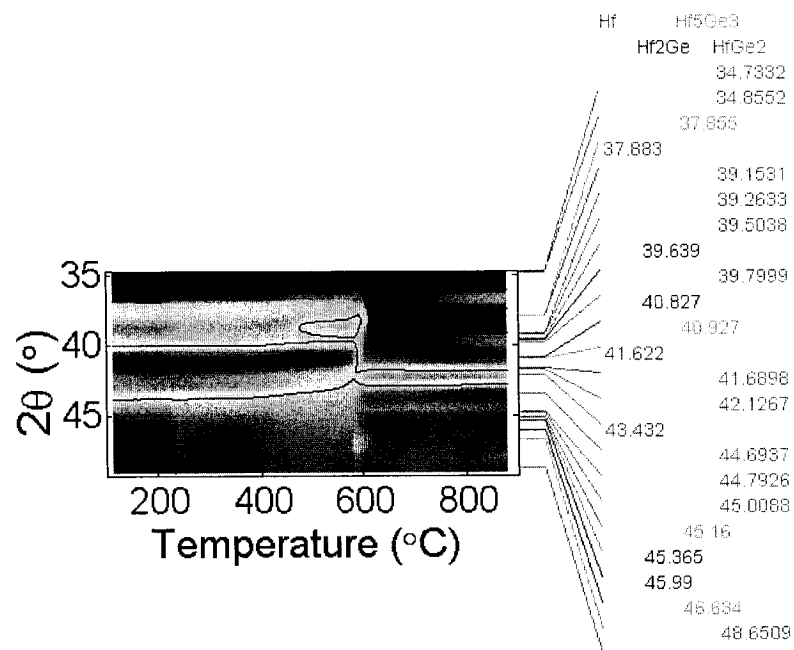


Figure 8.2-4: 30 nm Zr sur Si_3N_4



8.3-2: Reaction de 30nm Hf avec substrat de Ge (001) avec une couche d'encapsulation de 5 nm de Ge

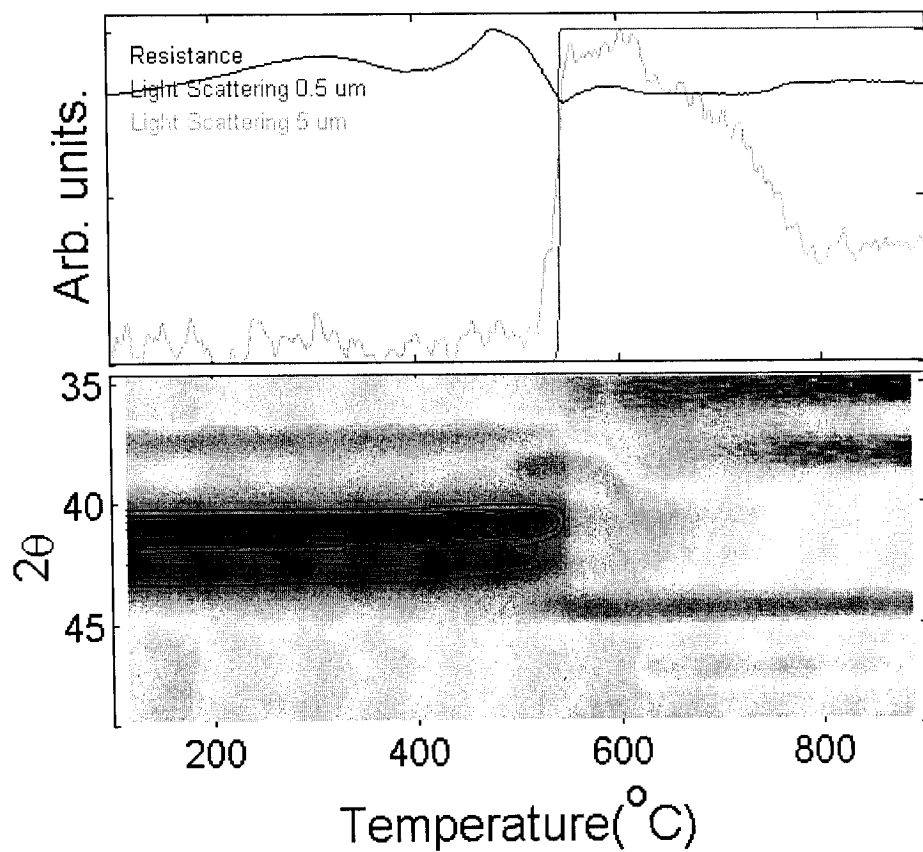


Figure 8.3-3: 30nm Hf sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe

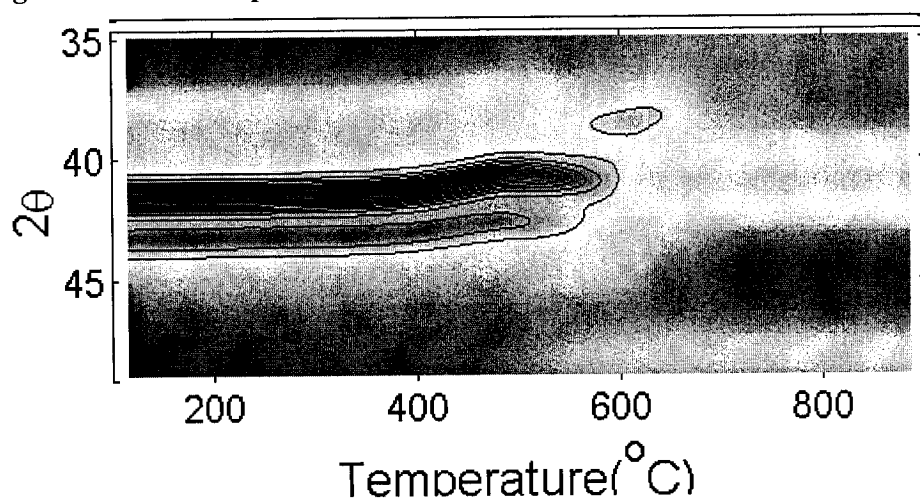


Figure 8.3-4: 30 nm Hf sur Si₃N₄

8.4 V-Ge

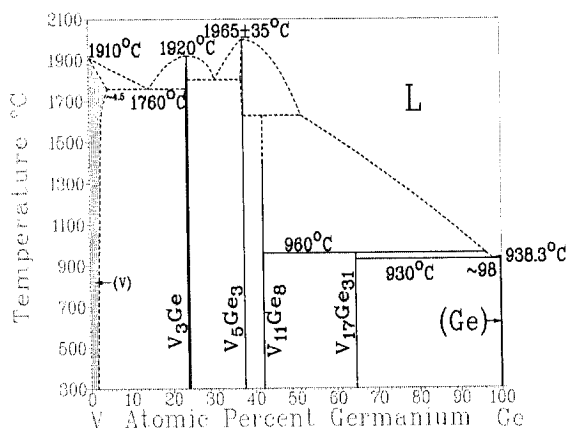


Figure 8.4-1: Diagramme de phase du système V-Ge

Source de l'identification :

V : 22-1058 (cubique)

V₅Ge₃ : 15-0661 (tétragonal)

V₁₁Ge₈ : 27-1155 (orthorhombique)

V₁₇Ge₃₁ : 23-0267(tétragonal)

On observe une séquence de phase légèrement différente entre les deux substrats (figure 8-14 et 8-15). Tous deux forment V₁₁Ge₈ comme composé final.

Cette phase est identifiable grâce aux plans suivants: (411) à 38,2°, (151) à 39,5°, (160) à 39,8°, (002) à 42,0°, (511) à 45,2°,

(351) à 45,6°, (360) à 49,2°, (610) à 48,0°, (312) à 49,0°, (531) à 49,0°, (620) à 49,3°, (042) à 49,9°, (322) à 50,4°, (142) à 50,6° et (071) à 50,8°. Sur le substrat de germanium amorphe, on

voit l'apparition d'une phase intermédiaire entre 540°C et 640°C. Bien que les pics de diffraction ne soient pas très bien définis, ils sont situés entre 47° et 51°. Seul V₅Ge₃ possède des pics sur toute cette plage d'angles, correspondant à (330) à 47,0, (202) à 49,2, (420) à 49,7 et (411) 51,1. Ce dernier est le plus intense, à la fois sur la fiche de diffraction et sur nos données expérimentales. Dans ce cas, la formation du germaniure n'entraîne pas de chute de résistance.

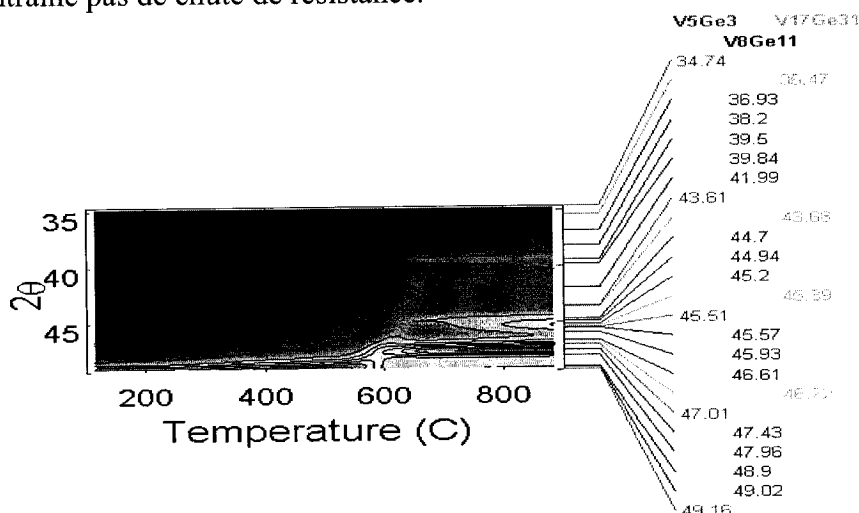


Figure 8.4-2: 30 nm V sur Ge (001), couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe

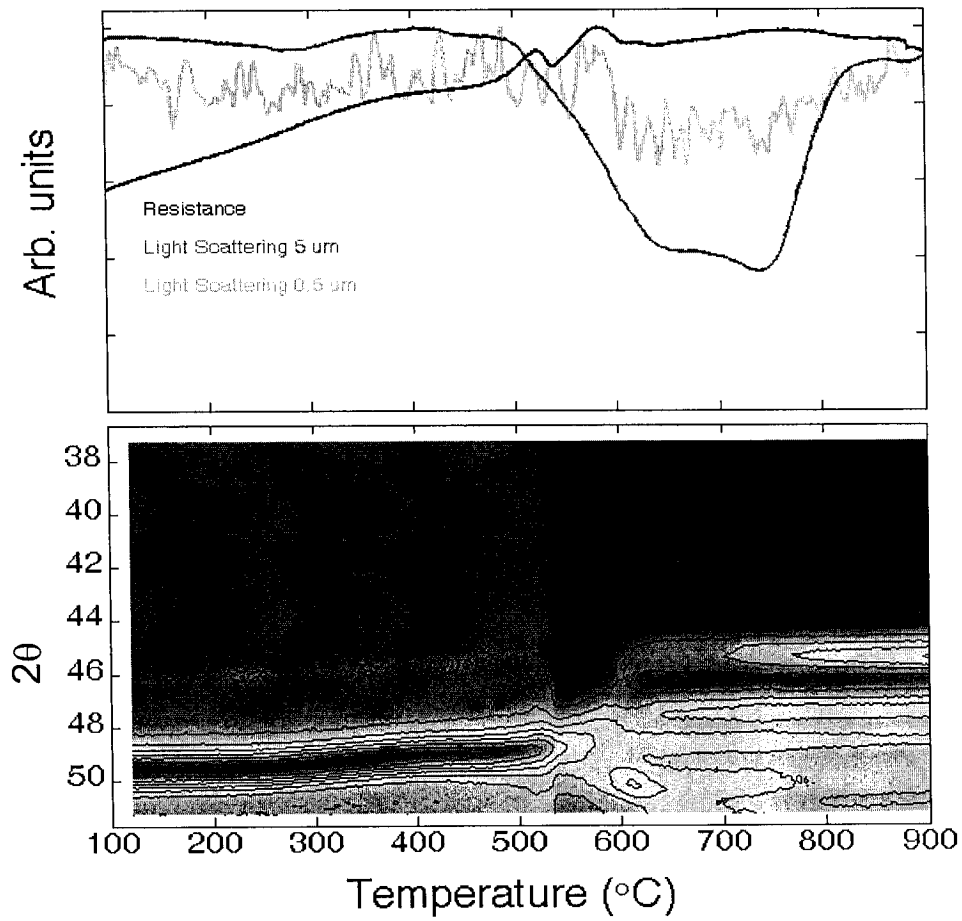


Figure 8.4-3: 30nm V sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe

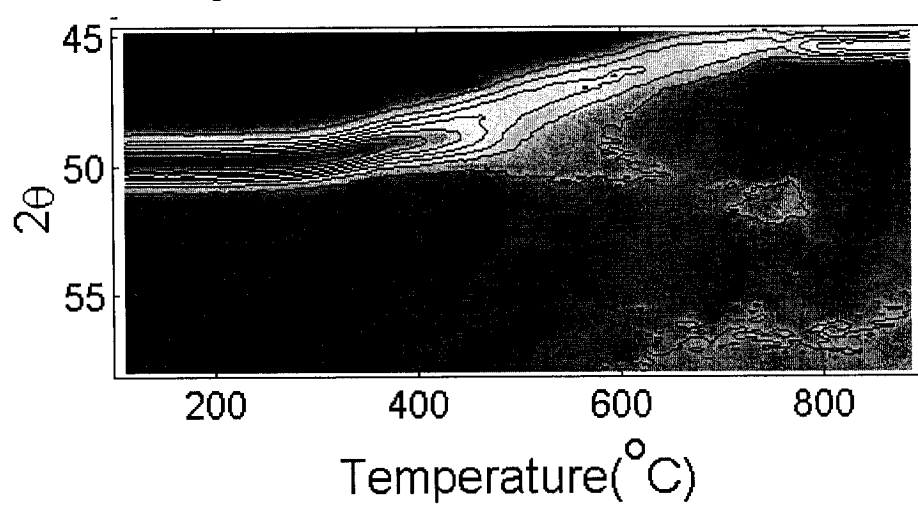


Figure 8.4-4: 30 nm V sur Si₃N₄

8.5 Nb-Ge

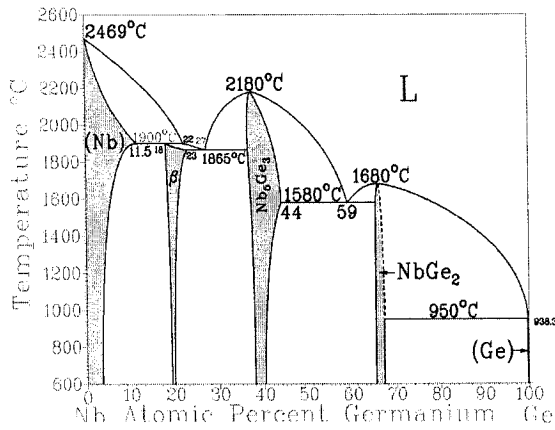


Figure 8.5-1: Diagramme de phase du système Nb-Ge

$\beta = \text{Nb}_4\text{Ge}$

Source de l'identification :

Nb : 35-0789 (cubique)

Nb_4Ge : 32-0409 (cubique)

Nb_5Ge_3 : 29-0641 (tétraogonal)

NbGe_2 : 09-0199 (hexagonal)

On observe la formation de deux phases différentes tout aussi bien sur le substrat de Ge (001) que sur le substrat de $\alpha\text{-Ge}$. La première est caractérisée par un déplacement du pic de Nb vers les bas angles et une augmentation de la résistance. Il est donc probable qu'il s'agisse de Nb_5Ge_3 , la seule phase ayant un pic de diffraction à un

angle légèrement inférieur au pic (110) du Nb, soit (330) à $44,1^\circ$. Toutefois, l'incorporation d'oxygène en solution dans le Nb peut aussi provoquer un effet similaire. Par la suite, on peut identifier NbGe_2 grâce aux pics (110) à $42,4^\circ$, (111) à $45,3^\circ$, (003) à $46,9^\circ$ et (112) à $53,3^\circ$. Cette phase à une faible résistance, mais son apparition provoque une augmentation de la rugosité de surface.

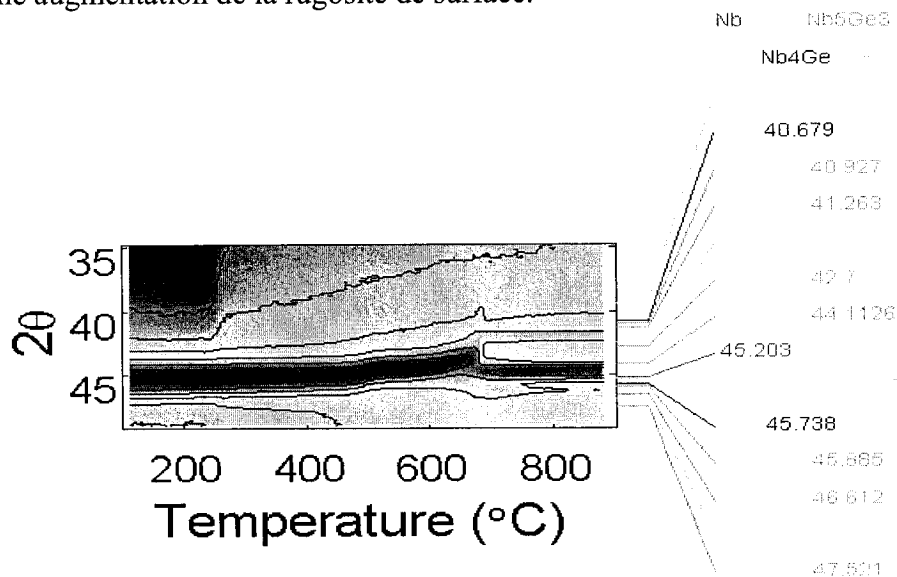


Figure 8.5-2: 30 nm Nb sur Ge (001) , couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe

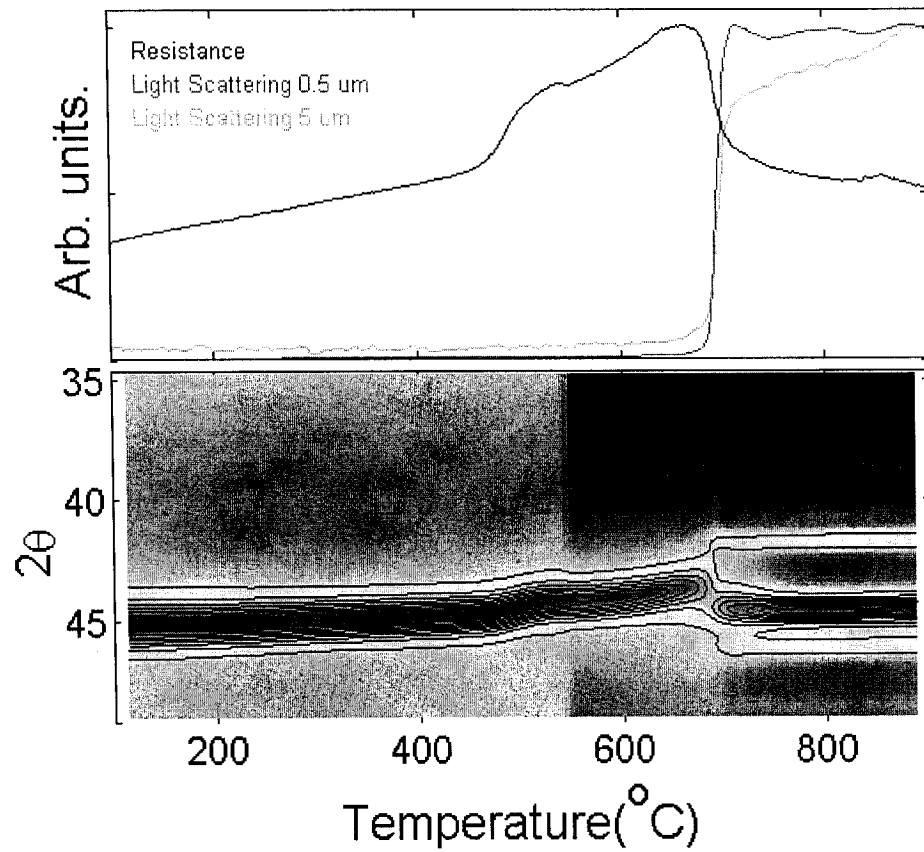


Figure 8.5-3: 30 nm Nb sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe

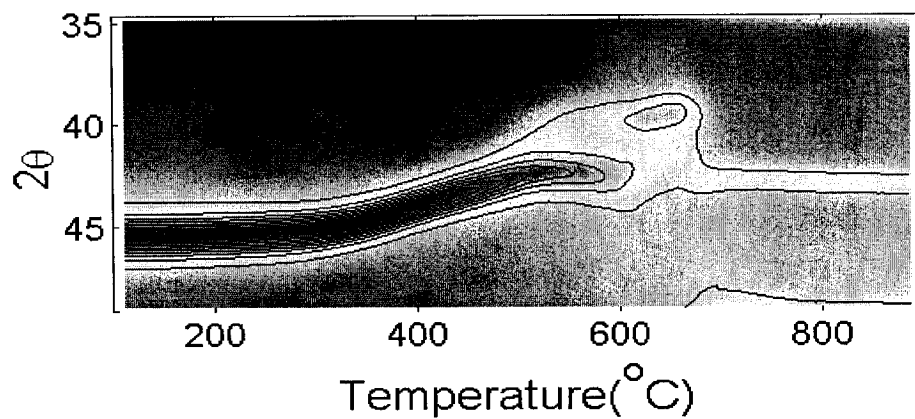


Figure 8.5-4: 30 nm Nb sur Si₃N₄

8.6 Ta-Ge

Pas de diagramme de phase connu.

Source de l'identification :

Ta: 25-1280 (tétragonal)

Ta : 04-0788 (cubique)

Ta₅Ge₃ (basse température) : 11-0544 (hexagonal)

Ta₅Ge₃ (haute température) : 08-0204 (tétragonal)

TaGe₂ : 72-1034 (hexagonal)

Les séquences de formation des phases diffèrent pour les échantillons encapsulés et non encapsulés dans le cas du tantale (voir chapitre 4). On observe en effet une phase de plus en présence de la couche d'encapsulation pour les deux types de substrat (voir figure 8.21 et 8.22), qui peut être identifiée comme étant une phase cubique du tantale ou encore Ta₅Ge₃ hexagonal. Vers 715°C, on observe la formation, sur une très courte plage de température, de la phase Ta₅Ge₃ tétragonal, stable à haute température seulement. Bien que les intensités soient faibles, elle est identifiable par les plans : (002) à 40,9°, (400) à 42,0°, (321) à 43,1°, (112) à 43,7°, (330) à 44,8°, (202) à 46,2°, (420) à 47,3°, (411) à 48,2°. Elle engendre une légère augmentation de la résistance de feuille. Cette phase coexiste toutefois sur une faible plage de température avec la dernière phase se formant TaGe₂, que l'on peut identifier à 760 °C par les plans (102) à 39,7°, (110) à 42,7°, (111) à 45,6°, (003) à 47,2° et (200) à 49,7°. Lors de la formation de cette phase, une chute de résistance et une augmentation de la rugosité de surface sont observées (figure 8.22). Le signal de diffusion de la lumière observé (pic de rugosité pour le signal à 5 µm et une augmentation à 0,5µm) est caractéristique de la formation d'une phase contrôlée par la germination.

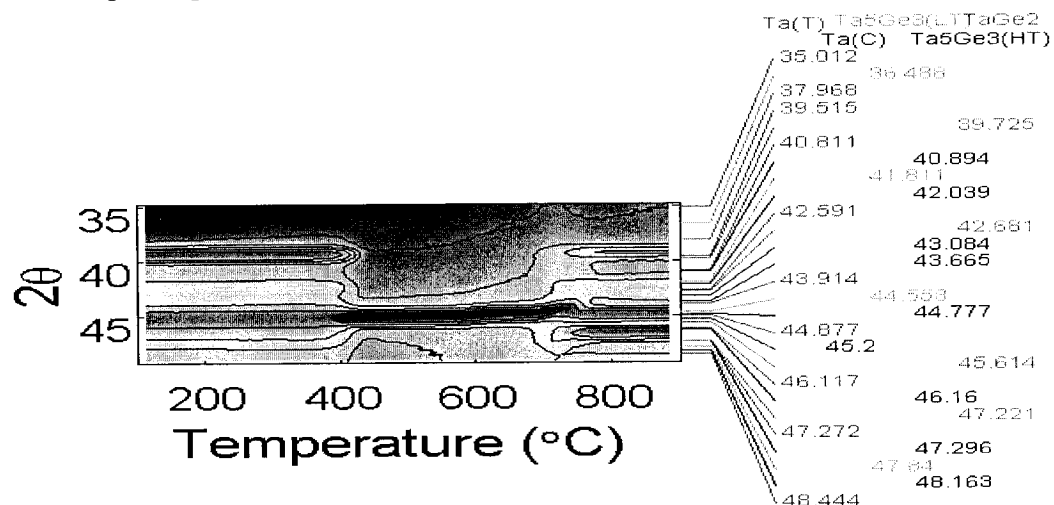


Figure 8.6-2: 30 nm Ta sur Ge (001), couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe

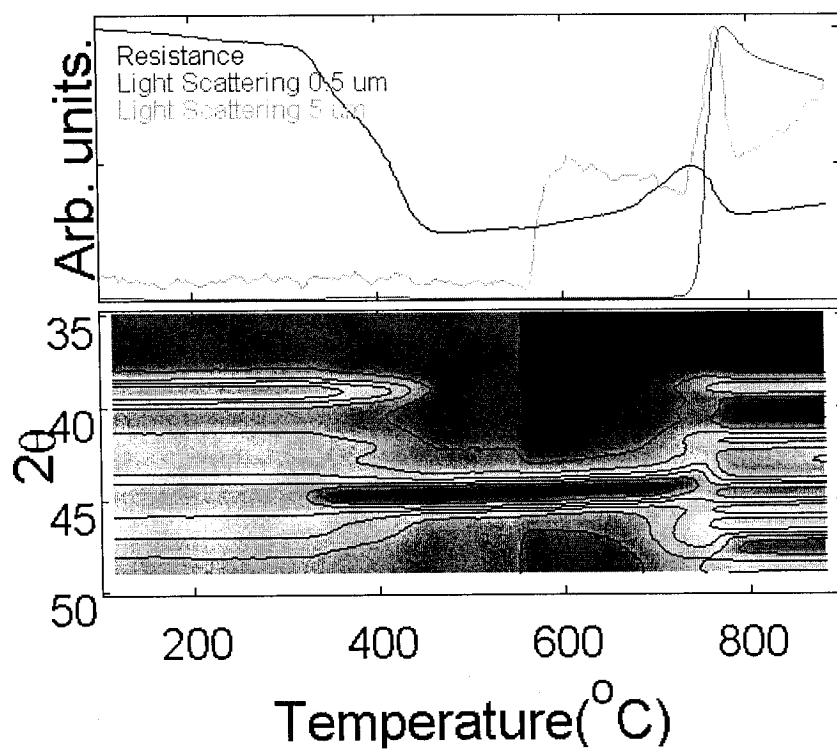


Figure 8.6-3: Réaction de 30nm de Ta sur germanium amorphe encapsulé par 5 nm Ge

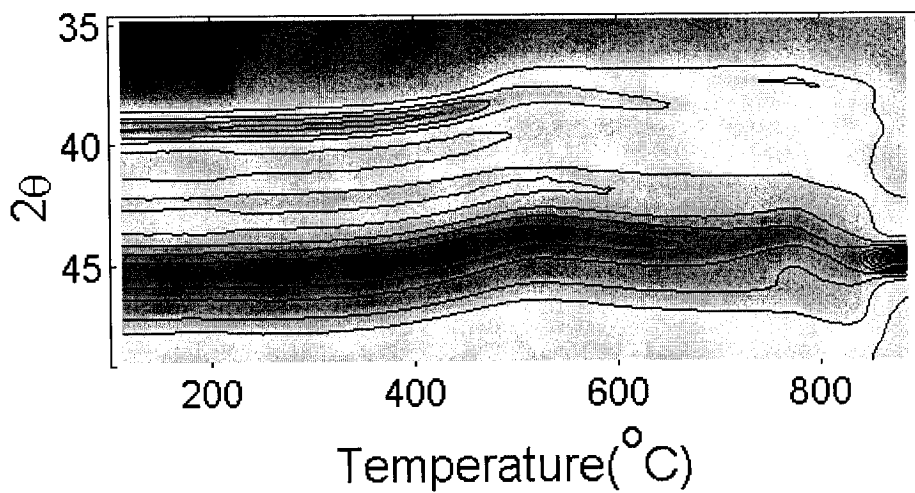


Figure 8.6-4: 30 nm Ta sur Si₃N₄

8.7 Cr-Ge

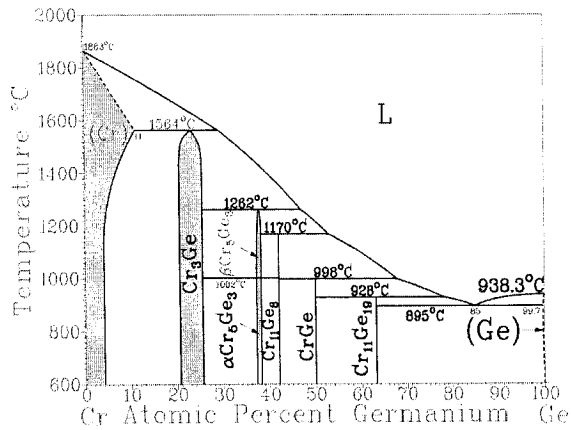


Figure 8.7-1: Diagramme de phase du système Cr-Ge

Source de l'identification :

Cr : 19-0323 (cubique)

Cr₃Ge : 29-0448 (cubique)

Cr₄Ge₇ : 44-1314 (tétragonal)

Cr₁₁Ge₈ : 25-1439 (orthorhombique)

Cr₅Ge₃ : 11-0620 (tétragonal)

CrGe : calculé à partir de ²³ (orthorhombique)

Cr₁₁Ge₁₉ : 23-0171 (tétragonal)

La séquence des phases dépend du type de substrats. Sur le germanium amorphe,

figure 8.26, on observe la séquence de phase suivante : Cr₅Ge₃, suivi de CrGe. Pour le substrat monocristallin (figure 8.25), la séquence est plutôt : Cr₅Ge₃, suivi de Cr₁₁Ge₈, puis CrGe. Ces phases ont été

identifiées par les plans (400) à 45,0°, (321) à 46,2° et (330) à 47,8° pour Cr₃Ge₅, (251) à 42,9°, (202) à 45,8° et (261) à 48,6° pour Cr₁₁Ge₈ et par (111) à 38,1°, (020) à 43,5°, (200) à 45,9°, (021)/(201)/(210) à 49,4° pour CrGe. On observe que la résistance de feuille augmente par rapport à celle du Cr pour chacune des phases se formant. Le signal de diffusion de la lumière diminue avec la formation de phase de plus en plus riche en germanium avant d'augmenter drastiquement à haute température. La diminution du signal n'est pas nécessairement due à la diminution de rugosité, mais peut aussi être due à une variation de l'indice de réfraction du germanium.

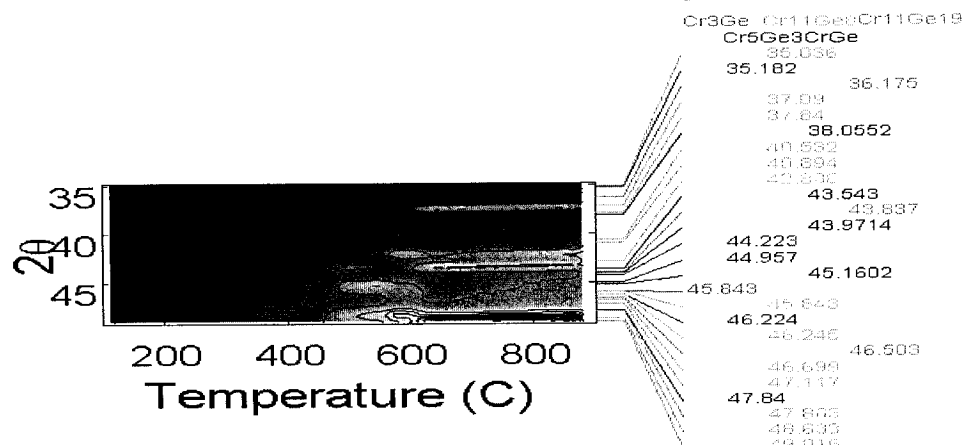


Figure 8.7-2: 30 nm Cr sur Ge (001) , couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe

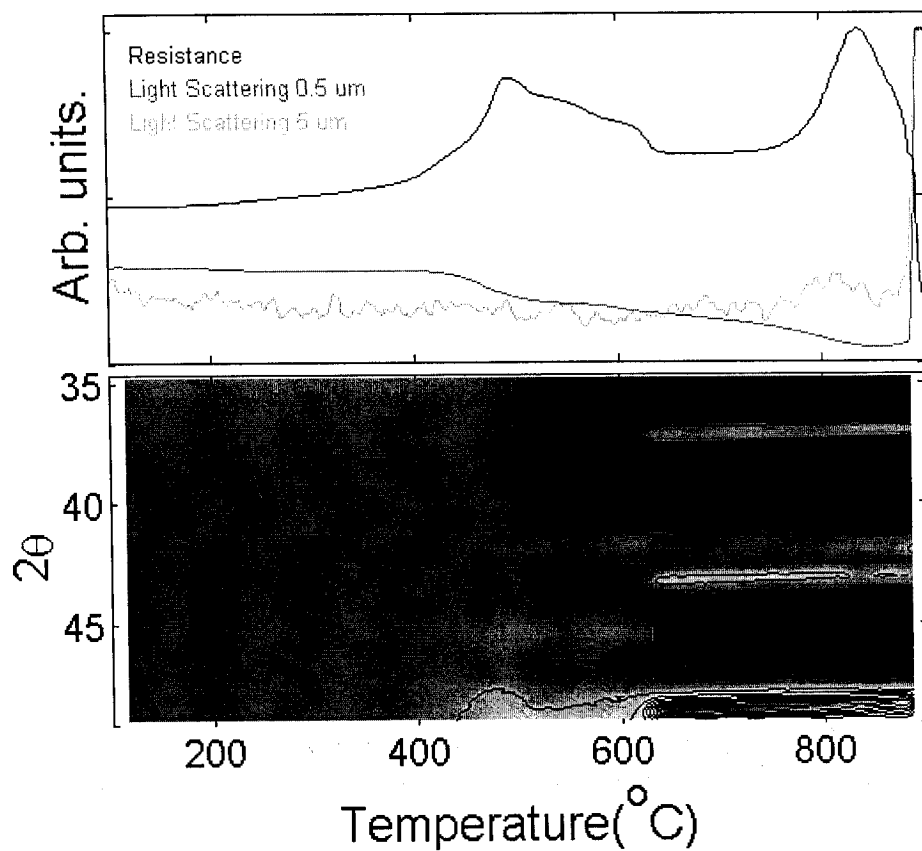


Figure 8.7-3: 30nm Cr sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe

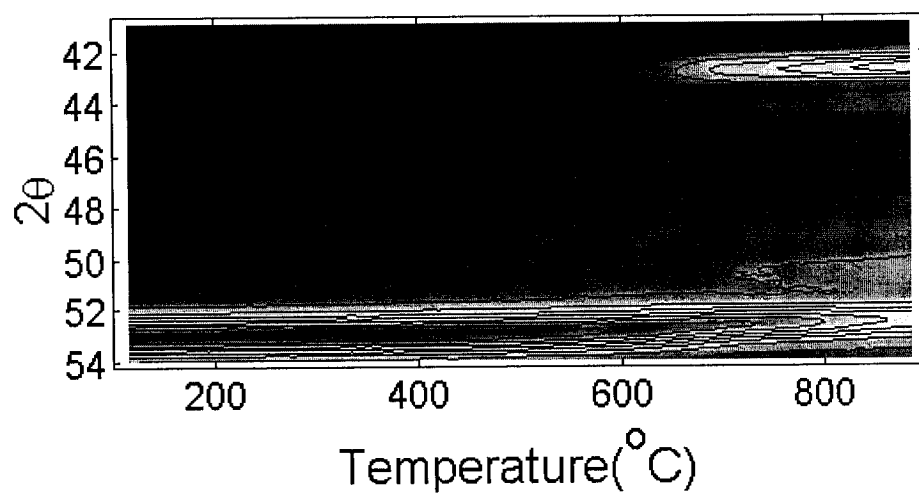


Figure 8.7-4: 30 nm Cr sur Si₃N₄

8.8 Mo-Ge

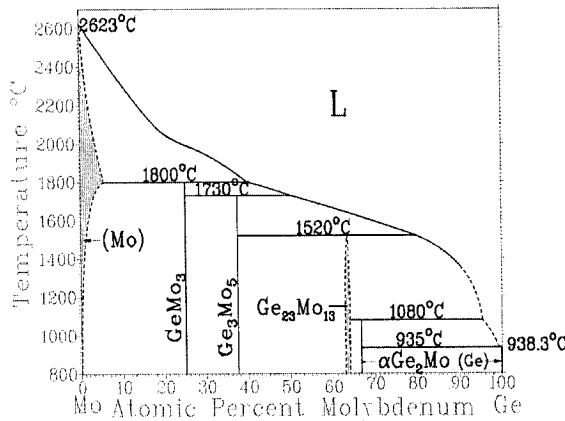


Figure 8.8-1: Diagramme de phase du système Mo-Ge

Source de l'identification :
 Mo : 42-1120 (cubique)
 Mo₃Ge : 06-0596 (cubique)
 Mo₁₃Ge₂₃ : 23-0998 (tétragonal)
 MoGe₂ : 06-0666 (orthorhombique)

Le molybdène se forme à de très haute température. Deux phases apparaissent. La première apparaît à 630°C sur substrat monocristallin (figure 8.29) et à 600°C sur substrat amorphe (figure 8.30). Elle coexiste avec Mo et peut être identifiée comme Mo₁₃Ge₂₃ par les plans (1 1 21) à 42,8°, (1 0 25) à 45,1°, (2 1 14) à 45,8°. La deuxième, cependant, consomme entièrement le Mo et est

facilement attribuée à MoGe₂ par les plan (103) à 40,3°, (202) à 41,3°, (210) à 45,3°, (211) à 47,1°, (113) à 51,3°, (301) à 52,0° et (302) à 56,7°. La formation de cette phase entraîne l'apparition d'une rugosité de surface et l'augmentation de la résistance de feuille de l'échantillon.

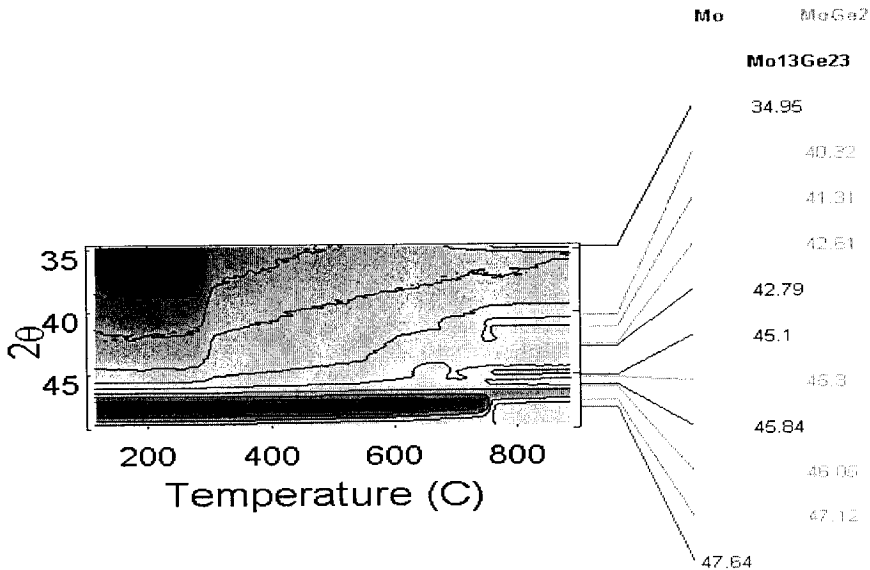


Figure 8.8-2: 30nm Mo sur Ge(001), couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe

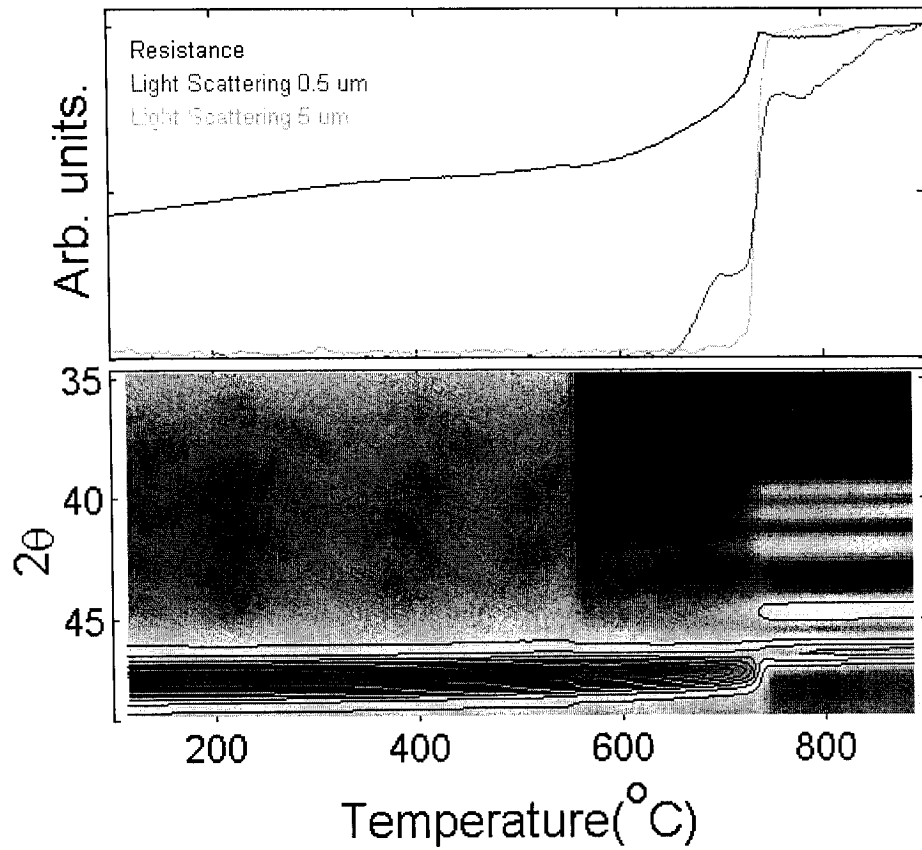


Figure 8.8-3: 30 nm Mo sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe

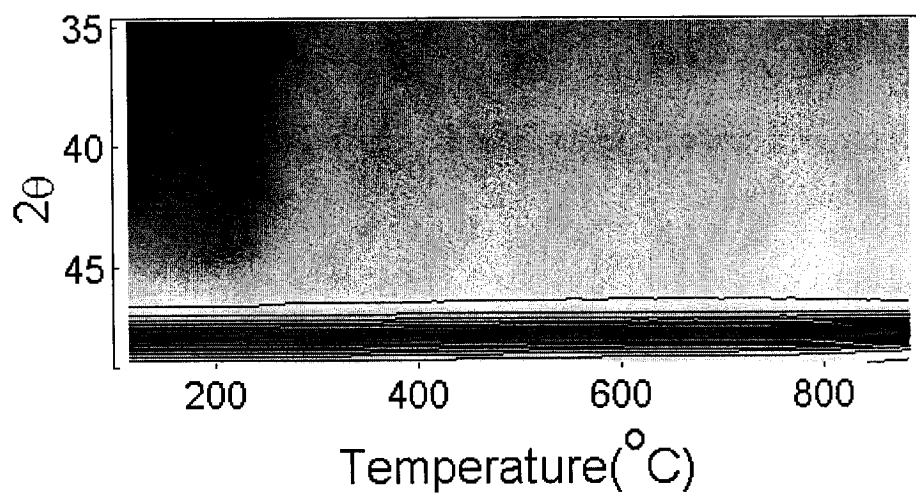
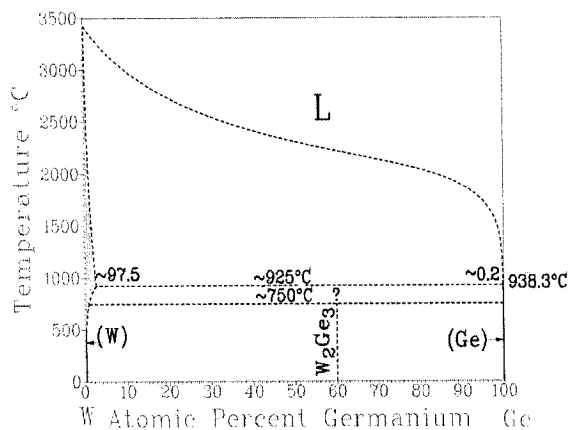


Figure 8.8-4: 30 nm Mo sur Si₃N₄

8.9 W-Ge



réédité d'après S.V. Nagender Naidu, A.M. Sriramamurthy et P. Rama Rao

Source de l'identification :

W : 04-0806 (cubique)

Le tungstène ne réagit pas avec le germanium avant 900°C. On observe cependant une recristallisation du germanium amorphe (figure 8.34).

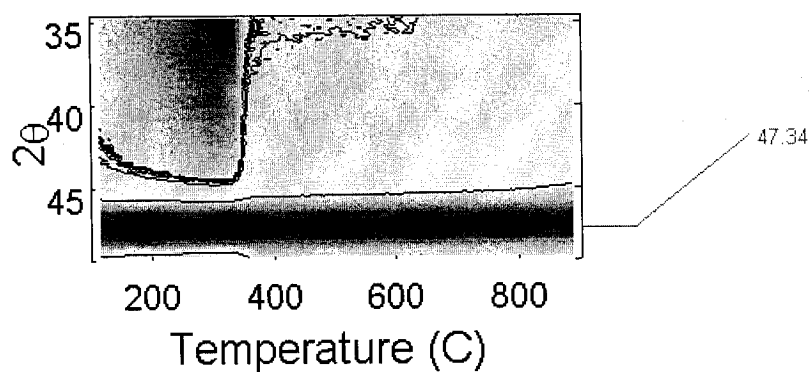


Figure 8.9-2: 30 nm W sur Ge(001), couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe

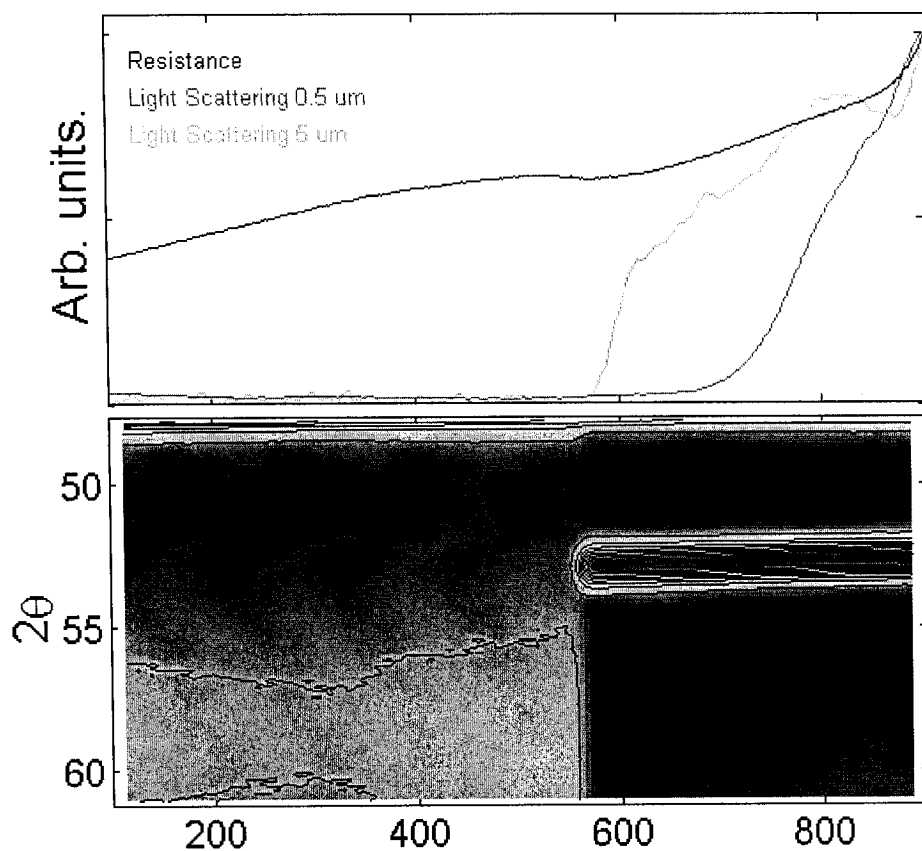


Figure 8.9-3: 30 nm W sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe

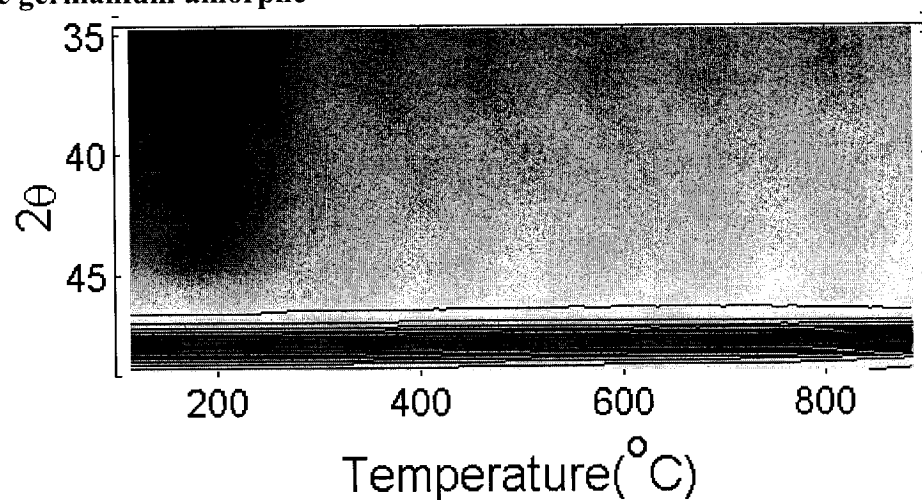
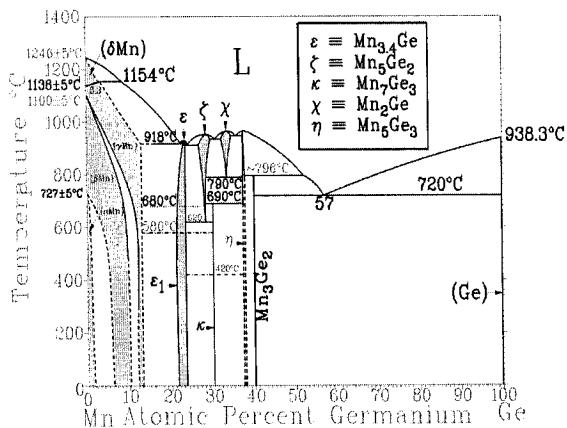


Figure 8.9-4: 30 nm W sur Si₃N₄

8.10 Mn-Ge



Source de l'identification :

α -Mn: 32-0637 (cubique)

β -Mn : 33-0887 (cubique)

ϵ -Mn₃Ge : 24-0445 (hexagonal)

Mn_{3,4}Ge : 16-0056 (tétraprismatique)

Mn₅Ge₂ : 24-0446 (hexagonal)

Mn₅Ge₂ : 35-1409 (orthorhombique)

Mn_{2,3}Ge : 24-0447 (orthorhombique)

Mn₂Ge : 35-1060 (hexagonal)

Mn₅Ge₃ : 06-0646 (hexagonal)

Mn₁₁Ge₈ : 27-1153 (orthorhombique)

MnGe : 41-1149 (cubique)

Mn₃Ge₅ : 41-0927 (tétraprismatique)

MnO : 75-1090 (cubique)

Figure 8.10-1: Diagramme de phase du système Mn-Ge

La séquence des phases pour le manganèse n'implique pas seulement une réaction avec le germanium, mais aussi avec l'oxygène à la fois sur Ge (001) (figure 8.37 et 8.38) que sur substrat amorphe (8.39). Dans un premier temps, il y a formation d'une phase que l'on peut identifier comme Mn₅Ge₂ hexagonal. Étant donnée la très grande quantité de phases existant dans le système manganèse-germanium, on a besoin de deux fenêtres d'angles de diffraction pour distinguer cette phase grâce aux plans (104) à 36,3°, (210) à 44,9°, (115) à 50,2° et (300) à 51,3°. À plus haute température, on observe l'apparition de manganosite (MnO). Ses deux seuls pics de diffraction, (111) et (200), correspondent parfaitement avec ceux observés à 41° et 47°.

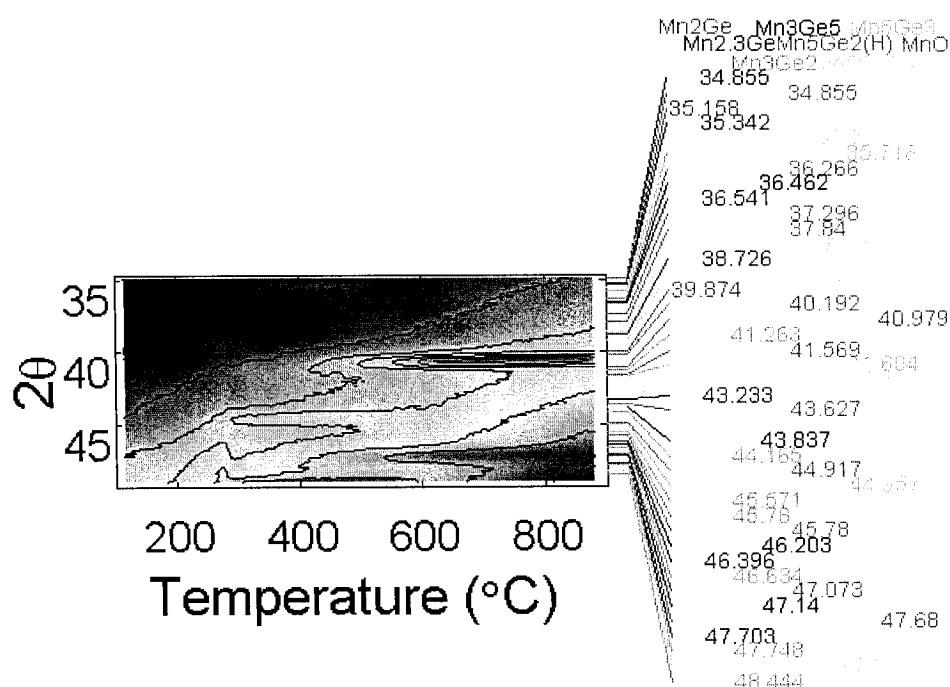


Figure 8.10-2a: 30 nm Mn sur Ge(001), couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe (angle 35 à 49)

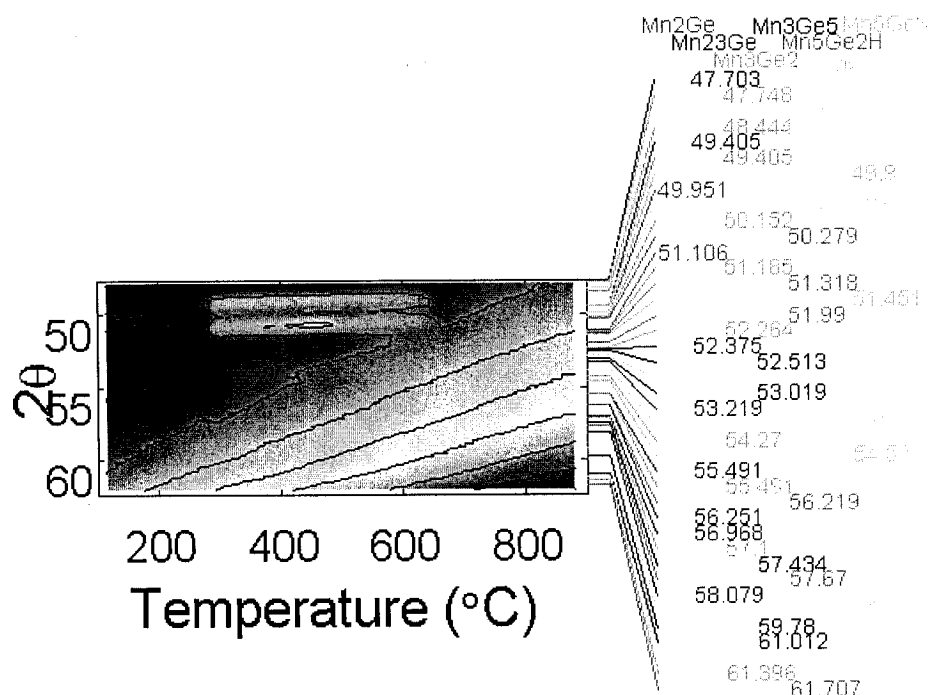


Figure 8.10-2b: 30 nm Mn sur Ge(001), couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe (angle 47 à 61)

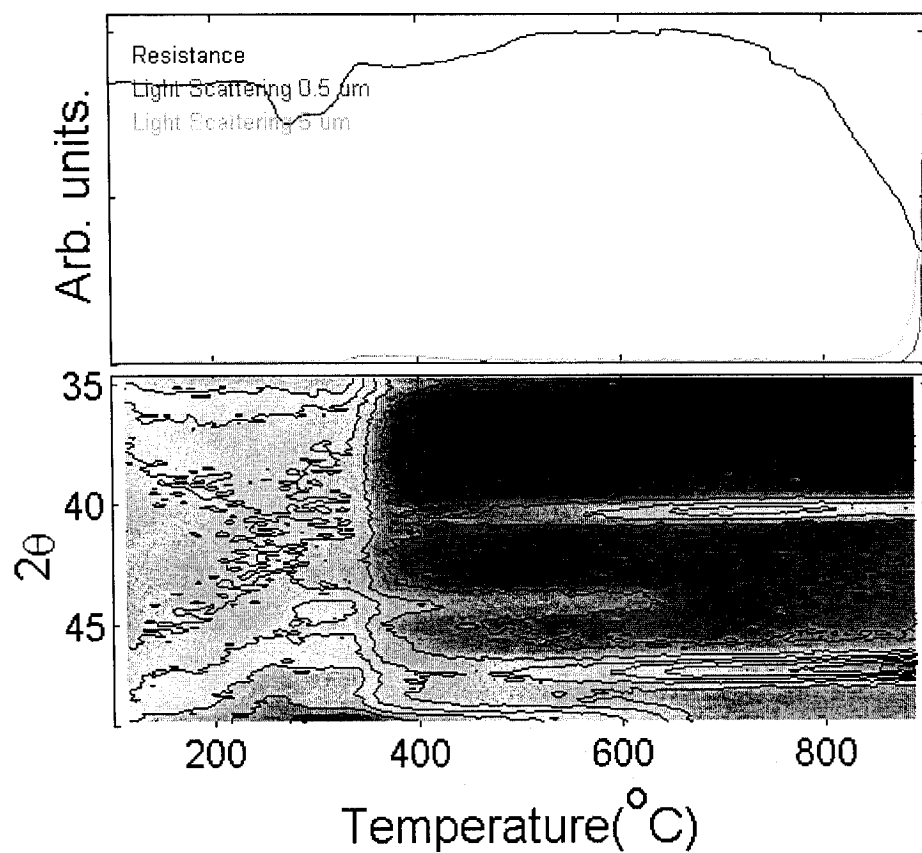


Figure 8.10-3: 30 nm Mn sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe

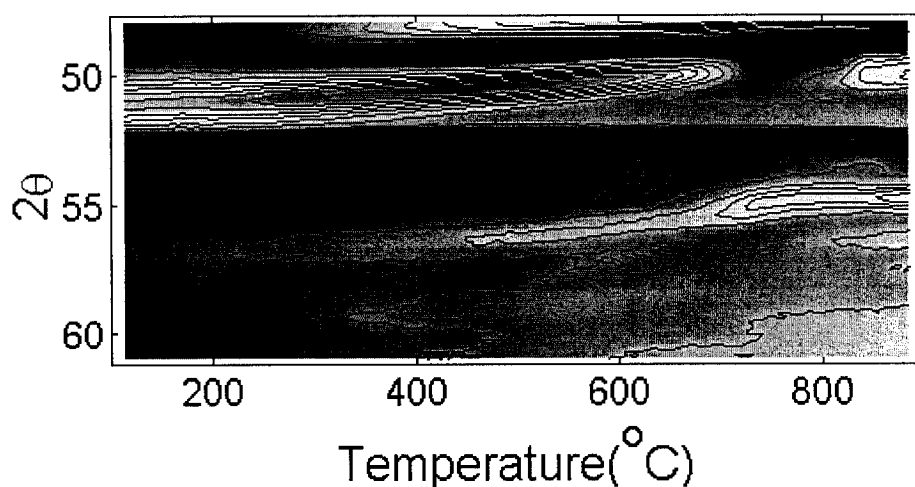


Figure 8.10-4: 30 nm Mn sur Si₃N₄

8.11 Re-Ge

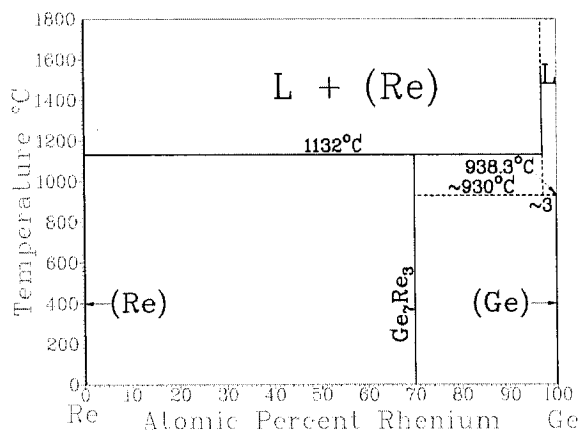


Figure 8.11-1: Diagramme de phase du système Re-Ge

Source de l'identification :

Re : 05-0702 (hexagonal)

Re₃Ge₇ : 36-1179 (orthorhombique)

Le rhénium commence à réagir avec le germanium à très haute température, 820°C pour le substrat amorphe (voir figure 8.43) et 850°C pour le substrat monocristallin (voir figure 8.42). Il est facile d'identifier la phase se formant comme étant Re₃Ge₇, puisque c'est le seul germaniure thermodynamiquement stable et que les principaux pics de diffraction concordent, soient (112) à 37,3°, (114) à 39,5°, (115) à 42,1° et (042) à 47,9°. La formation de cette phase provoque une augmentation de la résistance et de la

rugosité de surface.

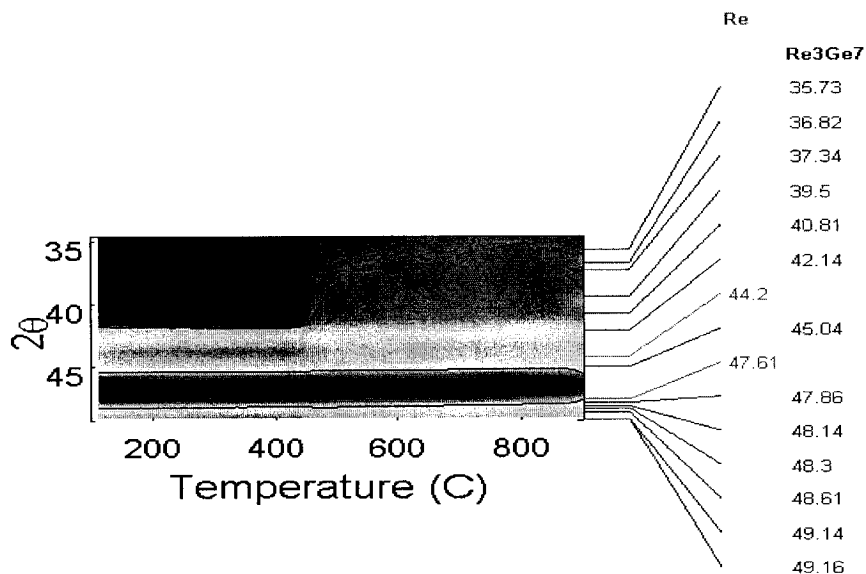


Figure 8.11-2: 30nm Re sur Ge(001), couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe

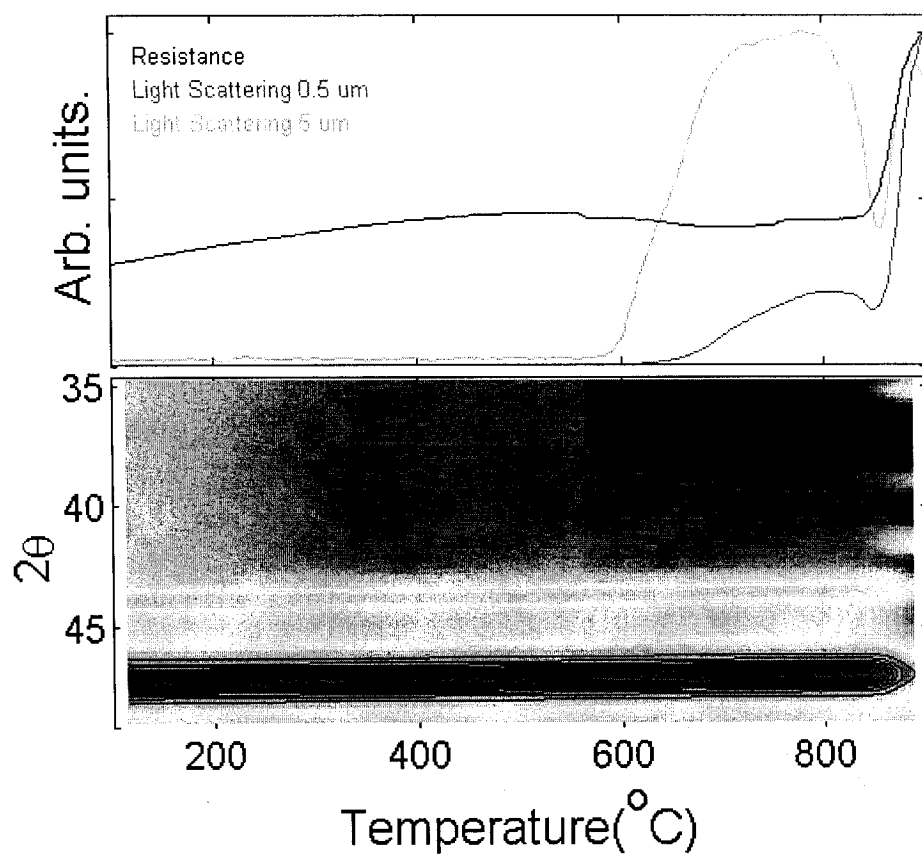


Figure 8.11-3: 30nm Re sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe

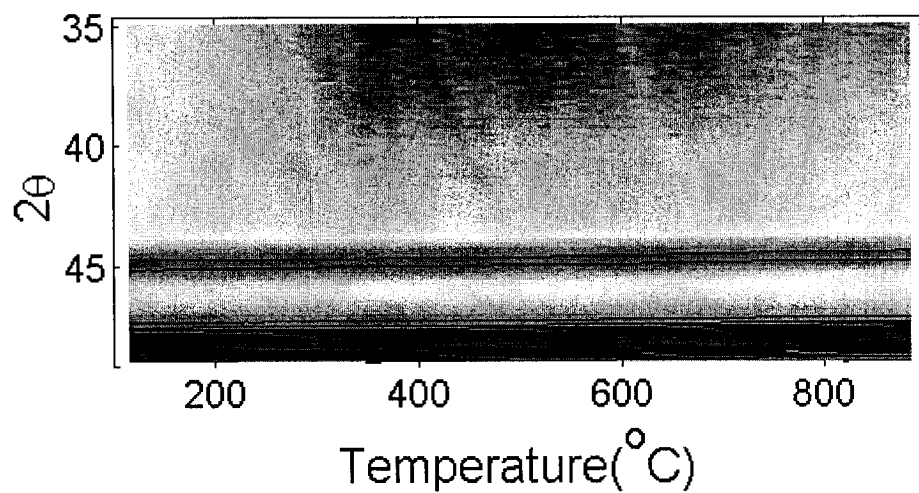


Figure 8.11-4: 30 nm Re sur Si_3N_4

8.12 Fe-Ge

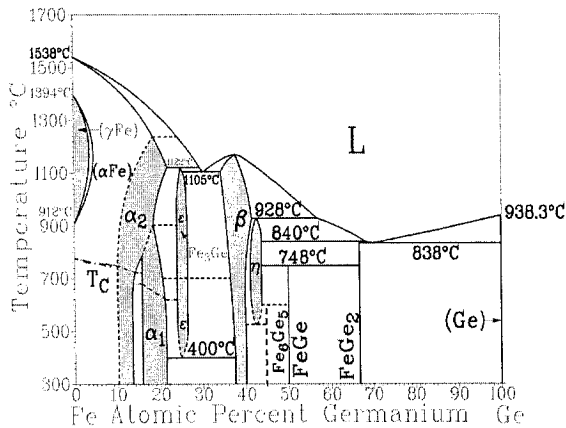


Figure 8.12-1: Diagramme de phase du système Fe-Ge

substrat monocristallin est FeGe. Elle peut être identifiée par les pics (101) à 35,4°, (110) à 42,1°, (200) à 49,0°, (111) à 49,9° et (201) à 56,1°. Les autres phases sont cependant beaucoup plus difficiles à identifier. En fait, les deux premières phases à se former peuvent être soit Fe₃Ge, Fe₂Ge, Fe₅Ge₃ ou Fe₆Ge₅. Les phases riches en fer comportent de fortes résistivités, tandis que le FeGe₂ montre une faible résistivité. On observe une légère augmentation des signaux de diffusion de la lumière, ainsi qu'une augmentation de la résistance de la phase FeGe₂ à environ 600°C. On peut associer ce genre de comportement à un phénomène de dégradation morphologique, tel l'agglomération ou l'inversion

Source de l'identification :

Fe : 06-0696 (cubique)

Fe₃Ge: 25-0358 (hexagonal)

Fe₂Ge: 16-0015 (hexagonal)

Fe₆Ge₅: 26-0683 (monoclinique)

FeGe: 17-0228(hexagonal)

FeGe₂: 25-0357 (tétragonal)

La formation des phases est différente pour les substrats amorphe et monocristallin. Le FeGe₂ se forme à 437°C sur le substrat amorphe (figure 8.47) et à 745°C sur le substrat monocristallin (figure 8.48). Il s'agit de la seule phase ayant un pic de diffraction à la fois à 45° et 56°. Elle fond à 845°C sur substrat amorphe et à 850°C sur substrat monocristallin, ce qui est près de l'eutectique de FeGe₂, soit 838°C. La phase précédant FeGe₂ sur

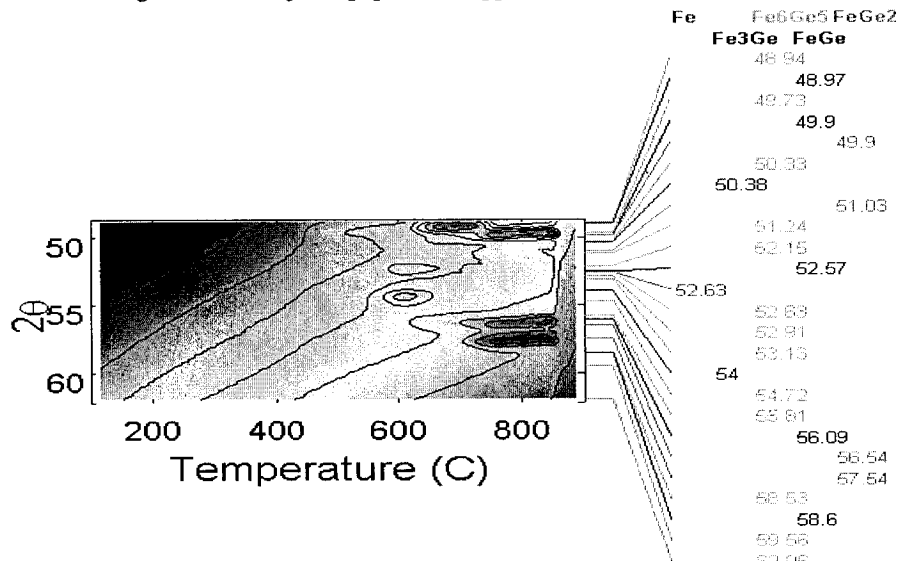


Figure 8.12-2: 30 nm Fe sur Ge(001), couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe

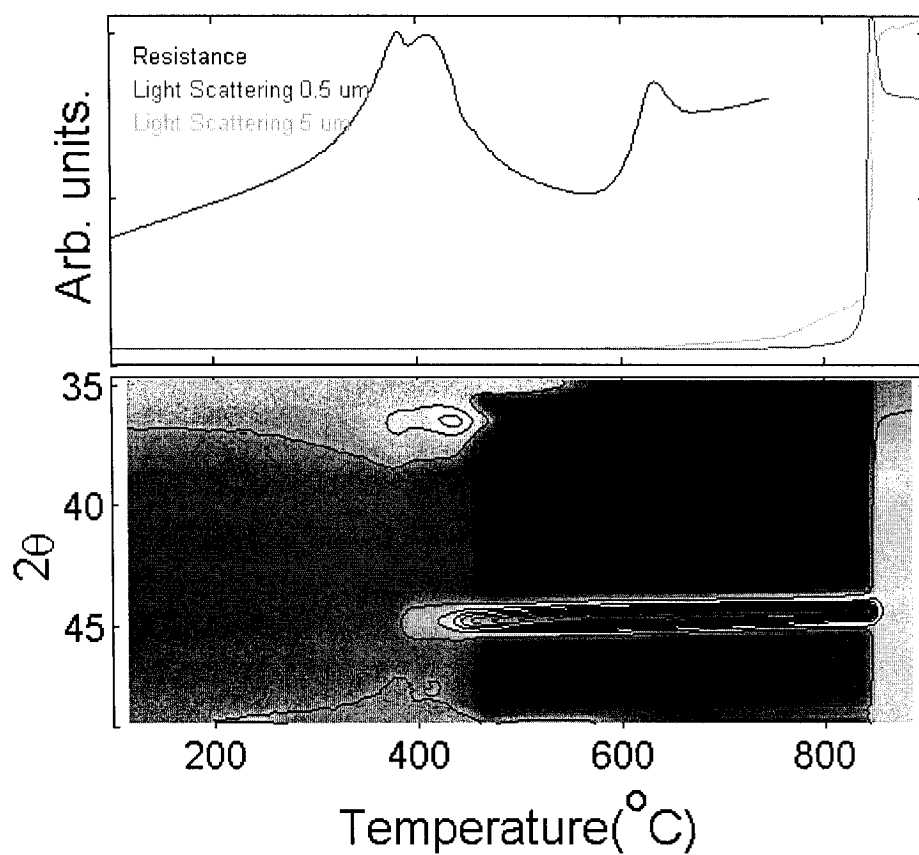


Figure 8.12-3: 30 nm Fe sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe

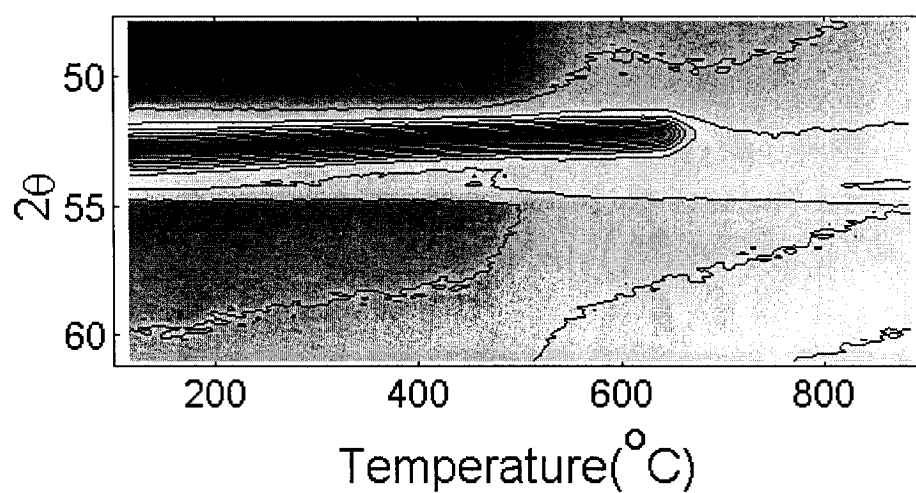
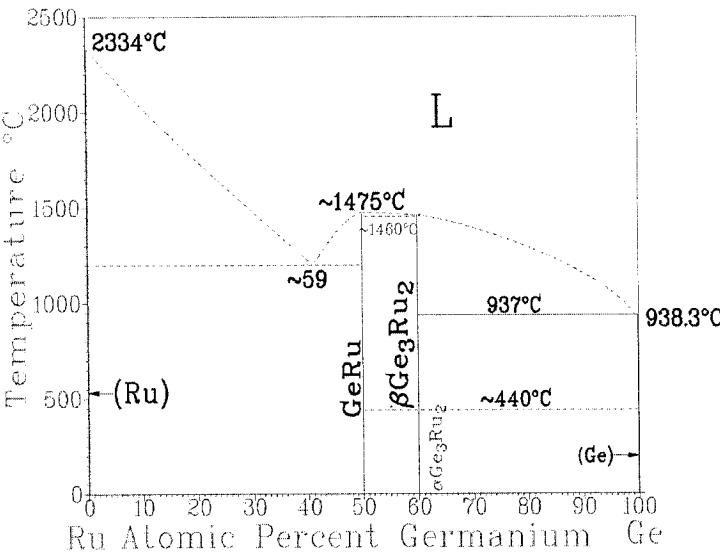


Figure 8.12-4: 30 nm Fe sur Si_3N_4

8.13 Ru-Ge



Source de l'identification :
Ru : 06-0663 (hexagonal)
RuGe : 15-0589 (cubique)
 Ru_2Ge_3 : 30-0594

La formation des phases du système Ru-Ge est simple puisqu'une seule phase se forme : Ru_2Ge_3 . Cette phase est identifiée par les plans (400)/(002) à 36,6°, (231) à 43,0°, (420)/(022) à 43,4°, (421) à 47,4°. Elle engendre une augmentation de la résistance de feuille.

Figure 8.13-1 : Diagramme de phase du système Ru-Ge

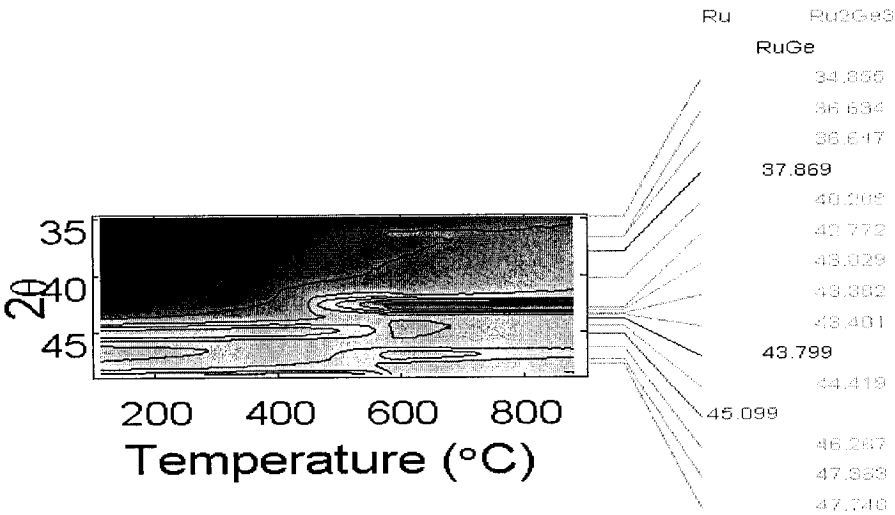


Figure 8.13-2: 30 nm Ru sur Ge(001), couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe

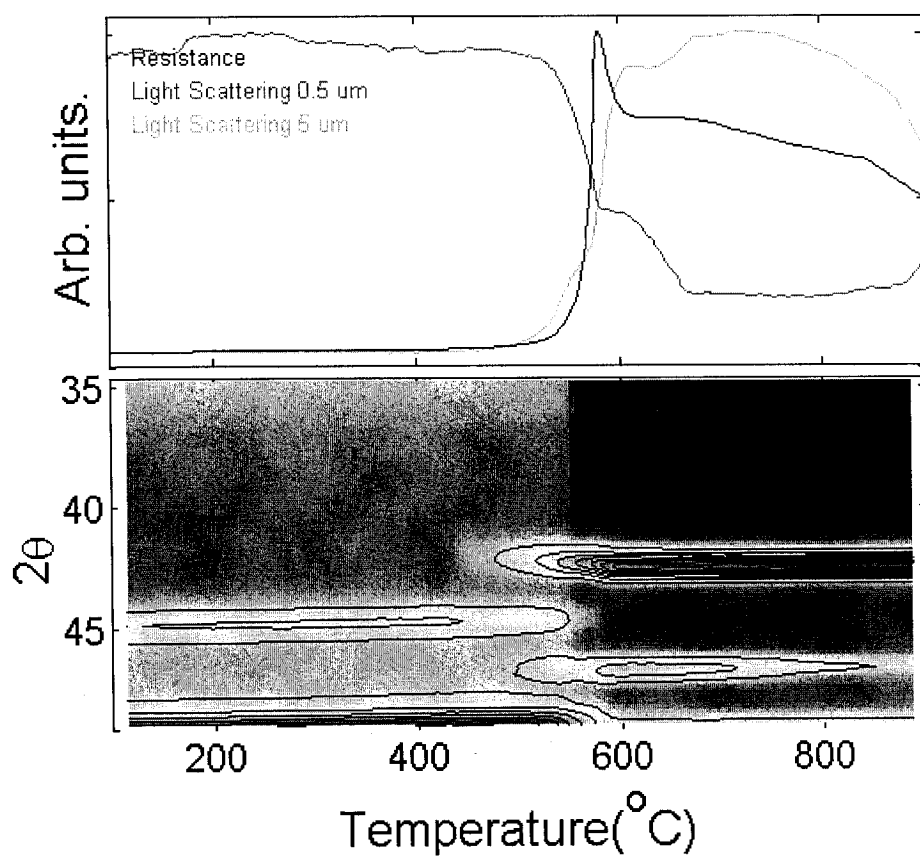


Figure 8.13-3: 30 nm Ru sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe

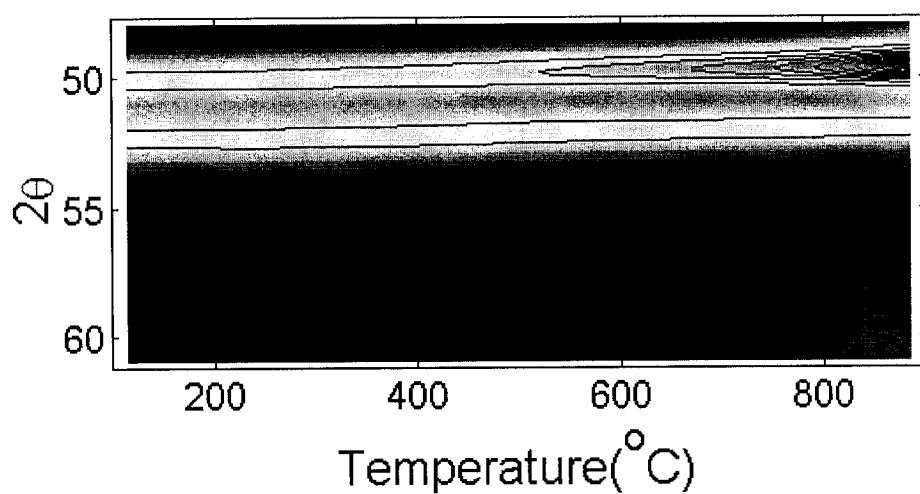


Figure 8.13-4: 30nm de Ru sur Si_3N_4

8.14 Co-Ge

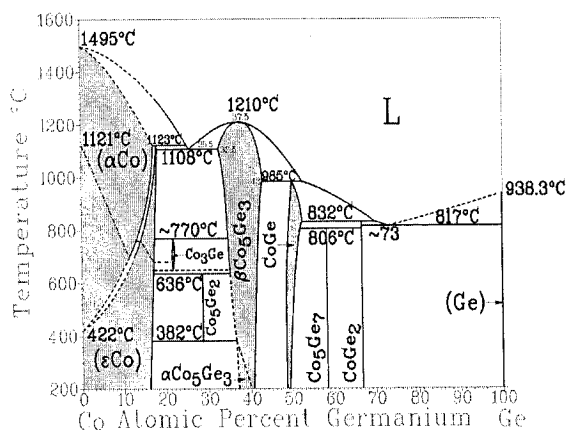


Figure 8.14-1: Diagramme de phase du système Co-Ge

monocristallin, les phases se succèdent à 405°C, 450°C et 660°C. Sur le germanium amorphe, CoGe apparaît à 309°C. À partir de 410°C, Co₅Ge₇ coexiste avec CoGe₂ jusqu'à ce que ce dernier domine à 576°C.

Source de l'identification :

Co : 15-0806 (cubique)

Co : 05-0727 (hexagonal)

CoGe : 15-0524 (monoclinique)

Co₅Ge₇ : 30-0435 (tétragonal)

CoGe₂ : 07-0162 (orthorhombique)

La séquence de formation des phases observée confirme les études précédentes qui relatent la formation successive de CoGe, Co₅Ge₇ et CoGe₂. On identifie ces phases respectivement grâce aux pics (111) à 37,2° (310) à 39,0°, (311) à 47,5° pour CoGe; (211) à 35,5°, (220) à 38,9°, (301) à 45,3° pour Co₅Ge₇ et finalement (004) à 38,8°, (120) à 41,6°. Sur le substrat

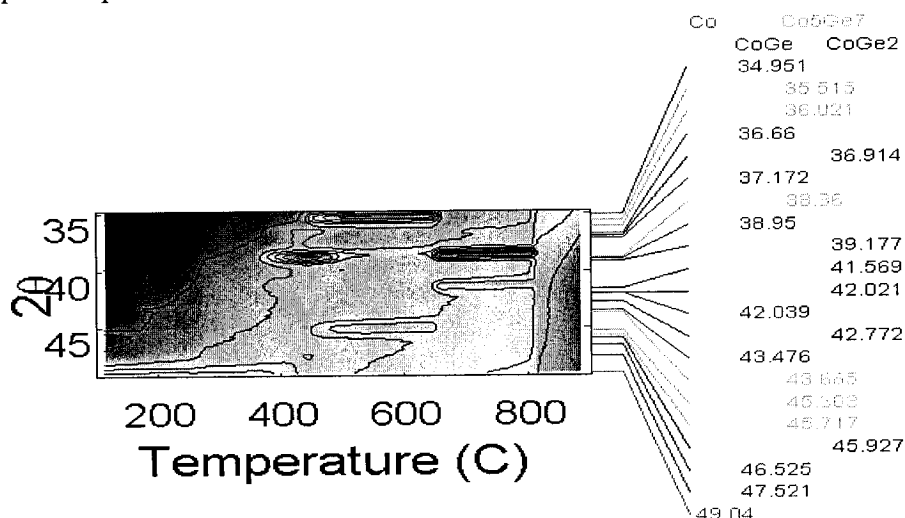


Figure 8.14-2: 30 nm Co sur Ge(001), couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe

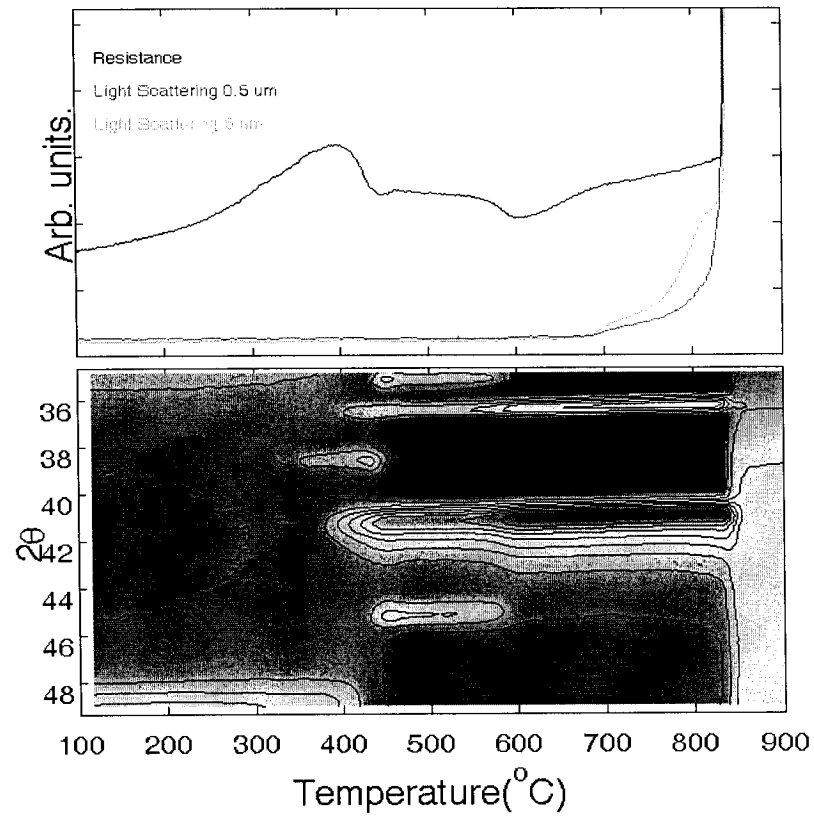


Figure 8.14-3: 30 nm Co sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe

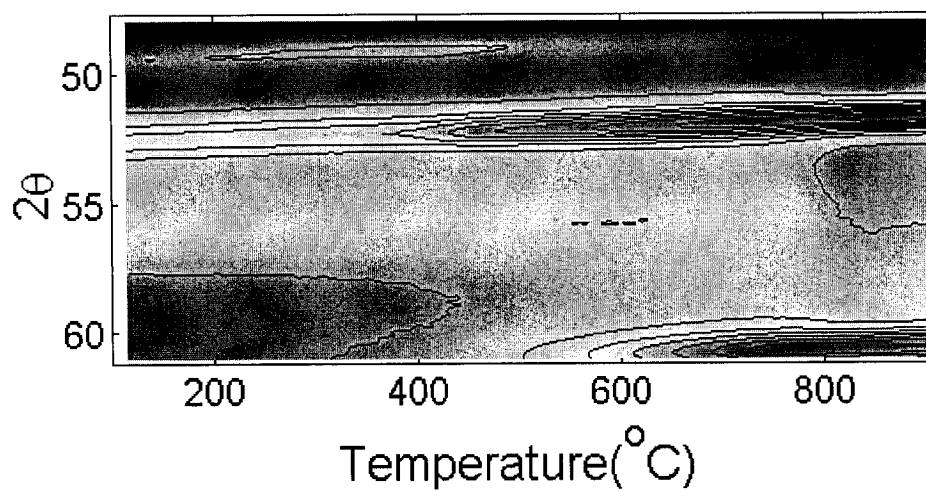
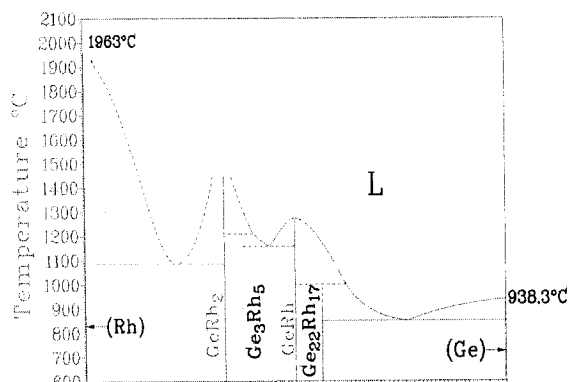


Figure 8.14-4: 30 nm Co sur Si_3N_4

8.15Rh-Ge



Source de l'identification :

Rh : 05-0685 (cubique)

Rh₂Ge : Samsonov

Rh₅Ge₃ : Samsonov

RhGe : 36-1125 (cubique)

Rh₁₇Ge₂₂ : 19-0509 (tétragonal)

Figure 8.15-1: Diagramme de phase du système RhGe

On observe trois phases. La première ne présente qu'un faible nombre de pics. Elle coexiste avec Rh. À 493°C, on observe la phase RhGe, identifiable par les plans : (1 0 1), (2 1 0), (1 2 0)/(1 1 1), (0 2 1)/(2 2 0)/(2 1 1), (121)/(3 1 0), et (3 0 1). À 563°C, on voit l'apparition de Rh₁₇Ge₂₂ qui peut être identifiée par les pics de diffraction (200), (2 0 10), (2 1 5), (2 1 17) et (1 1 34). Chacune de ces phases entraîne une augmentation de la résistance de l'échantillon ainsi qu'une augmentation de la rugosité de surface.

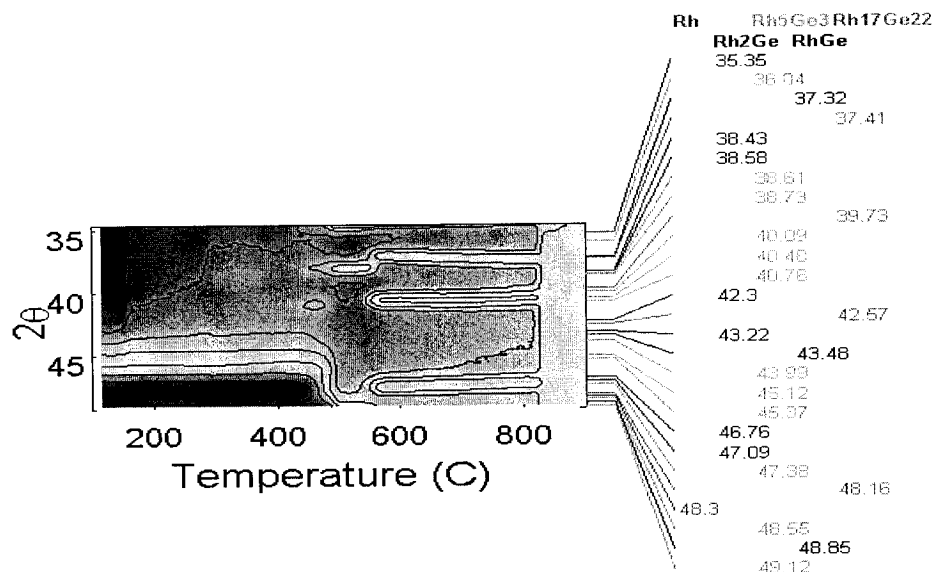


Figure 8.15-2: 30 nm Rh sur Ge(001), couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe

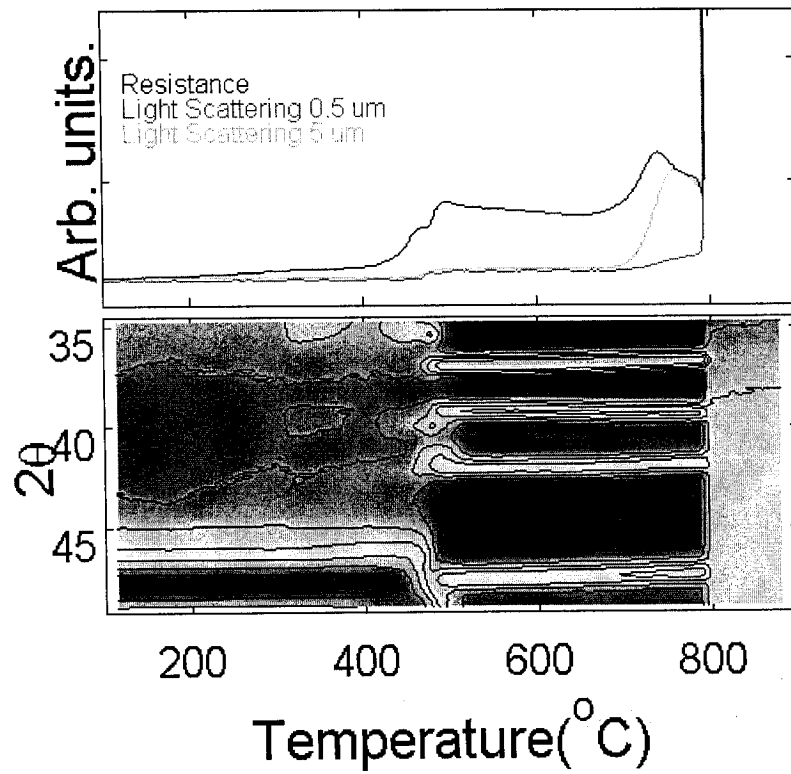


Figure 8.15-3: 30 nm Rh sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe

8.16 Ir-Ge

Pas de diagramme de phase disponible.

Source de l'identification :

Ir : 06-0598 (cubique)

IrGe : 07-0300 (orthorhombique)

Ir₄Ge₅ : 20-0449 (tétragonal)

Ir₃Ge₇ : 07-0149 (cubique)

IrGe₄ : 43-1381 (hexagonal)

La séquence des phases de la réaction Ir-Ge est bien particulière puisque les phases se formant sont les plus riches en Ge. Tout d'abord, on observe à 560°C Ir₄Ge₅, mais cette phase n'est stable que sur une courte plage de température et ce seulement sur le monocristal de germanium. Les plans identifiés sont (200) à 37,4°, (106) à 39,1°, (211) à 42,3°, (214) à 48,2°, (206) à 51,5° et (0 0 10) à 58,9°. La formation de cette phase provoque une augmentation de la rugosité de surface à 0.5 µm et 5 µm. Par la suite, on voit l'apparition de Ir₃Ge₇, qui est stable sur une large plage de température et facilement identifiable par les plans (222) à 41,7°, (321) à 45,3°, (400) à 48,7°, (330) à 51,8°, (420) à 54,9°, (332) à 57,8° et (422) à 60,7°. Un faible pic n'a pas été observé dans les données de référence, mais on peut l'indexer comme correspondant au plan (310) à 38,0°. Par la suite, on observe la formation de IrGe₄, caractérisé par les plans (-121) à 36,3°, (200) à 39,0°, (003) à 40,5°, (-122) à 43,4°, (013) à 45,2°, (022) à 47,9°, (-123) à 53,6°, (121) à 54,3°, (104) à 58,8° et (212) à 59,8°. C'est le germaniure le plus riche en Ge formé dans cette étude.

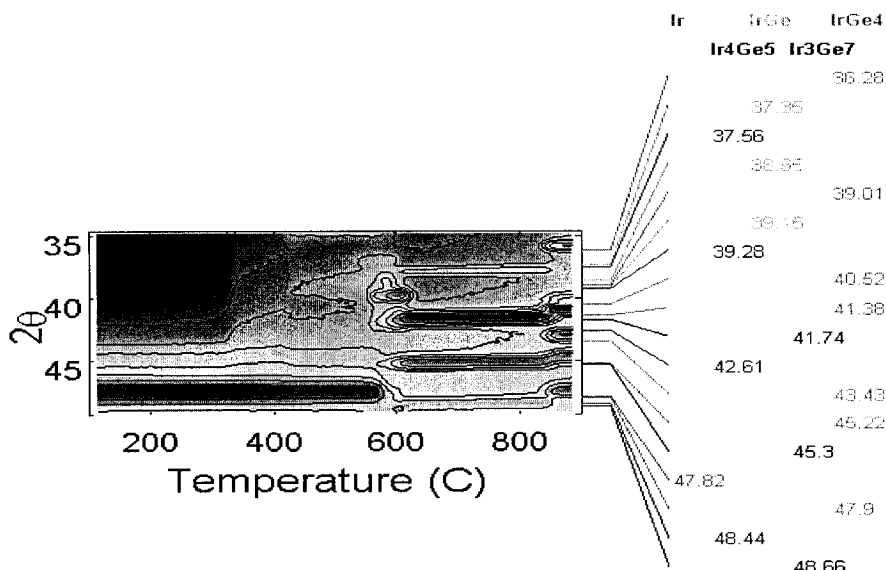


Figure 8.16-2: 30 nm Ir sur Ge(001), couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe

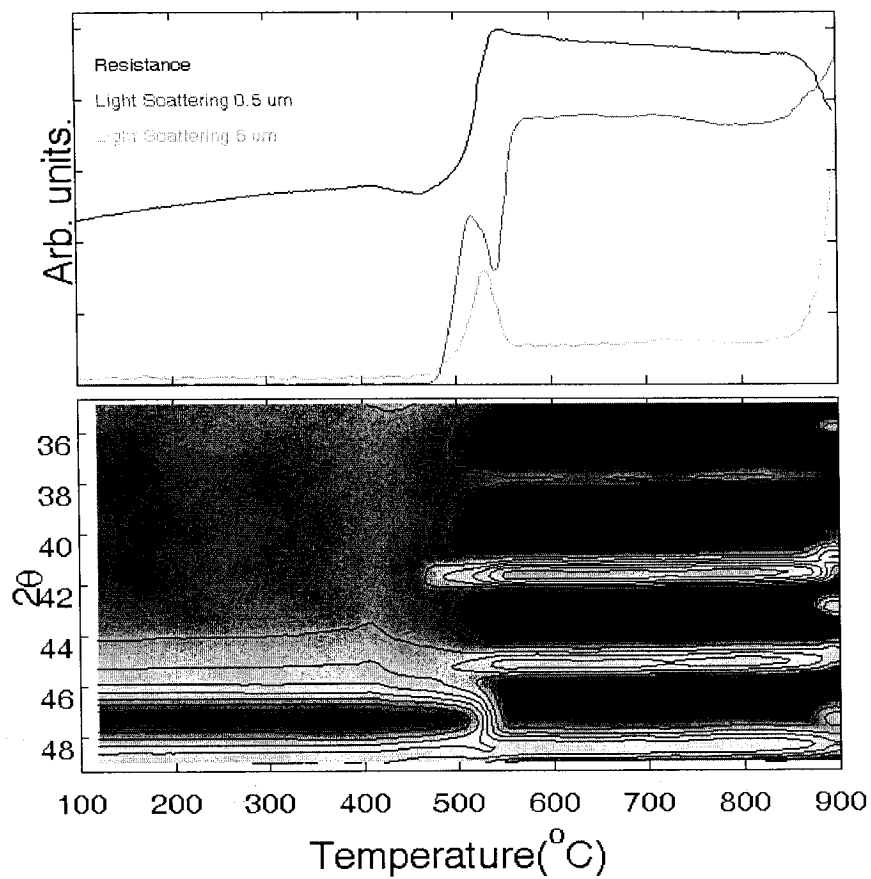


Figure 8.16-3: 30 nm Ir sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe

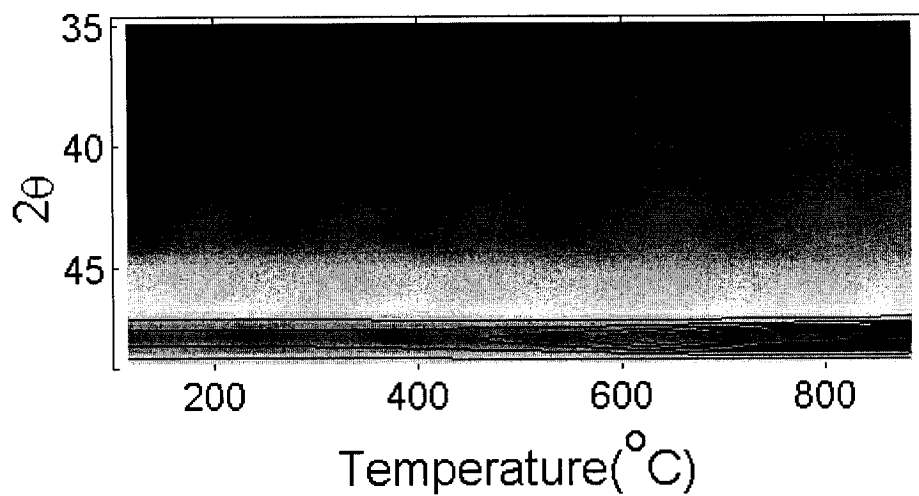
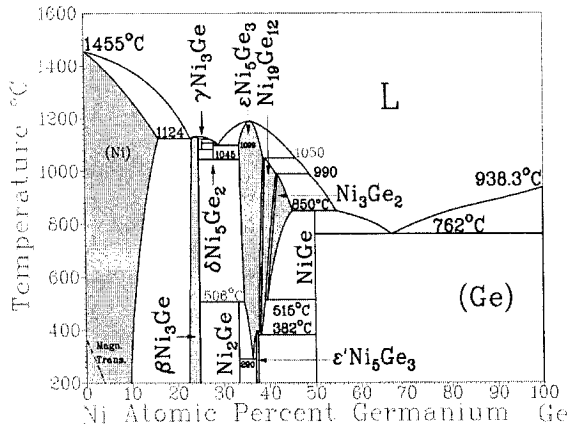


Figure 8.16-4: 30 nm Ir sur Si_3N_4

8.17 Ni-Ge



Réédité d'après A. Nash and P. Nash

Source de l'identification :

Ni : 04-0850 (cubique)

Ni₃Ge: 35-1359 (cubique)

Ni₅Ge₂: 24-0451 (hexagonal)

Ni₂Ge : 24-0452 (orthorhombique)

Ni₅Ge₃ : 24-0449 (monoclinique)

Ni₁₉Ge₁₂ : 24-0450 (hexagonal)

NiGe : 07-0297 (orthorhombique)

Figure 8.17-1: Diagramme de phase du système Ni-Ge

Voir chapitre 5 pour analyse détaillé.

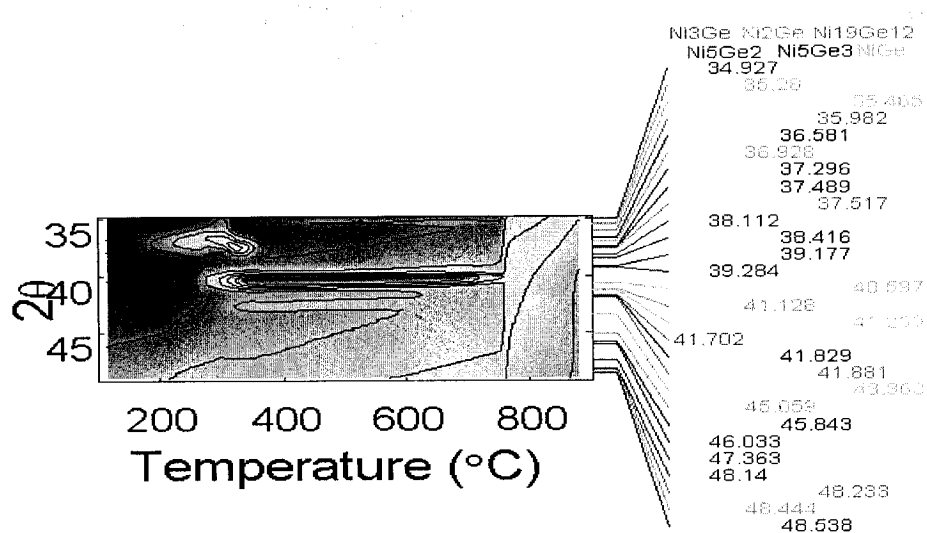


Figure 8.17-2: 30 nm Ni sur germanium (100), couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe

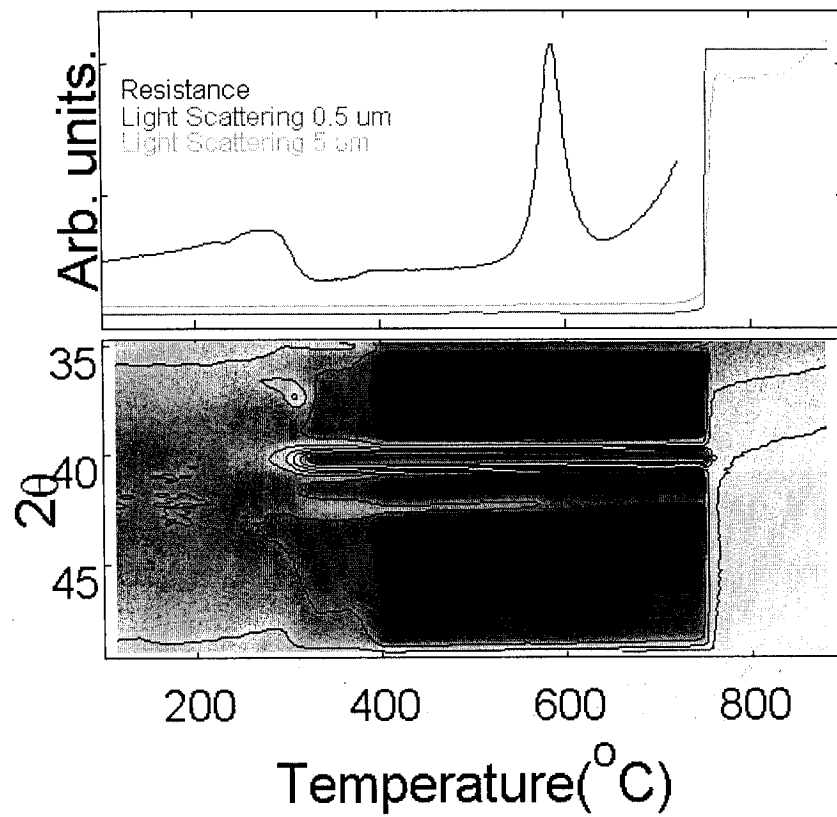


Figure 8.17-3: 30nm Ni sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5 nm germanium amorphe

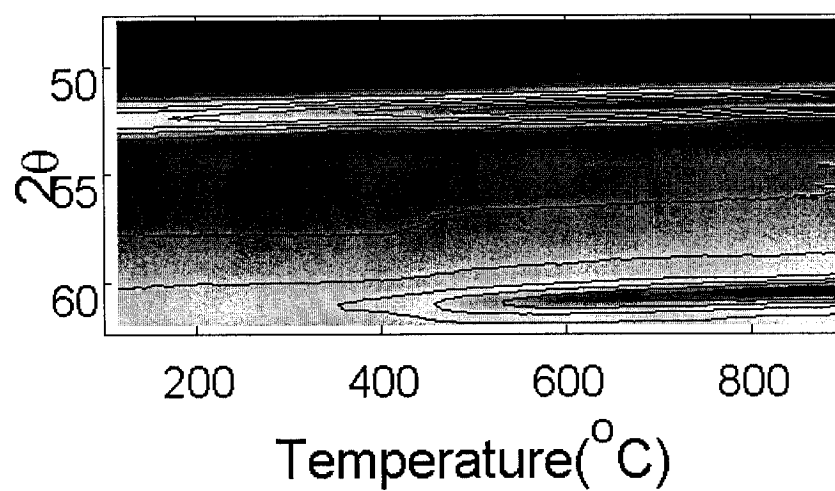


Figure 8.17-4: 30nm Ni sur Si_3N_4

8.18 Pd-Ge

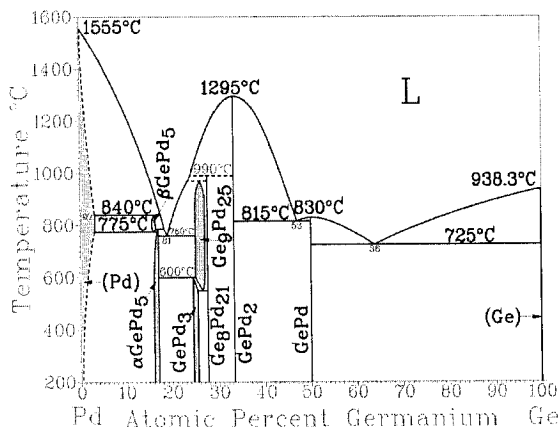


Figure 8.18-1: Diagramme de phase du système Pd-Ge

résistivité. Toutefois, elle subit une dégradation morphologique à 550°C, ce qui est une température relativement faible. À 390°C, le germanium amorphe recristallise et provoque une augmentation de la résistance et de la rugosité de surface.

Une seule phase riche en Pd est observée et elle ne présente qu'un seul pic de diffraction. Plusieurs composés peuvent correspondre à ce dernier : Pd₂Ge, Pd₁₁Ge₈ ou Pd₅Ge. De plus, une phase amorphe caractérisée par un pic de diffraction très large apparaît à 165°C sur le substrat monocristallin.

Source de l'identification :

Pd

Pd₅Ge : 34-0936 (monoclinique)

Pd₂₁Ge₈ : 43-0826 (tetragonal)

Pd₂₅Ge₉ : 29-0642 (hexagonal)

Pd₂Ge : 06-0558 (hexagonal)

PdGe : 07-0286 (orthorhombique)

Comme pour le système Ni-Ge, le monogermaniure est facilement identifiable pour le substrat monocristallin (figure 8.68) comme le substrat amorphe (figure 8.69). Il est caractérisé par les pics de diffraction suivants : (210) à 38,2°, (111) à 39,0°, (211) à 49,1°, (220) à 50,1°, (121) à 50,7° et (301) à 60,2°.

On observe sa formation à 329°C sur Ge(001) et à 285°C sur α-Ge. Il s'agit d'une phase de basse

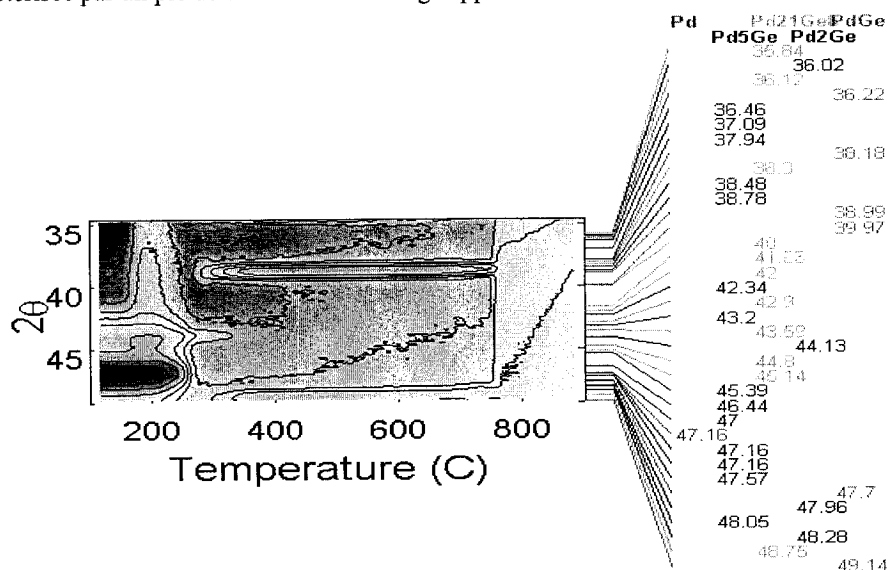


Figure 8.18-2: 30 nm Pd sur Ge(001), couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe

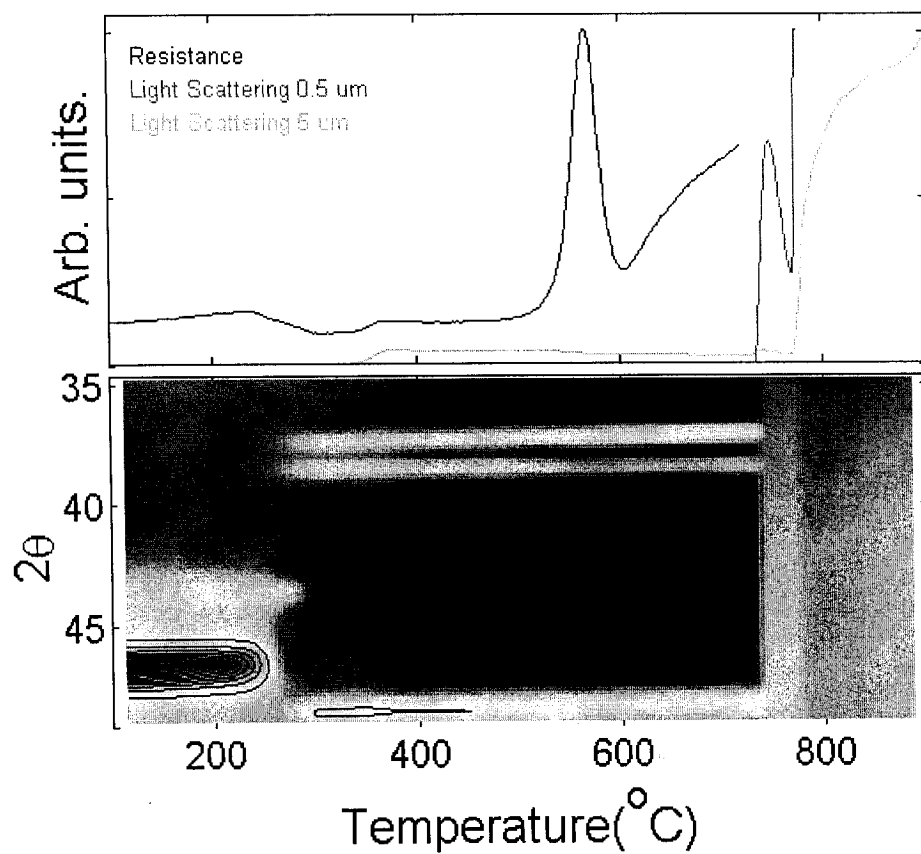


Figure 8.18-3: 30 nm Pd sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe

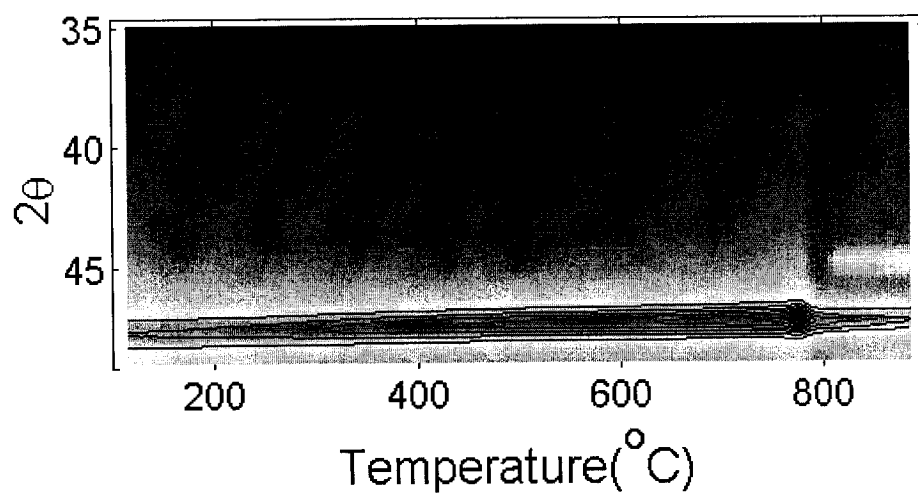
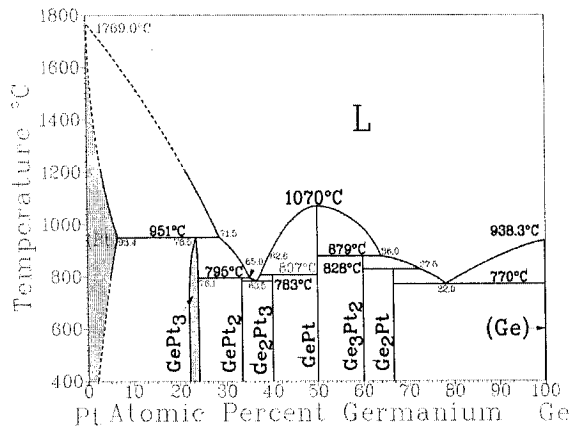


Figure 8.18-4: 30 nm Pd sur Si₃N₄

8.19 Pt-Ge



réédité d'après H. Okamoto

Source de l'identification :

Pt : 04-0802 (cubique)

Pt₃Ge : 15-0590 (monoclinique)

Pt₂Ge : 06-0556 (hexagonal)

Pt₃Ge₂ : 30-0592 (orthorhombique)

PtGe : 07-0252 (orthorhombique)

Pt₂Ge₃ : 16-0171 (orthorhombique)

PtGe₂ : 15-0626 (orthorhombique)

Figure 8.19-1: Diagramme de phase du système Pt-Ge

Voir chapitre 4 pour analyse détaillé.

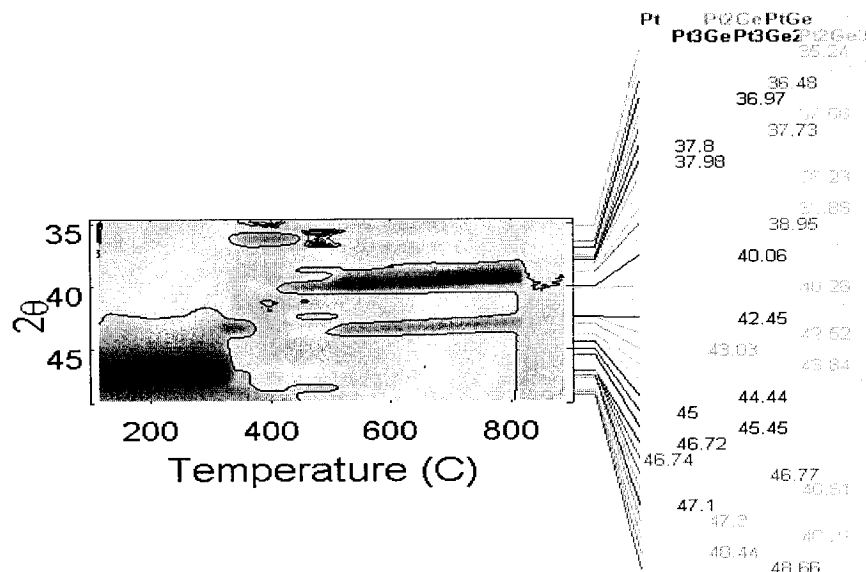


Figure 8.19-2: 30 nm Ge sur Ge(001), couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe

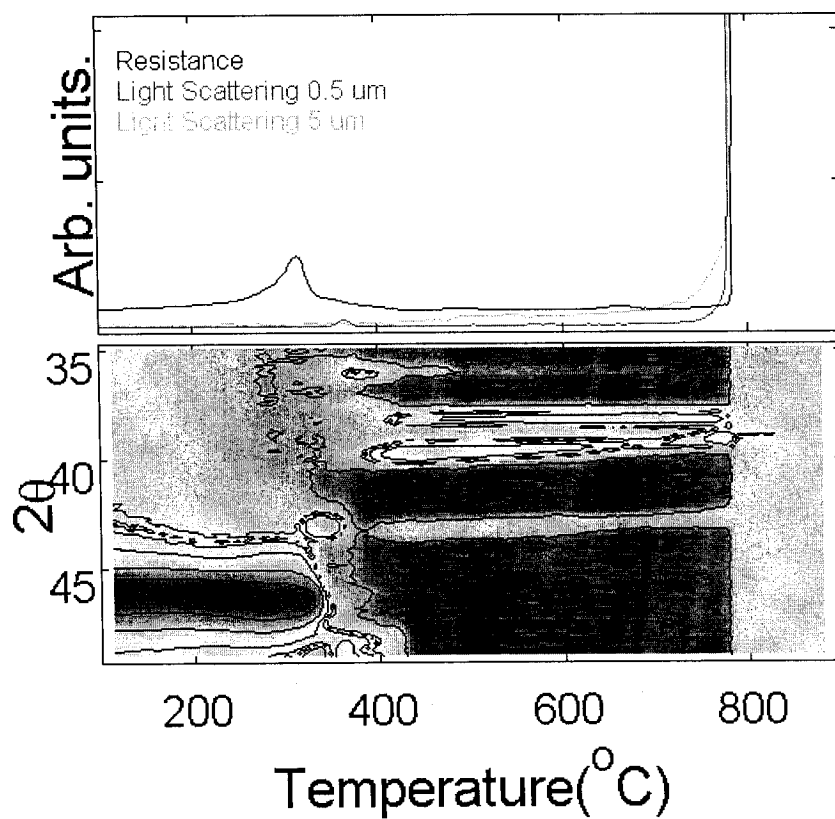


Figure 8.19-3: 30 nm Pt sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe

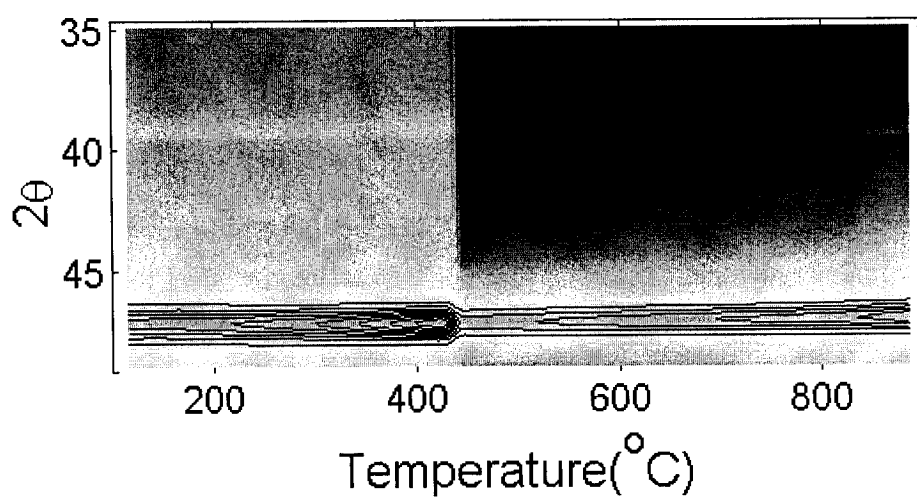
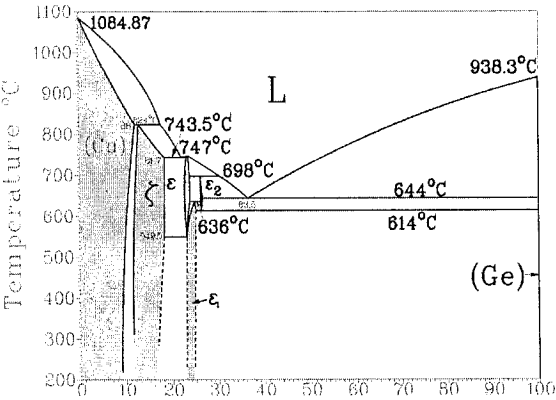


Figure 8.19-4: 30 nm Pt sur Si₃N₄

8.20 Cu-Ge



Source de l'identification :

Figure 8.20-1: Diagramme de phase Cu-Ge

Au premier coup d'œil, le système Cu-Ge ne forme qu'un seul germanium. On peut l'identifier comme étant Cu_3Ge . Toutefois, il existe une très courte plage de température où aucun pic de diffraction n'est présent. Deux possibilités se présentent : le film alors formé est amorphe ou encore très fortement texturé de manière à ce qu'aucun grain ne puisse diffracter dans la plage d'angle sondée. Toutefois, cette plage de température n'existe pas sur germanium amorphe.

Cu_3Ge

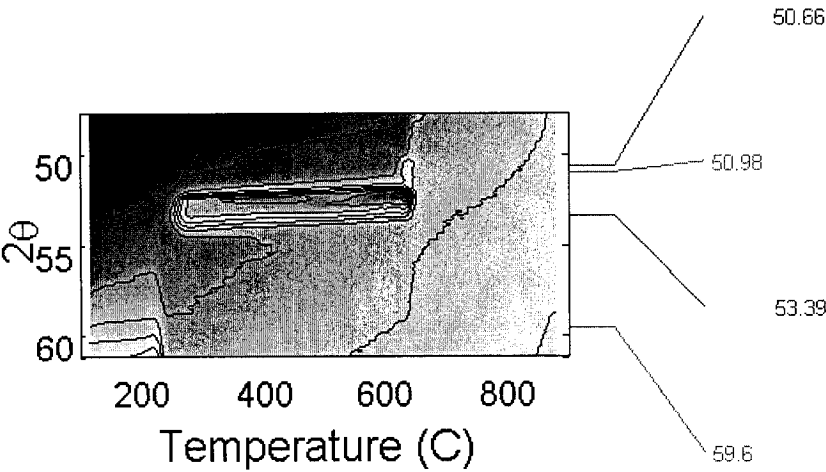


Figure 8.20-2: 30 nm Cu sur Ge(001), couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe

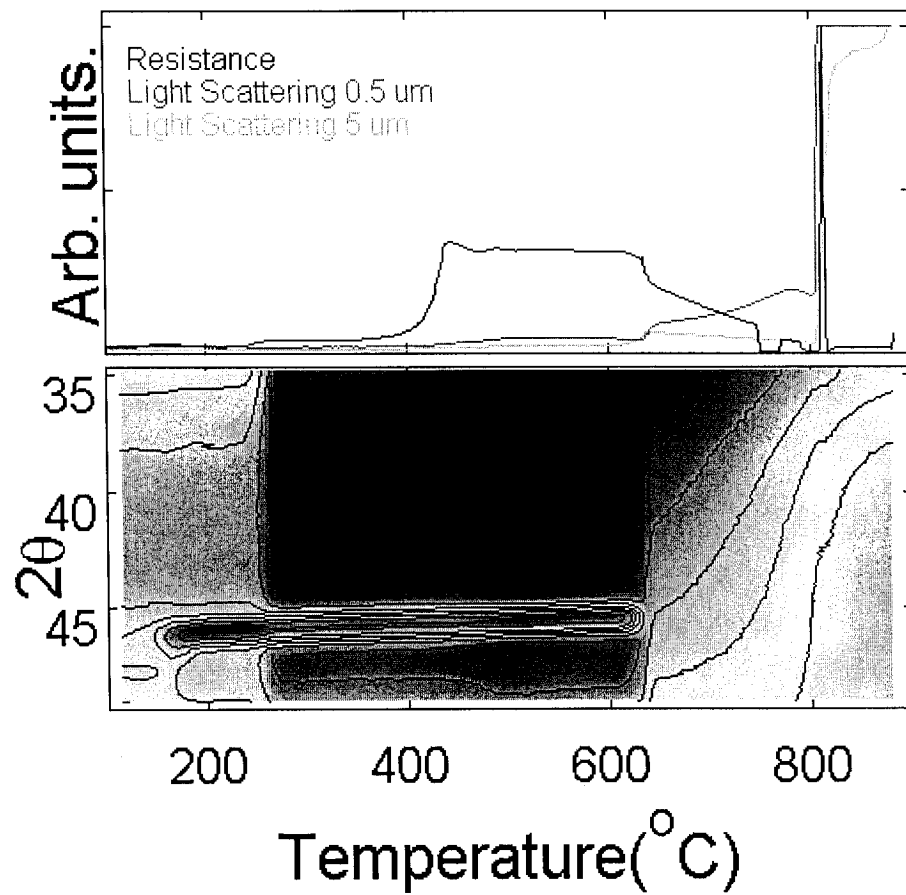


Figure 8.20-3: 30 nm Cu sur germanium amorphe, couche d'encapsulation de 5 nm de germanium amorphe

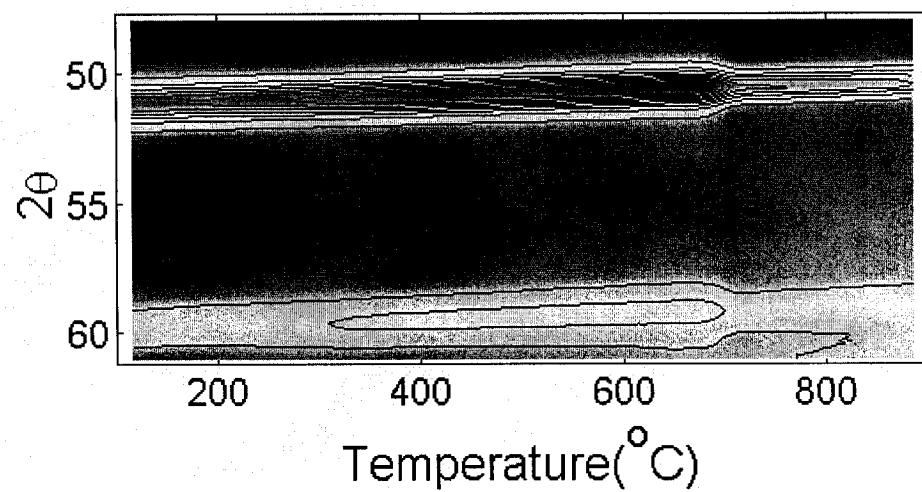


Figure 8.20-4: 30 nm Cu sur Si₃N₄

Chapitre 9: Annexe 2-Cristallisation du germanium amorphe

Cette annexe contient les résultats permettant de déterminer la température de cristallisation du germanium amorphe pour chacun des dépôts effectués. On retrouve donc le graphique correspondant au cliché de diffraction de rayon-x en temps réel lors d'une rampe de température de 3°C/sec de 100 à 900°C. La recristallisation du substrat de germanium amorphe est caractérisée par deux éléments: l'apparition d'un pic Ge(220) à 53,9° et la diminution du bruit de fond. Le pic apparaissant à cet angle est initialement très large et peu intense, ce qui est typique de la formation de petits grains. En augmentant la température, ces grains croissent ce qui entraîne l'augmentation en intensité du pic et la diminution de sa largeur. Le fond important est associé à la présence d'une couche amorphe pour laquelle l'espacement entre les atomes n'est pas périodique. La température de cristallisation est déterminée à l'aide du maximum de la dérivé de l'intensité sommée du pic sur une largeur de un degré. On évalue l'incertitude de cette mesure à environ $\pm 6^\circ\text{C}$

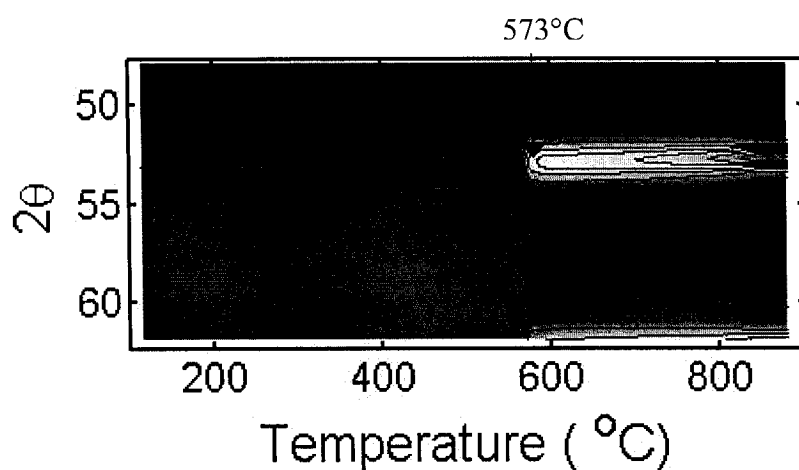


Figure 9-1: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe

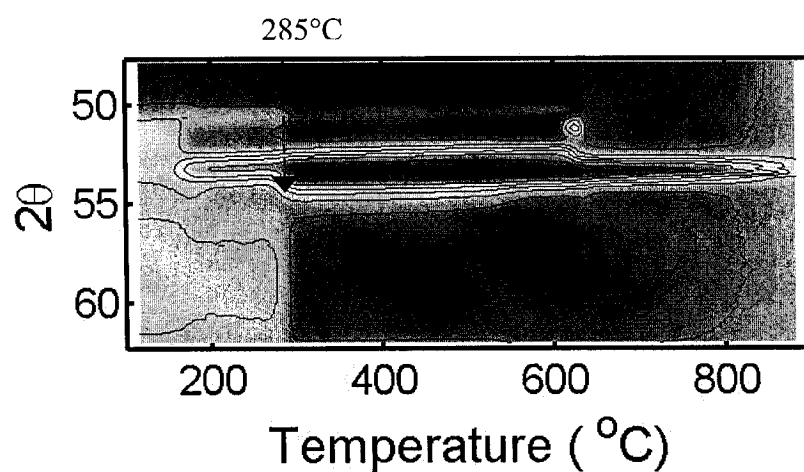


Figure 9-2: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm de Cu

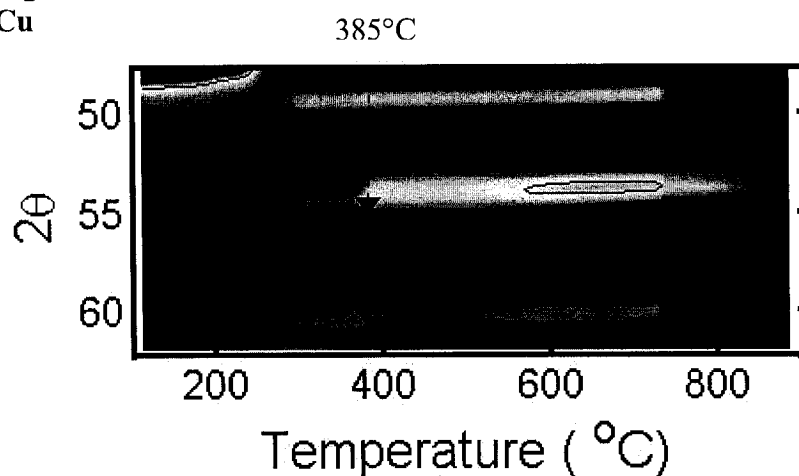


Figure 9-3: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm de Pd

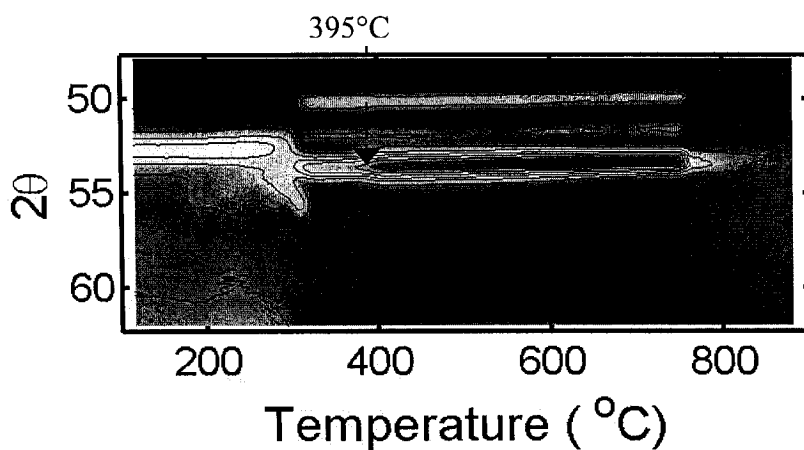


Figure 9-4: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm de Ni

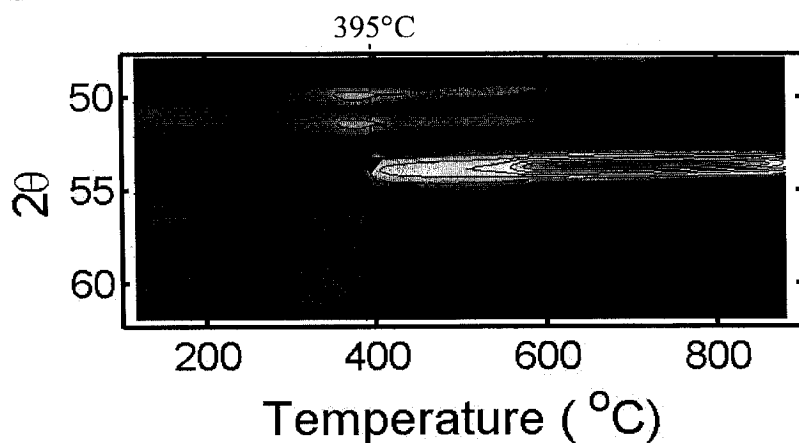


Figure 9-5: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm de Mn

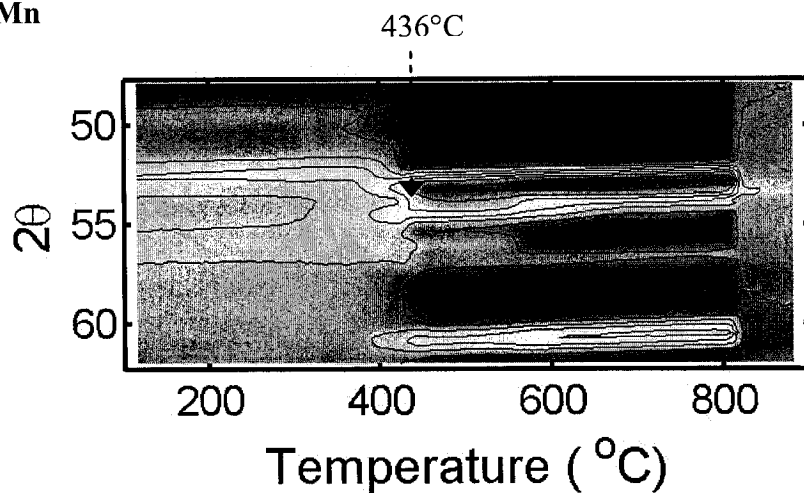


Figure 9-6: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm de Co

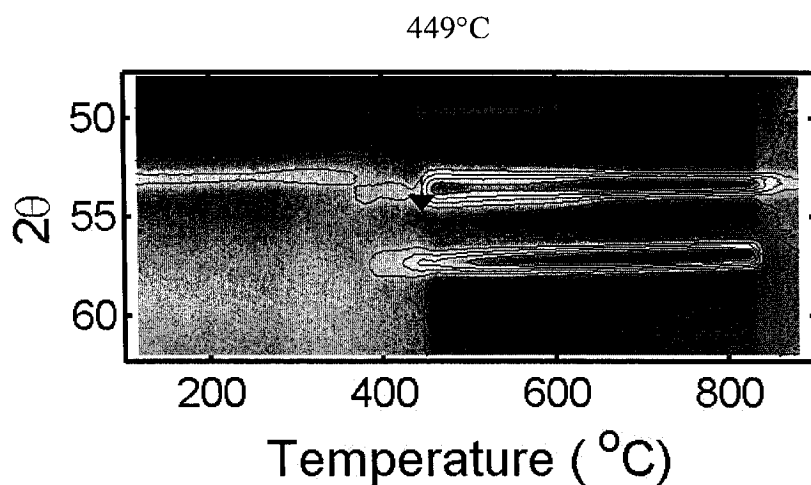


Figure 9-7: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm de Fe

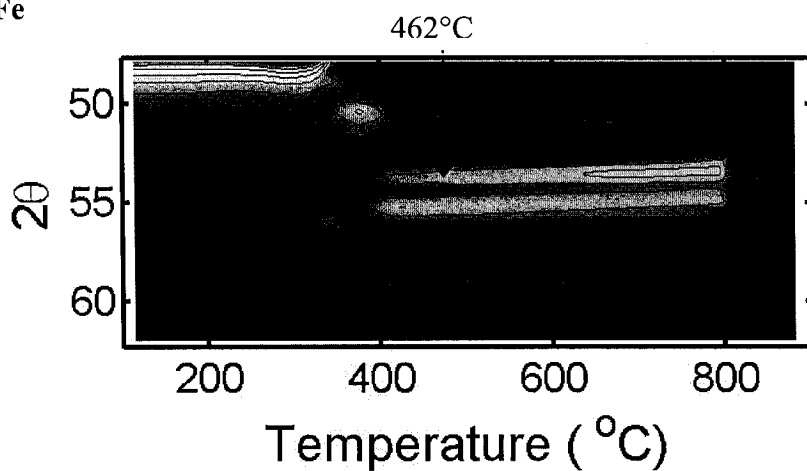


Figure 9-8: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm de Pt

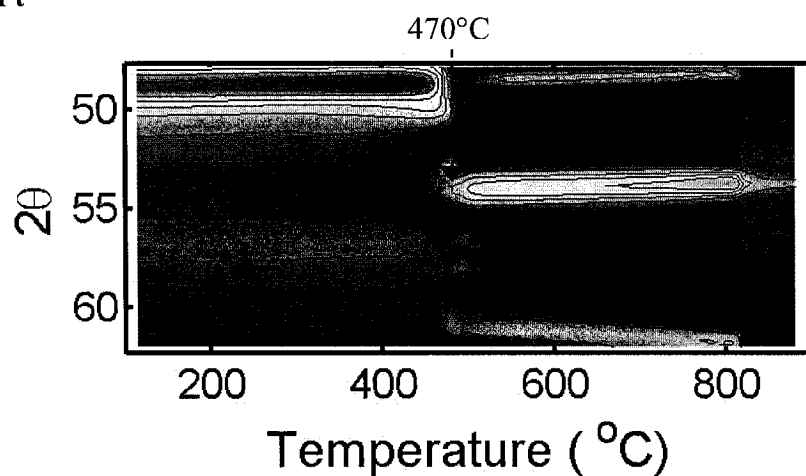


Figure 9-9: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm de Rh

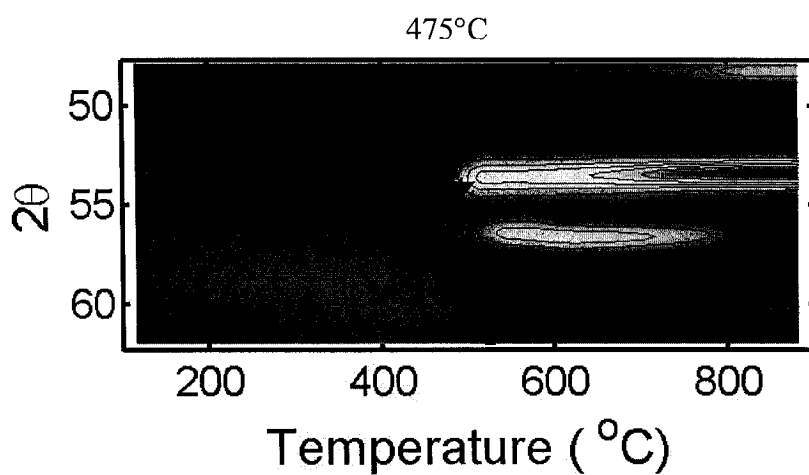


Figure 9-10: Cristallisation de 200 nm de germanium amorphe encapsulé de 30 nm de Hf

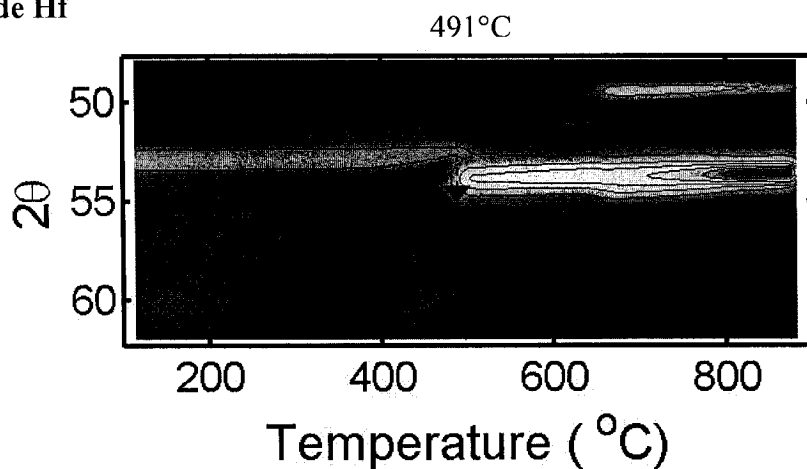


Figure 9-11: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm de Cr

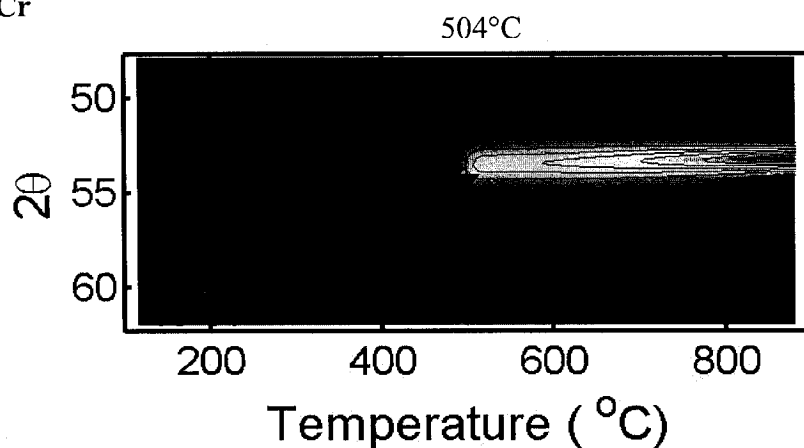


Figure 9-12: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm de Ti

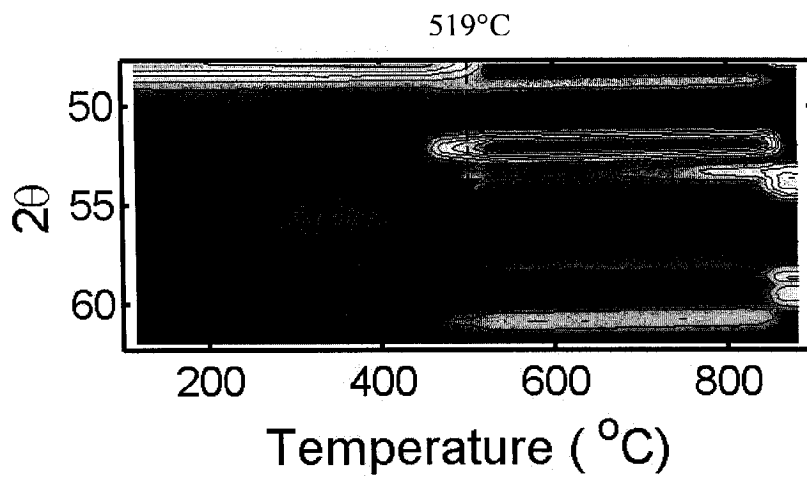


Figure 9-13: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm de Ir

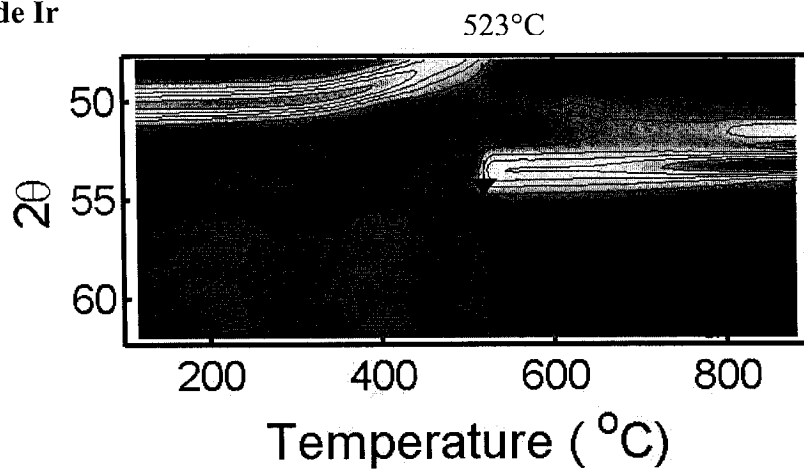


Figure 9-14: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm de V

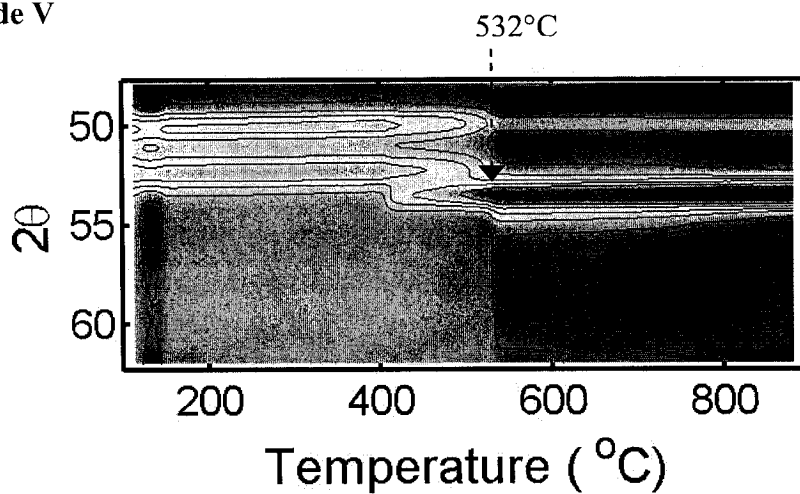


Figure 9-15: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm de Ru

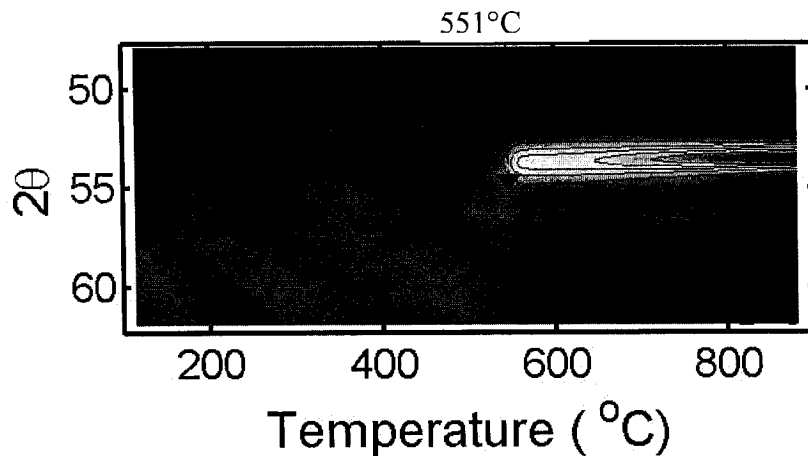


Figure 9-16: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm de Zr

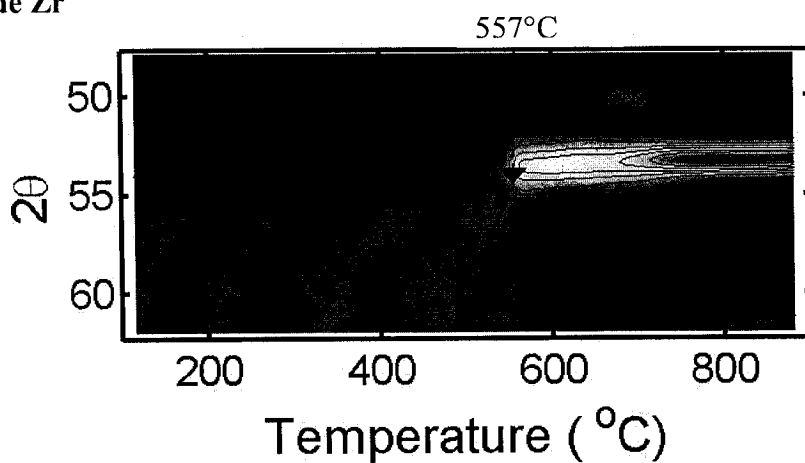


Figure 9-17: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm de Nb

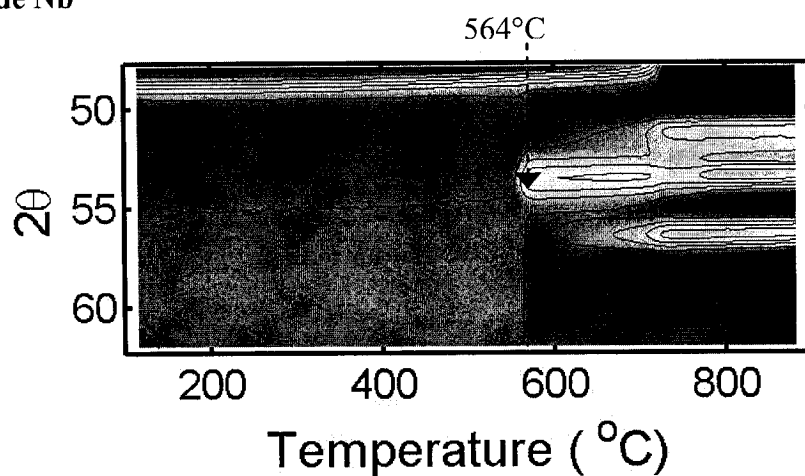


Figure 9-18: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm de Mo

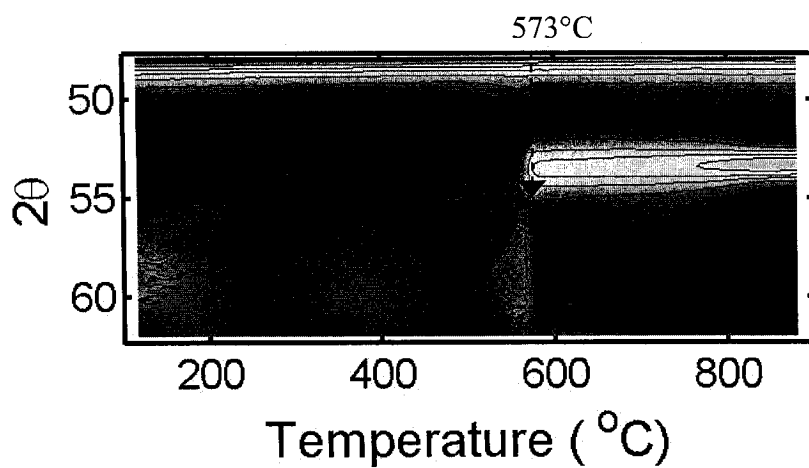


Figure 9-19: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm de W

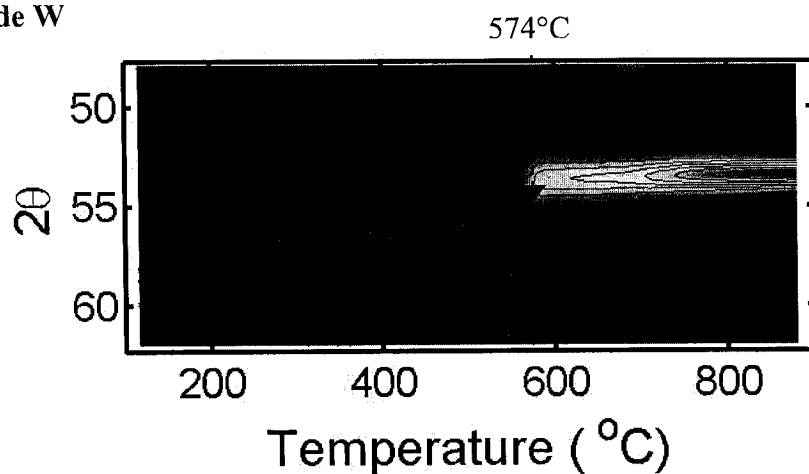


Figure 9-20: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm de Ta

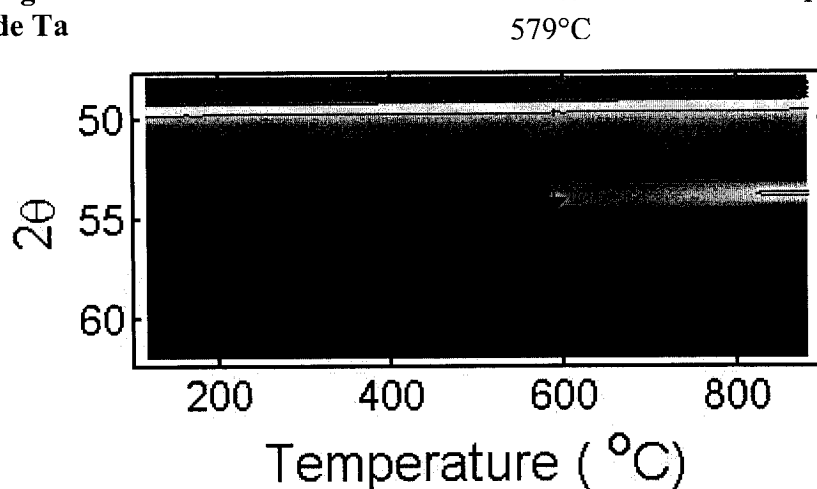


Figure 9-21: Cristallisation de 200nm de germanium amorphe encapsulé de 30nm de Re

Chapitre 10: Référence

1. International Technology Roadmap for semiconductors,
<http://www.itrs.net/Common/2004Update/2004Update.htm>, (2004).
2. L. C. Feldman, *Fundamental Aspects of Silicon Oxidation*; Springer: Verlag Berlin Heidelberg New York, pp. 1-12. (2001).
3. G. Ribes, J. Mitard, M. Denais, S. Bruyere, F. Monsieur, C. Parthasarathy, E. Vincent, G. Ghibaudo, *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, **5**, 5-19 (2005).
4. H. Shang, H. Okorn-Schmidt, K. K. Chan, M. Copel, J. A. Ott, P. M. Kozlowski, S.E. Steen, S. A. Cordes ; H.-S. P. Wong, E. C. Jones, W. E. Haensch, International Electron Devices Meeting. Technical Digest, San Francisco, Calif., USA, 8-11 Dec. 2002, **17.4.1**, 441-444, (2002).
5. E. P. Gusev, H. Shang, M. Copel, M. Gribelyuk, C. D'Emic, P. Kozlowski, T. Zabel, *Applied Physics Letters*, **85**, 2334-2336. (2005)
6. H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, ed.; Dunod: Paris, (2001).

Chapitre 10: Référence

1. International Technology Roadmap for semiconductors,
<http://www.itrs.net/Common/2004Update/2004Update.htm>, (2004).
2. L. C. Feldman, *Fundamental Aspects of Silicon Oxidation*; Springer: Verlag Berlin Heidelberg New York, pp. 1-12. (2001).
3. G. Ribes, J. Mitard, M. Denais, S. Bruyere, F. Monsieur, C. Parthasarathy, E. Vincent, G. Ghibaudo, *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, **5**, 5-19 (2005).
4. H. Shang, H. Okorn-Schmidt, K. K. Chan, M. Copel, J. A. Ott, P. M. Kozlowski, S.E. Steen, S. A. Cordes ; H.-S. P. Wong, E. C. Jones, W. E. Haensch, International Electron Devices Meeting. Technical Digest, San Francisco, Calif., USA, 8-11 Dec. 2002, **17.4.1**, 441-444, (2002).
5. E. P. Gusev, H. Shang, M. Copel, M. Gribelyuk, C. D'Emic, P. Kozlowski, T. Zabel, *Applied Physics Letters*, **85**, 2334-2336. (2005)
6. H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, ed.; Dunod: Paris, (2001).

7. G. V. Samsonov, *The Oxide handbook*, ed.; Plenum, (1982).
8. S. Zhang, M. Ostling, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **28**, 1-129 (2003)
9. Y. Savaria, *Conception et vérification des circuits VLSI*, ed.; Éditions de l'École Polytechnique de Montréal: Montreal , (1988).
10. K. Maex, M. Van Rossum, *Metal Silicides*, ed.; INSPEC, the Institution of Electrical Engineers: London, United Kingdom, (1995).
11. B. G. Streetman, S. Banerjee, *Solid State Electronic Devices*, ed.; Prentice Hall: Upper Saddle River, New Jersey, (2000).
12. J. P. Gambino, E. G. Colgan, *Mater. Chem. Phys.* **52**, 99-146, (1998).
13. F. Deng, R. A. Johnson, P. M. Asbeck, S. S. Lau, *J. Appl. Phys.*, **81**, 8047 (1997).
14. C. Lavoie, C. Cabral, F. M. d'Heurle, J. L. Jordan-Sweet, J. M. E. Harper, *Journal of Electronic Materials* **31**, 597-609 (1997).
15. W. P. Maszara, *Journal of the Electrochemical Society*, **152**, G550-G555 (2005).
16. J. M. E. Harper, C. Cabral, C. Lavoie, *Annu. Rev. Mater. Sci.* , **30**, 523-543 (2000).
17. J. H. Westbrook, R. L. Fleisher, *Intermetallic Compounds, Volume 1-Crystal Structures of Intermetallic Compounds*, Chichester ed.; New York.(2000)

18. J. M. E. Harper, C. Cabral, C. Lavoie, *Annu. Rev. Mater. Sci.* , **30**, 523-543 (2000).
19. C. Lavoie, F. M. d'Heurle, C. Detavernier, C. Jr. Cabral, *Microelectronic Engineering*, **70**, 144-157 (2003).
20. K. Maex, M. Van Rossum, *Properties of Metal Silicides*, INSPEC: London, United Kingdom, (1988).
21. S.L. Zhang, U.J. Smith, *Vac. Sci. technol. A* , **22**, 1361-1370, (2004).
22. C. Lavoie, C. Detavernier, P. Besser, *Nickel Silicide Technology*.
23. G. Samsonov, V. N. Bondarev, *Germanides*, Primary Sources: New York, (1970).
24. Handbook of Binary Alloy Phase Diagrams (CD Version 1.0) (ASM international, ISBN PC - 0-87170-562-1, 1996).
25. PCPDFWIN, International Centre for Diffraction Data, 1998 release.
26. E.D. Marshall, C.S. Wu, C.S. Pai, D.M. Scott, and S.S. Lau, *Thin Films: The Relationship of Structure to Properties*, San Francisco, CA, USA, 161-6, (1985).
Mater. Res. Soc, Pittsburgh, PA, USA, (1985).
27. S. P. Ashburn, M. C. Öztürk, J. J. Wortman, *Journal of Electronic Materials*, **21**, 81-86., (1992)
28. O. Thomas, F. M. d'Heurle, S. Delage, G. Scilla, *Applied Surface Science*, **38**, 27-36. (1989)

29. M. Wittmer, M. A. Nicolet, J. W. Mayer, *Thin Solid Films*, **42**, 51 (1977).
30. M.W. Ruckman, M. del Giudice, and J.H. Weaver, *Phys. Rev. B*, **32**, 1077-1084 (1985).
31. N. Lundberg, M. Oestling, and F. M. d'Heurle, *App. Surf. Sci.*, **53**, 126-131 (1991).
32. O.M. Ndwandwe, C.C. Theron, T.K. Marais, and R. Pretorius, *J. Mater. Res.*, **18**, 1900-1907 (2003).
33. Hsieh, Y. F. ; Chen, L. J.; Marshall, E. D.; Lau, S. S. *Applied Physics Letters*, **51**, 1588 (1987).
34. S.P. Ashburn, M.C. Öztürk, G. Harris, and D.M. Maher, *J. Appl. Phys.* **74**, 4455-4460 (1993).
35. I. Goldfarb, G.A.D. Briggs, *J. Mater. Res.* **16**, 744-752 (2001).
36. J.K. Patterson, B.J. Park, K. Ritley, H.Z. Xiao, L.H. Allen, and A. Rockett, *Thin Solid Films* **253**, 456-461 (1977).
37. G. Ottaviani, C. Canali, G. Ferrari, R. Ferrari, G. Majni, M. Prudenziati, S. S. Lau, *Thin Solid Films* **47**, 187-194 (1977).
38. Y.F. Hsieh and L.J. Chen, *Thin Solid Films* **162**, 295-303 (1988).
39. M.G. Grimaldi, L. Wielunski, and M.-A. Nicolet, *Thin Solid Films* **81**, 207-211 (1981).
40. Y.F. Hsieh and L.J. Chen, *J. Appl. Phys.* **63**, 1177-81 (1988).

41. L. Krusin-Elbaum and M.O. Aboelfotoh, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1341-1343 (1991).
42. F.M. d'Heurle and J. Gupta, *Appl. Surf. Sci.* **73**, 214-224 (1993).
43. O. Thomas, S. Delage, F.M. d'Heurle and G. Scilla, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 27-36. (1989).
44. A. Thanailakis and D. C. Northrop, *Solid-State Electronics*, **16(12)**, 1383-1389 (1973).
45. H. Nakajima, K. Nonaka, W. Sprengel, M. Koiwa, Materials Science & Engineering A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing: Proceedings of the 1997 4th Conference on High Temperature Intermetallics, Apr 27-May 1 1997, **239-240**, 819-827 (1997).
46. S. Q. Hong, C. M. Comrie, S. W. Russell, J. W. Mayer, *Journal of applied physics*, **70**, 3655-3660, (1991)
47. J. C. Stover, *Applied Optics*, **14**, 1796-1802 (1975).
48. J.D. Cressler, *IEEE Trans. on Microwave Theory and Techniques* **46**, 572-589 (1998).
49. D.L. Harame, S.J. Koester, G. Freeman, P. Cottrel, K. Rim, G. Dehlinger, D. Ahlgren, J.S. Dunn, D. Greenberg, A. Joseph, F. Anderson, J.-S. Rieh, S.A.S.T. Onge, D. Coolbaugh, V. Ramachandran, J.D. Cressler, and S. Subbanna, *Appl. Surf. Sci.* **224**, 9-17 (2004).

50. W. Lu, S.J. Koester, X.-W. Wang, J.O. Chu, T.-P. Ma, and I. Adesida, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 3488-3492 (2000).
51. A. Notargiacomo, L. Di Gaspare, G. Scappucci, G. Mariottini, E. Giovine, R. Leoni, and F. Evangelisti, *Mater. Sci. and Eng. C* **23**, 671-673 (2003).
52. S. Kanjanachuchai, *Semicond. Sci. Technol.* **14**, 1065-1068 (1999).
53. D.J. Paul, *Thin Solid Films* **321**, 172 (1998).
54. G. Ribes, J. Mitard, M. Denais, S. Bruyere, F. Monsieur, C. Parthasarathy, E. Vincent, and G. Ghibaudo, *IEEE Trans. Device and Materials Reliability* **5**, 5-19 (2005).
55. O. Thomas, S. Delage, F.M. d'Heurle and G. Scilla, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 27-36. (1989).
56. S.-L. Hsu, C.-H. Chien, M.-J. Yang, R.-H. Huang, C.-C. Leu, S.-W. Shen, and T.-H. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 251906 (2005).
57. J.Y. Spann, *IEEE Electron Device Letters* **26**, 151-153 (2005).
58. Y.F. Hsieh and L.J. Chen, *J. Appl. Phys.* **63**, 1177-81 (1988).
59. L. R. Doolittle, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **9**, 344 (1985).
60. C. Cabral, Jr., K. Barmak, J. Gupta, L.A. Clevenger, B. Arcott, D.A. Smith, and J.M.E. Harper, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, 1435 (1993).
61. J. Bénard, *Oxydation des métaux* (Gauthiers-Villars, Paris, 1964), Vol. **2**
62. C. Detavernier, C. Lavoie, and F. M d'Heurle, *J. Appl. Phys.* **93**, 2510-15 (2003).
63. S. Gaudet, C. Detavernier, P. Desjardins, and C. Lavoie, *J. Appl. Phys.* (submitted).
64. S.M. Barmin and A.A. Frolov, *Fizika Tvertogo Tela* **32**, 1535-1537 (1990).

65. F. Nemouchi. *Reactivite de films nanométrique de Nickel sur substrats silicium-germanium*, Université Paul Cezanne Aix-Marseille III, Faculté des sciences et techniques de Saint-Jerôme, 30 novembre 2005.
66. C. Detavernier, A.S. Özcan, J. Jordan-Sweet, E.A. Stach, J. Tersoff, F.M. Ross, C. Lavoie, *Nature* **426**, 641 (2003).
67. A.S. Ozcan, K.F. Ludwig Jr., P. Rebbi, C. Lavoie, C. Cabral Jr., J.M.E. Harper, *J. Appl. Phys.* **92**, p 5011 (2002)
68. C. Detavernier, C. Lavoie, J. Jordan-Sweet, A. S. Ozcan, *Phys. Rev. B* **69**, 174106 (2004).
69. C.F. Cheng, V.M.C. Poon, C.W. Kok, and M. Chan, *IEEE Transactions Electron Devices* **50**, 1467-1474 (2003).
70. A. R. Joshi, T. Krishnamohan, and K.C. Saraswat, *J. Appl. Phys.* **93**, 175-181 (2003).
71. M. Wong, Z. Jin, G.A. Bhat, P.C. Wong, and H.S. Kwok, *IEEE Transactions Electron Devices* **47**, 1061-1067 (2000).
72. S. Gaudet, C. Detavernier, A.J. Kellock, P. Desjardins, and C. Lavoie, *J. Vac. Sci. Technol. A* (submitted)
73. L. J. Jin, K.L. Pey W.K. Choi E.A. Fitzgerald D.A. Antoniadis A. J. Pitera, M. L. Lee, D.Z. Chi, C. H. Tung, *Thin Solid Film*, **462-463**, 151-155 (2004)
74. M. Tsukada and S. Ohfuji, *J. Vac. Sci. Technol.* **B11**, 326 (1993)
75. D.B. Knorr and T.-M. Lu, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 2210 (1989)
76. S. Baidya and A.K. Sinha, *Thin Solid Films* **75**, 253 (1981)

77. Q.Z. Hong, S.P. Jeng, R.H. Havemann, H.L. Tsai, H.Y. Liu, *J. Appl. Phys.* **78**, 7419 (1995)
78. D.B. Bergstrom, I. Petrov, L.H. Allen, J.E. Greene, *J. Appl. Phys.* **78**, 194 (1995)
79. J.-S. Chun, P. Desjardins, C. Lavoie, I. Petrov, C. Cabral Jr., and J.E. Greene, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 2207-2216 (2001).
80. J.-S. Chun, P. Desjardins, I. Petrov, J.E. Greene, C. Lavoie, and C. Cabral Jr., *Thin Solid Films* **391**, 69-80 (2001).
81. J.-S. Chun, P. Desjardins, C. Lavoie, C.-S. Shin, C. Cabral Jr., I. Petrov, and J.E. Greene, *J. Appl. Phys.* **89**, 7841-7845 (2001).
82. J.-S. Chun, J.R.A. Carlsson, P. Desjardins, D.B. Bergstrom, I. Petrov, J.E. Greene, C. Lavoie, C. Cabral Jr., and L. Hultman, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 182-191 (2001).
83. D. Deduytsche, C. Detavernier, R.L. Van Meirhaeghe, C. Lavoie, *J. Appl. Phys.* **98**, 33526 (2005)
84. C. Detavernier, C. Lavoie, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3549 (2004)