

## Etude structurale et physicochimique de l'interface Fe / Si

Nassima Cherief

### ▶ To cite this version:

Nassima Cherief. Etude structurale et physicochimique de l'interface Fe / Si. Physique [physics]. Université Joseph Fourier, 1989. Français. NNT: . tel-03695652

## HAL Id: tel-03695652

https://hal.science/tel-03695652

Submitted on 15 Jun 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

1989 DU

1989.6 (048) N

## THESE

présentée par

## Nassima CHERIEF

pour obtenir le titre de DOCTEUR

de

# L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER DE GRENOBLE

(Arrêté ministériel du 5 Juillet 1984) (Spécialité Science des matériaux)

## **SUJET**

## ETUDE STRUCTURALE ET PHYSICOCHIMIQUE DE L'INTERFACE Fe / Si

Soutenue le 21 Novembre 1989 devant la Commission d'Examen:

Président :

J. DERRIEN

Examinateurs:

C. D'ANTERROCHES

R.C. CINTI

P. MATHIEZ

C.A. SEBENNE

Thèse préparée au Laboratoire d'Etudes des Propnétés Eléctroniques des Solides (LEPES) du CNRS.



A toute ma famille.



## REMERCIEMENTS

Cette thèse a été préparée au Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides du CNRS de Grenoble, dirigé successivement par Madame C. Schlenker, Professeur à l'INPG et par Madame F. Cyrot-Lackmann, Directeur de recherche au CNRS, je les remercie pour leur accueil.

Monsieur R.Cinti, Directeur de Recherches au C.N.R.S a encadré cette thèse, je le remercie pour m'avoir permis de mener à bien ce travail.

Je suis particulièrement reconnaissante à Monsieur J. Derrien, Professeur à l'université d'Aix-Marseille pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de ma thèse, pour l'aide qu'il m'a apportée et pour ses nombreuses discussions fructueuses.

L'étude cristallographique par microscopie électronique à transmission n'aurait pas été possible sans la précieuse et sympathique collaboration de Madame C.D'Anterroches du CNET Meylan. Je lui adresse ici mes vifs remerciements ainsi que pour sa participation à mon jury de thèse .

Monsieur P. Mathiez, Maître de conférence, et Monsieur C.A. Sebenne, Directeur de recherche, m'ont fait l'honneur d'accepter de participer à mon jury, après avoir effectué un rapport scientifique sur ce mémoire, je leur adresse ici mes sincères remerciements.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur P.A. Badoz du CNET Meylan, pour avoir effectué des mesures électriques sur mes échantillons, et pour les discussions que j'ai eues avec lui.

J'exprime également ma vive reconnaissance à S. Kennou de l'université de Ionina en Grèce pour sa sympathique collaboration. Les discussions que j'ai eues avec elle et ses encouragements m'ont beaucoup aidé durant ce travail.

Durant mon séjour au sein de l'équipe surfaces et interfaces, j'ai eu la chance de travailler au côté d'un esprit brillant et intelligent qu'est celui de J.Y. Veuillen, chargé de recherches au CNRS. Son humour, son dévouement et sa patience ont été pour moi d'une aide inestimable, tant sur le plan scientifique que humain. Ce travail n'aurait jamais vu le jour sans sa précieuse contribution, et sans ses nombreuses discussions qui m'ont appris et éclairci bien des choses. Il m'est très difficile d'exprimer en ces quelques lignes toute la reconnaissance que je lui dois, alors je lui dis tout simplement : Un Grand Merci DOC.

Ma reconnaissance est très grande envers L. Martinage qui a su me faire profiter de ses connaissances théoriques, et dont l'amitié m'a permis de surmonter des moments parfois bien délicats.

Je remercie également Monsieur Nguyen Tan, Chargé de recherches au CNRS, pour son aide et pour les discussions fructueuses que j'ai eues avec lui durant cette étude.

Le bon déroulement de la partie expérimentale de ce travail n'aurait pas été possible sans la compétence, l'efficacité et la gentillesse de M. Brozy, Ingénieur de l'équipe. La réalisation pratique des dispositifs expérimentaux lui est due. Je voudrai tant pouvoir faire de mes mains ce qu'il sait faire des siennes : Un Grand Merci Mimi.

Je remercie également J. Deveny et B. Mercier pour leur sympathie et pour leur aide technique.

Messieurs A. Bensaoula, N.Guerfi et J. P. Julien ont su maintenir une ambiance agréable de travail, qu'ils trouvent ici une marque de ma sympathie.

A tous les membres du LEPES, que je n'ai pu citer ici, et qui m'ont entourée de leur sympathie, à tous Merci.

La gentillesse et l'efficacité de Melle Joëlle Troussier et de Madame Karen Guibreteau ont fait de ces pages ce qu'elles sont : Merci.

Je remercie Monsieur Bertrand Pichand pour la patience et la rapidité avec laquelle il a assuré la reproduction de ce mémoire .

Il m'est enfin très difficile d'exprimer en quelques lignes, toute la reconnaissance que je dois à tous mes amis, en dehors du laboratoire, qui m'ont entouré de leur sympathie, de leur soutien moral et qui ont rendu si agréable mon séjour à Grenoble.Mes pensées vont particulièrement à : Bouchra , Nahla, Nachida, Maria, Samia et enfin Geneviève et Gilles Régueere.

## Diagramme de phase Fe-Si

## Convention concernant les deux phases de FeSi2

Jusqu'à 1971 (Acta Cryst.1971,B 27 1209), les deux phases de FeSi $_2$  étaient appelées : phase  $\alpha$  pour la phase haute température et phase  $\beta$  pour la phase basse température .

Cette notation dans le diagramme de phase Fe-Si a changé en 1982 (Springer Verlag 1982, "Iron-binary phase diagrams" p.136-139 ) : la phase basse température est devenue la phase  $\alpha$  et la phase haute température , phase  $\beta$ .

Dans ce mémoire, nous avons adopté l'ancienne notation, à savoir :

- Phase  $\alpha$ : Phase haute température.
- Phase β: Phase basse température.



## **SOMMAIRE**

INTRODUCT	TION	1
CHAPITRE 1	I - ASPECT PHYSICOCHIMIQUE DES INTER	FACES
	Si-METAUX ET Si-SILICIURES. BREF AP	ERCU
	DES RESULTATS PUBLIES.	7
	1 - Interfaces métaux nobles / Si	9
	2 - Interfaces métaux presque nobles / Si	11
	3 - Interfaces métaux réfractaires / Si	13
	4 - Le système Fe-Si	15
REFERENCES		17
CHAPITRE I	I - LES MOTIVATIONS ET OBJECTIFS DE L'	ETUDE.
	PRESENTATION DES PARTENAIRES EN	
	PRESENCE : LES SURFACES DE SILICIU	Μ,
	LES SILICIURES DE FER	21
	1 - Motivation et objectifs	23
	2 - Les surfaces de silicium	25
	A) La surface Si (100) simple	25
	B) La surface Si (100) vicinale	30
	C) La surface Si (111)	32

3 - Présentation des siliciures de fer	33
A) Le Fe <sub>3</sub> Si, le FeSi, le FeSi <sub>2</sub> -α	33
B) Le FeSi <sub>2</sub> -β	36
REFERENCES	42
CHAPITRE III - LES TECHNIQUES DE CARACTERISATION	43
1 - La spectroscopie de photoélectrons	
(photoémission)	47
A) UPS	54
B) XPS	56
B-1) XPS en bande de valence	56
B-2) XPS des niveaux de coeur	59
B-2-1) Detection des éléments	59
B-2-2) Energie de liaison et déplacement	
chimique	59
B-2-3) Phénomènes multi-électroniques	62
2 - La spectroscopie des électrons Auger (A.E.S)	63
A) Principe de l'émission Auger	66
B) Notation de la transition Auger	66
C) Energie de la transition Auger	68
3 - Analyse quantitative	73
A) Sensibilité à la surface et limite de détection	73
B) Détermination de la composition d'un matériau	74

	C) Application à la détermination du mode de croissance	76
	4 - La diffraction des électrons lents (D.E.L)	79
	A) Principe	79
	B) Diffraction par un réseau bidimentionnel	81
	C) Longueur de cohérence	83
	D) Diffraction sur les surfaces vicinales	83
	5 - Microscopie électronique à transmission (M.E.T)	87
	A) Principe de base	87
	B) Diffraction et formation de l'image en M.E.T.	89
	B-1) Diffraction électronique - Particularités	89
	B-2) Formation de l'image	94
	B-2-1) Microscopie conventionnelle	94
	B-2-2) Contraste dû aux défauts cristallins :	
	Effet de moirès	96
	6 - Mesures électriques	98
	A) Mesures de résistivité	98
	B) Mesures d'effet Hall	100
REFERENCES		102
CHAPITRE IV	- L'EXPERIENCE	105
	1 - Nécessité et obtention du vide	107

2 - Description des montages de mesures	107
A) Montage UPS	107
A-1) Chambre de préparation	109
A-2) Chambre d'analyse	109
B) Montage ESCA	115
B-1) Source de rayonnement X	115
B-2) L'analyseur de photoélectrons	117
B-3) La détection des électrons et l'acquisition	
des données	119
3 - Procédures expérimentales	120
A) Préparation de la surface	120
B) L'évaporation de fer	122
CHAPITRE V - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET	
INTERPRETATION	125
	125
1 - Elaboration et caractérisation du FeSi <sub>2</sub> -β	127
A) Condition d'élaboration	129
A-1) Résultats Auger	129
A-2) Résultats XPS	129
B) Etude structurale	131
B-1) Etude par D.E.L.	131
B-1-1) β-FeSi <sub>2</sub> / Si (111)	131
B-1-2) β-FeSi <sub>2</sub> / Si (100) vicinal	135

	B-2) Etude par M.E.T	139
	B-2-1) β-FeSi <sub>2</sub> / Si (111)	139
	B-2-2) $\beta$ -FeSi <sub>2</sub> / Si (100) vicinal	153
	B-2-3) β-FeSi <sub>2</sub> / Si (100) plan	153
	C - Structure électronique	165
	C-1) Résultats UPS	165
	C-2) Résultats XPS	167
I	D - Mesures électriques	175
2	2 - Etude de l'interface Fe / Si à température ambiante	178
	A) Etude préliminaire	178
•	B) Etude approfondie par ESCA	184
REFERENCES		199
CONCLUSION (	GENERALE ET PERSPECTIVES	201

### **ABREVIATIONS**

A.E.S: Auger Electron Spectroscopy

 $L.E.E.D: Low\ Energy\ Electron\ Diffraction$ 

T.E.M: Transmission Electron Microscopy

S.E.M : Scanning Electron Microscopy

M.L: Monolayer

UPS: Ultraviolet Photoemission Spectroscopy

XPS: X-ray Photoemission Spectroscopy

EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure

R.B.S: Rutherford Back Scattering

E.S.C.A: Electron Spectroscopy for Chemical Analyse

VSW: Vacuum Science Workshop

EELS: Energy Electron Loss Spectroscopy

S.P.E : Solid Phase Epitaxy

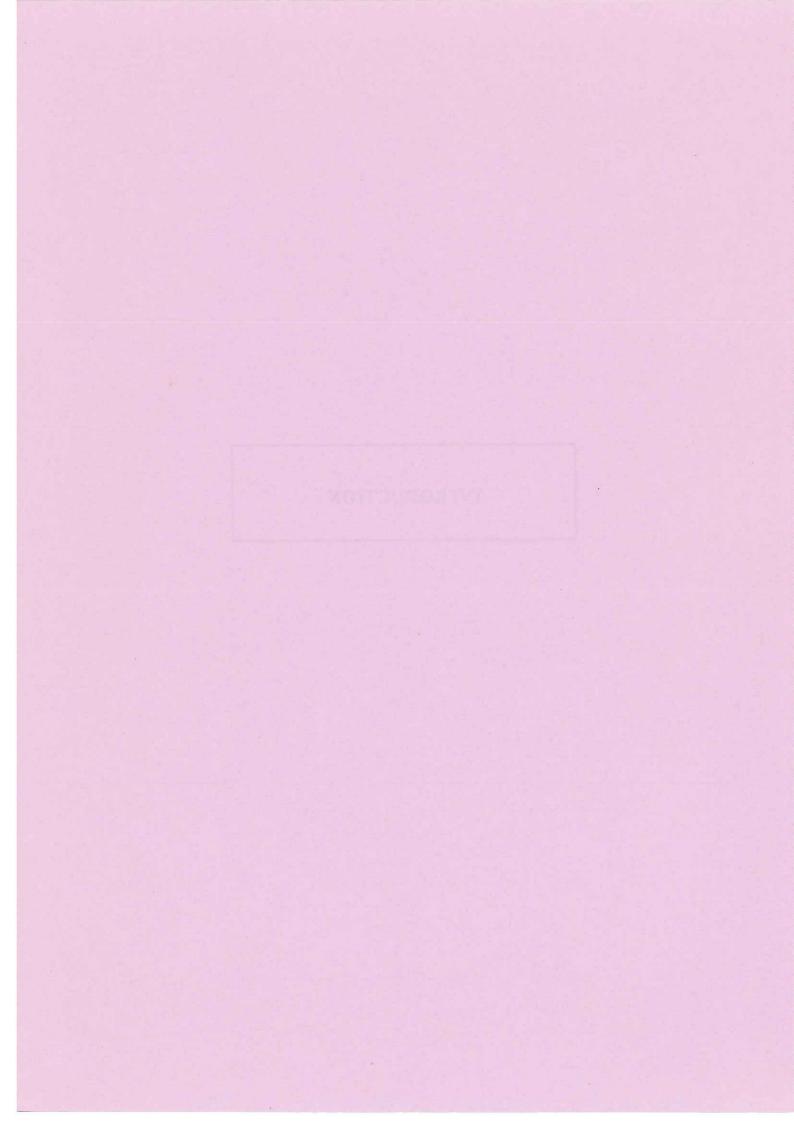
D.O.S : Density Of States

I.P.E: Inverse Photoemission

 $B.I.S: Bremsstrahlung\ Isochromat\ Spectroscopy$ 



INTRODUCTION



#### INTRODUCTION

Notre travail s'insère dans l'énorme effort d'étude que la communauté scientifique internationale a consacré aux hétérojonctions silicium-siliciure depuis plus d'une décennie.

- Le premier moteur de cet effort a été, sans aucun doute, activé par les besoins des technologues de la microélectronique. Au départ les problèmes posés concernaient les réactions chimiques dans les dispositifs, entre la structure silicium elle-même, et les métaux utilisés pour les prises de contact ou les interconnexions. Ces réactions entraînant des accidents de vieillissement dans les circuits intégrés, d'autant plus fréquents et plus rapides que la miniaturisation avançait. Dans la recherche de matériaux de remplacement à ces métaux, un certain nombre de siliciures de métaux de transition s'averèrent être de bons candidats par leurs excellentes stabilités chimique et thermique ainsi que par leur bonne qualité de conduction. Ils firent l'objet, dès lors, d'une énorme quantité de travail pour déterminer leurs conditions optimales d'élaboration et leurs propriétés intrinsèques et de jonction au silicium.

Actuellement, ces problèmes technologiques sont à peu près résolus et les préoccupations directement dérivées de la microélectronique ont un caractère plus prospectif. Elles concernent les dispositifs originaux où les siliciures eux-mêmes interviennent dans des structures multicouches : transistors à base métallique ou à base perméable. Elles concernent également la recherche, dans les siliciures encore non ou mal explorés, de propriétés intéressantes : semiconductivité, très basses barrières de Schottky, etc...

- Des motivations plus fondamentales n'ont évidemment pas cessé, souvent intimement, d'accompagner les soucis technologiques évoqués ci-dessus. Par exemple, c'est sur les jonctions siliciures métalliques-silicium qu'ont porté les efforts pour résoudre le problème toujours posé de l'origine de la barrière de Schottky. C'est en effet dans ces systèmes que

l'on trouve les interfaces les plus parfaites, où le détail de la jonction des deux solides peut être atteint à l'échelle atomique. On peut alors fournir aux théoriciens les données géométriques nécessaires pour calculer de façon réaliste les états d'interface et les hauteurs de barrière. Bien d'autres problèmes ont été abordés dans ces systèmes, ils concernent une espèce de "cristallo-physicochimie" des interfaces où sont particulièrement étudiés :

- Dans le cas des couches très minces de métal sur les faces simples du silicium : les phases d'absorption des atomes métalliques et les reconstructions induites, l'état électronique de ces surfaces composites, etc...
- Dans le cas des couches plus épaisses : les processus d'interdiffusion des deux solides en présence, les conditions de formation des composés éventuels, les propriétés de ces composés en couches minces, etc...

Notre étude se place principalement dans ce dernier type de préoccupation, bien qu'une motivation technologique n'en soit pas absente. Elle concerne le couple encore très peu étudié : Fer - Silicium.

Notre mémoire est organisé de la façon suivante :

- Dans une première partie, nous donnerons un très bref aperçu des résultats publiés sur la physicochimie des jonctions Si-Métaux de transition et Si-Siliciures. Nous y verrons par contre, plus en détail, les rares travaux parus sur le système Fe/Si.
- Dans une seconde partie, nous exposerons les motivations de notre étude et nous présenterons les partenaires en présence : les surfaces de silicium que nous avons utilisées et les siliciures de fer.
- Dans une troisième partie, nous présenterons les principes théoriques des différentes techniques utilisées au cours de notre travail qui sont les techniques in-situ de spectroscopie de surface auxquelles se rajoutent deux techniques ex-situ que sont la microscopie électronique à transmission et les mesures électriques.

- Dans une quatrième partie, nous décrirons les appareillages que nous avons utilisés et les procédures expérimentales suivies pour préparer des surfaces propres et pour élaborer nos échantillons.
- Dans une cinquième partie, nous présenterons les résultats expérimentaux que nous avons obtenus et l'interprétation que nous en avons donné.
- Nous terminerons enfin, par la conclusion générale que nous pouvons tirer de notre étude.



## CHAPITRE I

ASPECT PHYSICOCHIMIQUE DES INTERFACES SI-METAUX ET SI-SILICIURES. BREF APERCU DES RESULTATS PUBLIES.

Il n'est pas possible, dans quelque document que ce soit, de prétendre faire une revue des travaux publiés sur les interfaces silicium-métal et silicium-siliciure, leur nombre et leur diversité l'interdisent. Dans ce qui suit, notre ambition est modeste, elle consiste à exposer ce qui a été fait sur quelques cas types, de façon à donner une idée du genre de préoccupation, de mesures et de résultats, qui forment l'essentiel de notre domaine de recherche.

Nous nous sommes limités, de plus, aux travaux effectués en ultra-vide, avec des moyens d'élaboration d'échantillons, et des conditions de mesure proches de ceux que nous avons utilisés.

#### 1 - Interfaces métaux nobles / Si

Concernant les métaux nobles, les auteurs se sont surtout intéressés à la formation de l'interface dès les premiers stades de dépôt (morphologie des couches déposées, surstructures observées, etc...).

Les travaux effectués sur le système Cu-Si (111) et Cu-Si (100) <sup>(1,2,3)</sup> montrent, par analyse de la forme de la raie Auger Si L<sub>23</sub>VV, qu'à température ambiante cette interface est diffuse dès les premiers stades de dépôt. La phase formée, dont la composition moyenne correspond à une stoechiomètrie proche de Cu<sub>3</sub>Si, est stable sur une gamme de recouvrement plus large sur Si (100) que sur Si (111). En effet, pour des dépôts plus importants (> 10 M.L), au-dessus de l'alliage Cu<sub>3</sub>Si, le cuivre croit de façon ordonnée sur Si (111), alors que Cu<sub>3</sub>Si continue à croître de façon désordonnée sur Si (100). Quant à la morphologie de la couche aux premiers stades de dépôt, la récente étude de St Tosch et al. <sup>(4)</sup> par microscopie à effet Tunnel,

montre que le Cu s'agglomère en îlots, préférentiellement sur les défauts d'empilement de la maille (7 x 7) du Si (111). Le recuit d'une monocouche de Cu conduit à une pseudoreconstruction (5 x 5). L'analyse par T.E.M et S.E.M de couches épaisses recuites à des températures  $\geq 500$  °C met en évidence la croissance d'îlots de Cu<sub>3</sub>Si en épitaxie sur le silicium. Sur le Si (100) ces îlots sont recouverts d'une couche d'environ 50 Å de silicium (3).

Contrairement au cuivre, le système Ag/Si conduit à la formation d'une interface abrupte sur les faces Si (111) (7 x 7)<sup>(5)</sup>, Si (111) (2 x 1)<sup>(6)</sup> et Si (100) (2 x 1)<sup>(7)</sup>. Dans les trois cas les observations en L.E.E.D. et les mesures de spectroscopie Auger indiquent une croissance de type Stranski-Krastanov avec des îlots plats en épitaxie sur le silicium. Un dépôt à haute température conduit à la formation d'une surstructure de type  $\sqrt{3}$  x  $\sqrt{3}$  R. 30° sur la surface Si (111), diagramme obtenu aussi par recuit à 500 °C d'une monocouche d'Argent sur Si (111) (7 x 7). Plusieurs études ont été faites dans le but de modéliser cette surstructure, les observations en microscopie à effet Tunnel faites par R.J. Wilson et S. Chiang <sup>(8)</sup> montrent un arrangement en nid d'abeille des atomes d'Argent sur la surface Si (111) (7 x 7). Quant à la surface Si (100), aucune structure n'a été observée en L.E.E.D lors des dépôts d'Ag à haute température <sup>(9)</sup>.

Le système Au/Si (111) et Au/Si (100) conduit comme dans le cas du cuivre à la formation d'une interface diffuse à température ambiante. La phase formée est désordonnée et présente un gradient de composition en fonction du recouvrement. Bien que Hiraki  $^{(10)}$  suggère la présence d'une épaisseur critique ( $\sim 4$  Å) avant que cette interdiffusion ait lieu, d'autres auteurs montrent par diverses techniques (A.E.S. UPS et XPS) que la diffusion a lieu dès les premiers stades de dépôts, et ce, quelque soit la face de Si  $^{(11,13)}$ . L'alliage Au-Si ainsi formé a une épaisseur d'environ 20 Å. A plus fort recouvrement, il y a croissance d'Au pur avec une ségrégation de Si en surface, mise en évidence par la présence de la raie Auger Si L23VV pour des dépôts > 100 Å. Le recuit d'une couche fine d'Au ( $\sim 1$  m.c) présente différentes surstructures (5 x 1), ( $\sqrt{3}$  x  $\sqrt{3}$  )

R 30° et (6 x 6). Quant à l'effet de la température sur des dépôts de l'ordre de 10 M.L, les spectres UPS obtenus par I. Abbati et al. <sup>(14)</sup> pour des recuits allant de 25°C à 550°C mettent en évidence une forte interaction entre l'Au et le Si, mais aucune phase stable n'a été observée.

## 2 - Interfaces métaux presque nobles / Si

Dans ce cas, il y a formation de composés stables et bien définis. L'interface Ni/Si possède un caractère diffus à température ambiante, et ce quelque soit la face de Si (15). Il demeure cependant des controverses quant à la composition de la phase formée, dont l'épaisseur est d'environ 10 M.L. Certains auteurs, utilisant la technique XPS, lui associent une composition graduelle riche en Si aux premiers stades de dépôts, et s'appauvrissant jusqu'au nickel pur à plus forte épaisseur. D'autre par EXAFS, y voient l'amorce du composé NiSi2, et d'autres encore par RBS trouvent plutôt des îlots de Ni<sub>2</sub>Si. Le recuit d'une couche épaisse (~ 100 Å) de Ni conduit à la formation successive des 3 siliciures : vers 200°C la phase Ni<sub>2</sub>Si est formée, à 350°C cette phase disparait pour laisser place à la phase NiSi et enfin au delà de 600°C NiSi2 croit en épitaxie sur toutes les faces de Si. Sur Si (111) l'épitaxie est parfaite, bien qu'il existe deux orientations différentes de la couche de NiSi2 par rapport au substrat. Lorsque le plan (111) de NiSi2 est tourné de 180° par rapport au substrat, on obtient l'épitaxie de type B, lorsqu'il n'y a pas de rotation, l'épitaxie est de type A. Quant à l'épitaxie sur Si (100), elle s'avère nettement moins bonne que la précédente (15). Des études ont été faites dans le but de favoriser l'une ou l'autre des orientations de NiSi2 / Si (111), à titre d'exemple, citons les travaux de G. Akinci et al. (16) qui montrent que l'utilisation de la surface à marches Si (111) a pour effet de favoriser la croissance de l'une des orientations par rapport à l'autre selon l'épaisseur de Ni déposée. Tung et al (17) ont pu aussi favoriser la croissance de l'une ou l'autre des orientations par la méthode dite template. Les observations par

microscopie électronique à transmission mettent en évidence une interface NiSi<sub>2</sub> / Si parfaitement abrupte. Ce système est donc un cas idéal pour l'étude expérimentale et théorique de la barrière de Schottky, pour ce qui est des valeurs mesurées, les résultats sont assez controversés. Pour les uns (18) la valeur de la barrière de Schottky ne dépend guère du type d'orientation A ou B de NiSi<sub>2</sub>, alors que pour d'autres (19) les valeurs de la hauteur de barrière sont différentes suivant l'orientation.

Le système Co/Si se comporte de manière très similaire au précédent, c'est-à-dire diffusion à température ambiante jusqu'à des recouvrements de l'ordre de 5 M.L de Co, avec formation de la phase CoSi2 en épitaxie sur Si (111) (20). Des observations effectuées par T.E.M. (21) sur des couches de ~ 40 Å de Co ont révélé cependant la présence de différentes phases de siliciures avec en particulier des grains de CoSi en épitaxie sur Si. Lors des recuits de ce film à des températures allant de 25° C à 650° C, des plateaux ont été observés dans les courbes d'évolution des intensités Auger I<sub>CoLVV</sub> et I<sub>SiLVV</sub>, ceux-ci ont été associés à la formation de phases stables de siliciures de composition bien définie : Co<sub>2</sub>Si, CoSi et enfin CoSi<sub>2</sub>. Cependant les observations par M.E.T. infirment cette conclusion et révèlent que le film est constitué d'un mélange de différentes phases, et que le CoSi<sub>2</sub> pur en épitaxie sur Si (111) n'est formé qu'à partir d'environ 600° C, avec les deux orientations A et B comme dans le cas de NiSi<sub>2</sub>. Contrairement au Si (111) où seul le plan (111) du CoSi<sub>2</sub> est en épitaxie, sur Si (100) l'épitaxie n'est pas parfaite en raison de la possibilité d'accolement de plusieurs plans de CoSi<sub>2</sub> notamment les plans (001) et (110) (22).

A la différence des deux cas précédents, dans les systèmes Pd/Si et Pt/Si, les siliciures formés en épitaxie sur le Si présentent une composition plus riche en métal. La croissance épitaxiale de Pd<sub>2</sub>Si (0001) sur Si (111) à température ambiante a été observée par Buckley et Moss <sup>(23)</sup>, ces auteurs ont proposé un mécanisme de croissance par interdiffusion de Pd et de Si dans les sites intersticiels du silicium et du Pd<sub>2</sub>Si. Cette interdiffusion se maintient jusqu'à environ 12 Å de recouvrement en Pd. U.K. Köhler et

al. $^{(24)}$  ont étudié les premiers stades de nucléation de Pd<sub>2</sub>Si sur Si (111) 7 x 7 par microscopie à effet tunnel, les îlots du siliciure sont localisés sur les défauts d'empilement de la maille unitaire (7 x 7) du Si (111).

Quant au système Pt/Si <sup>(25)</sup>, on lui attribue aussi un caractère très diffus à température ambiante. La phase mixte aurait une composition proche de PtSi. Le recuit d'un dépôt d'environ 100 M.L de Pt conduit à la formation de deux siliciures de stoechiométrie bien définie : Pt<sub>2</sub>Si et PtSi dans la gamme de température comprise entre: 400°C - 800°C. Le PtSi croit en épitaxie sur Si (111) ce qui est surprenant vu le désaccord paramétrique important (12 %) entre le plan (001) du PtSi et le plan (111) de Si. Les désaccords paramétriques étaient beaucoup plus faibles pour les trois systèmes précédents : 0,4 % pour NiSi<sub>2</sub>, 1,2 % pour CoSi<sub>2</sub> et ~ 1 % pour Pd<sub>2</sub>Si.

### 3 - Interfaces métaux réfractaires / Si

Les siliciures des métaux réfractaires sont généralement moins bien épitaxiés sur Si que ceux des métaux presque nobles.

Les spectres de photoémission utilisant le rayonnement synchrotron, obtenus par Franciosi et al. (26) sur l'interface Cr/Si (111), mettent en évidence une forte interdiffusion à température ambiante jusqu'à une épaisseur de métal de l'ordre de 10 M.L. Les spectres de bande de valence et les mesures de barrières de Schottky obtenus sur cette interface sont différents de ceux attendus sur l'interface Si-CrSi<sub>2</sub>. Pour des dépôts plus importants de métal le signal du Si 2p ne tend pas vers zéro, ce qui met en évidence une ségrégation de Si en surface. Le recuit d'une couche fine (~ 30 Å) de Cr conduit à la formation de deux types de siliciure : CrSi et CrSi<sub>2</sub>, tous les deux en épitaxie sur Si (111) (27). L'épitaxie de CrSi<sub>2</sub> (0001)/Si (111) se fait suivant deux orientations différentes à 30°

l'une de l'autre. Récemment on a pu obtenir un seul type d'orientation par coévaporation de Cr et de Si sur le substrat de silicium porté à 450 °C (28).

Les systèmes Mo/Si et W/Si forment contrairement au précédent des interfaces abruptes (29,30), stables jusqu'à 300°C pour Mo et ~ 500°C pour W. Il y a cependant une controverse concernant le système Mo/Si, en effet les études de Rossi et al. (31), par spectroscopie Auger et par photoémission utilisant le rayonnement synchrotron, aboutissent à la conclusion que cette interface est très réactive. Le recuit d'une couche fine de Mo ou de W conduit à l'épitaxie de MoSi<sub>2</sub> à ~ 600°C et de WSi<sub>2</sub> à ~ 750°C.

L'interface V/Si se comporte de façon similaire aux précédentes c'est-à-dire abrupte à température ambiante et stable jusqu'à environ 200°C. Une seule phase a été observée après recuit à ~ 500°C où du VSi<sub>2</sub> polycristallin est formé <sup>(32)</sup>.

Le Nb et le Ta forment par contre des interfaces diffuses avec le Si à température ambiante, et ce jusqu'à un recouvrement de 6 M.L pour Nb et de 4 M.L pour Ta. Les analyses Auger et ESCA indiquent que la composition de ces phases mixtes serait proche de NbSi<sub>2</sub> et de TaSi<sub>2</sub> respectivement. Pour des dépôts plus importants, ces deux siliciures se forment après un recuit à 500°C (33).

En conclusion, l'un des objectifs de ces travaux était de donner une description complète à l'échelle atomique des interfaces M/Si, et donc de fournir aux théoriciens des exemples types leur permettant de faire des calculs d'états d'interface et de barrières de Schottky. Ces calculs ne pouvant être faits que sur des systèmes connus et bien ordonnés. Or, il ne fait aucun doute que la lecture de notre revue bibliographique laisse une impression de confusion. Ceci n'est pas seulement du à sa rapidité et ses éventuelles imperfections, mais aussi à une réelle difficulté de synthétiser les divers résultats obtenus.

Concernant les données à fournir aux théoriciens pour leurs calculs, l'objectif n'a pu être véritablement approché que dans les rares cas (NiSi<sub>2</sub> et CoSi<sub>2</sub>) où une épitaxie quasi-parfaite a pu être obtenue sur le silicium (111).

Quant aux problèmes de surstructures en surface, d'interdiffusion, de conditions de formation et de la croissance de siliciures aucune tendance générale n'a pu se dégager des diverses études. Par exemple, même dans les cas simples comme ceux de Ag et Au, les mécanismes gouvernant l'interdiffusion à température ambiante n'ont pu être compris. La cinétique de formation des siliciures de métaux de transition s'est avérée être complexe, et les divergences observées peuvent être attribuées au caractère hautement métastable des jonctions formées.

## 4 - Le système Fe-Si

Concernant ce système, qui fait l'objet de notre étude, il n'existe à notre connaissance, que trois publications dans la littérature <sup>(34,36)</sup>, sur les mécanismes de croissance du métal sur Si lors des premiers stades de dépôt. La première traite de la nature de l'interface à température ambiante en utilisant la spectroscopie des électrons Auger et la diffraction des électrons lents (D.E.L.) sur des couches très fines de Fe, les dépôts étant faits sur deux surfaces de silicium : Si (111) et Si (100). Les résultats obtenus montrent que la croissance du fer est de type couche par couche sur les deux faces de silicium, de plus il est en épitaxie sur le Si (111). Les deux autres publications sont consacrées à l'étude par D.E.L. et photoémission angulaire des structures de couche ultra-fines de fer (~ 2 M.L) sur Si (111). Pour de faibles dépôts à température ambiante, un diagramme de type (1 x 1) apparait. Lors d'un recuit à 400°C une structure de type (2 x 2) se forme à partir de θ > 0.5 m.c de Fe, ce diagramme (2 x 2) est associé à la présence d'un alliage Fe-Si. Quant à l'étude sur des couches plus épaisses, concernant la formation des siliciures, leur épitaxie sur Si, et leurs propriétés, le nombre de publications

est assez restreint également. S.S. Lau et al. (37) ont analysé par diffraction X et RBS des couches obtenues par recuit à haute température (> 400°C) de dépôts épais (1000 à 1500Å) de fer sur Si (111) et Si (100). Cette étude montre que trois siliciures de fer sont formés dans des gammes de températures très voisines : le FeSi est formé à partir de 450°C, le Fe<sub>3</sub>Si à partir de 500°C et enfin le FeSi<sub>2</sub> à partir de 550°C. Il y a souvent coexistence de deux siliciures différents dans la même gamme de température, contrairement à ce qui se passe dans les autres systèmes Ni/Si et Co/Si où les siliciures sont formés successivement, (l'un après l'autre) c'est-à-dire que l'apparition d'une phase entraîne la disparition du composé moins riche en Si. H.C. Cheng et al (38) trouvent des résultats analogues sur des couches de Fe plus fines (~ 300 Å). Leur analyse par T.E.M. montre qu'un recuit à environ 700°C est nécessaire pour former du β-FeSi<sub>2</sub> pur, mais que celui-ci n'est pas épitaxié. Pour un recuit plus poussé (> 900°C), une épitaxie partielle est observée, uniquement sur Si (111), et avec coexistence des deux phases α et β. Ces auteurs ont tenté d'améliorer l'épitaxie en déposant une couche fine de Ni (20 Å) entre le substrat de Si et le dépôt de fer. Le résultat est satisfaisant dans la mesure où la surface épitaxiée est plus importante, cependant seule la phase α-FeSi2 est formée par cette technique (39).

En conclusion de cette partie, nous remarquons que le système β-FeSi<sub>2</sub>/S<sub>1</sub> a été très peu étudié jusqu'à présent en dépit de son intérêt certain que nous développerons plus loin. En aucun cas l'épitaxie de β-FeSi<sub>2</sub> pur n'a été obtenue. Nous allons voir dans le chapitre consacré à ce sujet comment nous y sommes parvenus, et nous ferons une comparaison de nos résultats sur le système Fe/Si avec ceux présentés ici.

#### REFERENCES

- 1- F. Ringeisen, J. Derrien, E. Daugy, J.M. Layet, P. Mathiez et F. Salvan, J. Vac. Sci. Tech. A 1, (1983) 987.
- 2 G. Rossi and I. Lindau, Phys Rev. B 28, (1983), 3597.
- 3 M. Hanbücken, J.J. Metois, P. Mathiez and F. Salvan, Sufr. Sci. 162, (1985), 622.
- 4 St. Tosch et H. Neddermeyer. Surf. Sci. 211/212, (1989), 133-142.
- 5 J. Derrien, G. Le Lay and F. Salvan. J. phys. 39, (1978), L.287.
- 6 D. Bolmont, P. Chen, C.A. Sebenne and F. Proix, Phys. Rev. B 24, (1981), 4552.
- 7 M. Hanbücken and H. Neddermeyer. Surf. Sci. 95, (1980), 411.
- 8 R.J. Wilson and S. Chiang Phys. Rev. Lett. 59, n° 29, (1987), 2329.
- 9 M. Hanbücken et G.Le Lay. Surf. Sci 168, (1986), 122-132.
- 10 A. Hiraki, Surf. Science Reports 3, (1984), 357-412.
- 11 H. Dallaporta and A. Cros, Surf. Sci. 176, (1986), 64-69.
- 12 M.Iwami, T. Terada, H. Tochihara, M. kubota and Y. Murata, Surf. Sci. 194, (1988), 115-126.
- 13 K. Hricovini, J.E. Bonnet, B. Carrière, J.P. Deville, M. Hanbücken and G. Le Lay, Surf. Sci. 211/212, (1989), 630-636.
- 14 I. Abbati, L. Braïcovich, A. Franciosi, Solid State Commun, 33, (1980), 881.
- 15 C. Calandra, O. Bisi and G. Ottaviani, Surf. Sci. Reports, 4, (1985), 271-361.
- 16 G. Akinci, T. Ohno and E.D. Williams, J.V.S.T. A 5 (4) Jul/Aug (1987).
- 17 R.T. Tung, J.M. Gibson and J.M. Poate, Phys. Rev. Lett. Vol 50 n° 6, (1983), 429.

- 18 M. Liehr, P.E. Schmid, F.K. Le Gones and P.S. Ho, Phys. Rev. Lett. 54, (19), (1985), 2139.
- M. Ospelt, J. Henz, L. Flepp and H. Von Känel, Appl. Phys. Lett. 52, (3), (1988), 227.
- 20 J. Derrien, Surf. Sci. 168, (1986), 171.
- 21 C. D'Anterroches, Surf. Sci. 168, (1986), 751.
- 22 A.H.Van Ommen, C.W.T. Bulle-Lieuwma and C. Langereis, J. Appl Phys. 64 (5), (1988), 2706.
- 23 W.D. Buckely and S.C. Moss, Solid State Electron 15, (1972), 1331.
- 24 U.K. Köhler, J.E. Duth and R.S. Hamers, Phys. Rev. Lett. 60 (24), (1988), 2499.
- 25 G. Rossi, Surf. Sci. Reports 7, (1987), 28.
- 26 A. Franciosi, D.J. Peterman, J.H. Weaver and V.L. Moruzzi, Phys. Rev B 25 (8), (1982), 4981.
- P. Wetzel, C. Pirri, J.C. Peruchetti, D. Bolmont and G. Gewinner, Phys. Rev. B 35, (1987), 5880.
- L. Haderbache, P. Wetzel, C. Pirri, J.C. Peruchetti, D. Bolmont and G. Gewinner, Surf. Sci. (209), (1989), L. 139.
- 29 H. Balaska, R. Cinti, T.T.A. Nguyen et J. Derrien, Surf. Sci. 168, (1986), 225.
- 30 M. Azizan, T.T.A. Nguyen, R. Cinti, R. Baptist and G. Chauvet, Surf. Sci. 178, (1986), 17-26.
- G. Rossi, I. Abatti, L. Braicovich, I. Lindau, W.E. Spicer, U. Del Penino,
   S. Nannarone, Physica 117-118 B, (1983), 795.
- 32 J.G. Clabes, Q.W. Rubloff and T.Y. Tan, Phys. Rev. B 29 (4), (1984), 1540.
- 33 M. Azizan, Thèse de Doctorat d'Etat, Grenoble juillet 1987.

- 34 T. Kanaji, T. Urano, A. Hiraki and M. Iwami, Proc. 8<sup>th</sup> Int. Vac. Cong. (Cannes, Septembre 1980), Vol. I p 117.
- 35 T. Urano, T. Ogawa, T. Kanaji and F. Fujimoto, J. Vac. Sci Tech. A 5 (4), Jul/Aug. 1987, 2046.
- 36 T. Urano and T. Kanaji, Appl. Surf. Sci. 33/34, (1988), 68-74.
- 37 S.S. Lau, J.S.Y. Feng, J.O. Olowolafe and M.A. Nicolet, Thin Solid Films 25, (1975), 415.
- 38 H.C. Cheng, T.R. Yew and L.J. Chen, J. Appl. Phys. 57 (12), (1985), 5246.
- 39 H.C. Cheng, T.R. Yew and L.J. Chen, J. Appl. Phys. Lett. 47 (2), (1985), 128.



## CHAPITRE II

LES MOTIVATIONS ET OBJECTIFS DE
L'ETUDE. PRESENTATION DES PARTENAIRES
EN PRESENCE : LES SURFACES DE SILICIUM,
LES SILICIURES DE FER

#### 1 - Motivations et objectifs

Nous avons vu dans le chapitre précédent que contrairement aux siliciures métalliques très largement étudiés, peu de travaux avaient été consacrés jusqu'à présent aux siliciures semiconducteurs. Le siliciure de fer, FeSi<sub>2</sub>, dans sa phase β fait partie de ces matériaux. Il possède un gap direct de 0,87 <sup>(1)</sup> eV correspondant à une longueur d'onde de ~ 1,4 μm, qui est l'une des fenêtres de transmission des fibres optiques de silice. De plus, comme nous l'avons noté dans la partie I, sa tendance à l'épitaxie a été démontrée. Ce sont ces deux caractéristiques qui peuvent rendre le couple Si-β FeSi<sub>2</sub> intéressant pour des applications éventuelles en optoélectronique intégrée à base de silicium. C'est cette potentialité qui a principalement motivé notre étude.

Dans cette optique, nos objectifs étaient les suivants :

- Déterminer les conditions de formation du disiliciure de fer dans sa phase  $\beta$ , par interdiffusion de dépôts de fer sur des faces biens caractérisées de Si. Evaluer notamment l'effet des conditions extrêmes de contrôle, que nous utilisons, sur les résultats, et les comparer à ceux obtenus précédemment dans des conditions beaucoup plus rustiques.
- Etudier précisément les caractéristiques cristallines et morphologiques du composé obtenu, la continuité des films, la planéité des surfaces et des interfaces silicium-siliciures, les relations d'épitaxie avec les divers substrats utilisés.
- Tester enfin, en collaboration avec d'autres équipes, diverses propriétés électriques et électroniques des matériaux ainsi élaborés :
- \* Leur structure électronique, en liaison avec les théoriciens du laboratoire qui la calculent.

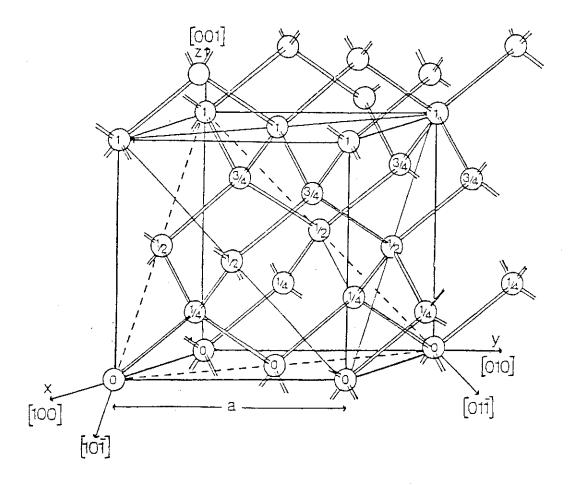


Fig. II.1) Réseau cristallographique du silicium.

- \* Les propriétés optiques et électriques du matériau lui-même, comme de sa jonction au silicium substrat.
- Nous nous sommes, d'autre part, proposé d'examiner l'interaction substrat-dépôt de fer à température ambiante, cette étude, d'intérêt fondamental, venant compléter l'ensemble des travaux réalisés sur les interfaces métaux de transition-silicium.

Notre travail s'est donc développé suivant ces directions générales. Certes nous n'avons pas pu tout faire, ni tout approfondir dans ce domaine encore quasiment vierge, et pour certains points, notre étude garde encore un aspect exploratoire. Nous verrons cependant, dans l'exposé de nos résultats que nous avons nettement avancé dans la maîtrise de ce système.

#### 2 - Les surfaces du silicium

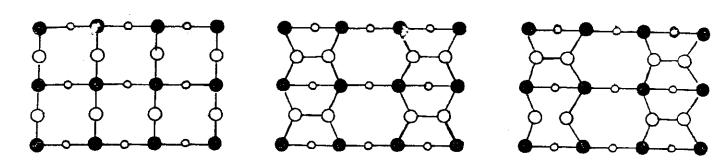
Nous avons utilisé trois types de surfaces :

#### A) La surface Si (100) simple

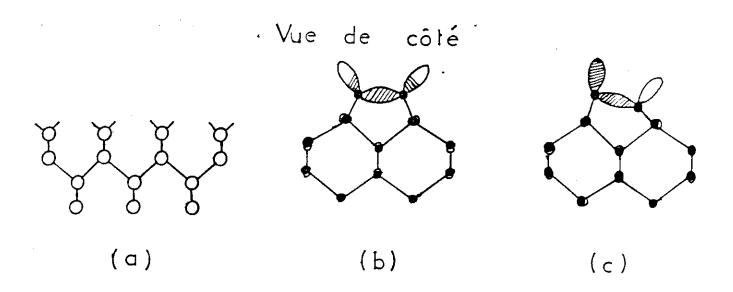
La figure 1 présente une coupe suivant la direction [001] du silicium massif, mettant en évidence la face Si (100). Sur cette face, les atomes de silicium possèdent deux liaisons pendantes, suivant la direction  $[\overline{1}10]$ . Si la coupe du cristal était faite sur le plan suivant (distant de  $\frac{a_0}{4}$  du précédent, où  $a_0$  est le paramètre de maille du silicium), les liaisons pendantes seraient suivant la direction [110] perpendiculaire à la précédente.

La surface idéale (fig. 2-a), ainsi créée, n'est pas énergétiquement stable. En réalité, elle subit une reconstruction pour minimiser son énergie libre. La reconstruction la plus observée est la (2 x 1), bien que certains auteurs observent des reconstructions de types (2 x 2) et (4 x 2). Dans notre cas nous n'avons observé que la (2 x 1).

# Vue de dessus



O:atomes de surface



- a) Surface idéale
- b) Dimères symétriques (mm états pleins)
- c) Dimères dissymétriques

Fig.II.2) Surface Si(100).

Plusieurs modèles géométriques ont été proposés pour cette surface. Parmi eux le modèle des dimères symétriques et asymétriques.

- Dimères symétriques (fig. 2-b) : les deux atomes de surface se rapprochent, ce qui permet le recouvrement de chacune des liaisons pendantes, la surface reste métallique car deux liaisons pendantes restent à moitié pleines. Il faut noter que l'on part d'un système à quatre liaisons pendantes pour une surface non reconstruite, vers un système à deux liaisons pendantes pour une surface reconstruite.
- Dimères asymétriques (fig. 2-c) : il y a un transfert de charge de l'atome "bas" du dimère vers l'atome "haut". On se retrouve alors avec une bande d'état de surface pleine et une bande vide : la surface est semiconductrice, ce qui correspond aux résultats des mesures de photoémission. Ce modèle semble donc le plus approprié. Des observations par microscopie a effet Tunnel (2) suggèrent cependant la coexistence des deux types de dimères.

Dans notre cas, lorsque la surface est propre et qu'aucune trace d'impureté n'est présente dans les spectres Auger, nous observons en D.E.L une  $(2 \times 1)$  avec deux domaines orthogonaux. Ils sont très probablement dûs à l'existence de défauts sur la surface, notamment de marches dont la hauteur est d'un plan atomique. Les dimères ont alors des directions perpendiculaires en passant d'une terrasse à l'autre (cf fig. 1) ce qui donne des reconstructions  $(2 \times 1)$  et  $(1 \times 2)$ . Sur la figure 3-a, nous montrons un diagramme de diffraction obtenu sur une de nos surfaces Si (100) plane à Ep = 65 eV

Concernant la structure électronique de cette surface, nous montrons sur la tigure 4-a, un spectre de photoémission angulaire collecté normalement pour hv = 21.2 eV ()n y distingue un premier pic fin et très intense situé à - 0,86 eV sous Ep, il est associe aux états de surface dûs aux liaisons pendantes. Les autres structures situées à environ 3 eV et - 7 eV sont associées aux états de volumes. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par d'autres auteurs (2,3).

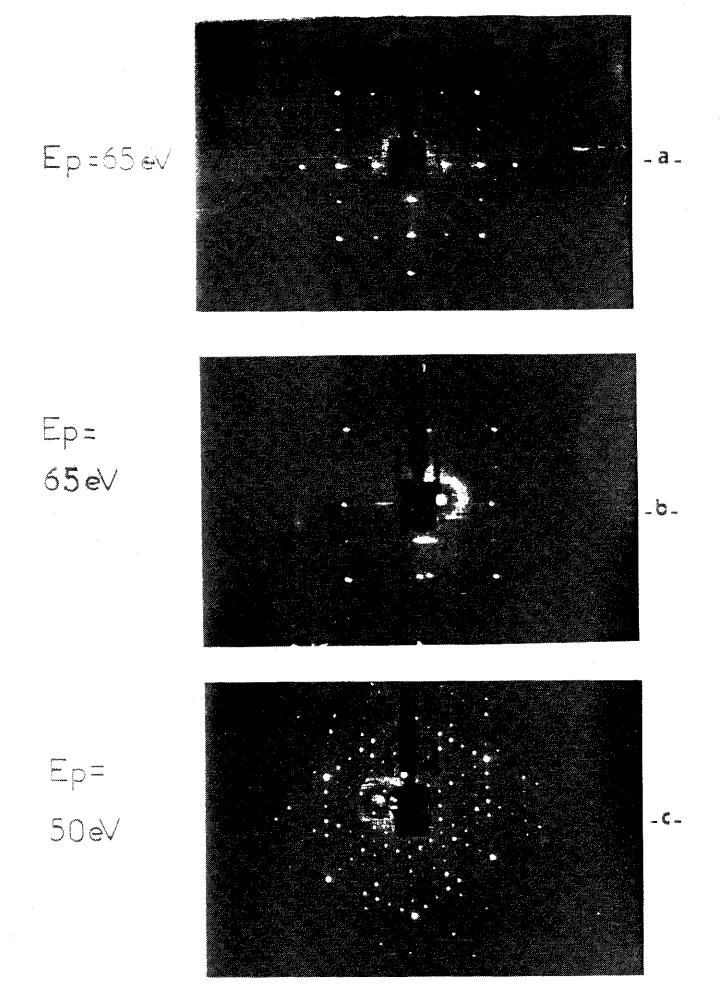


Fig.II.3) Diagrammes D.E.L obtenus sur les surfaces de silicium utilisées: a) Si (100)., b) Si(100) vicin ... S. (111).

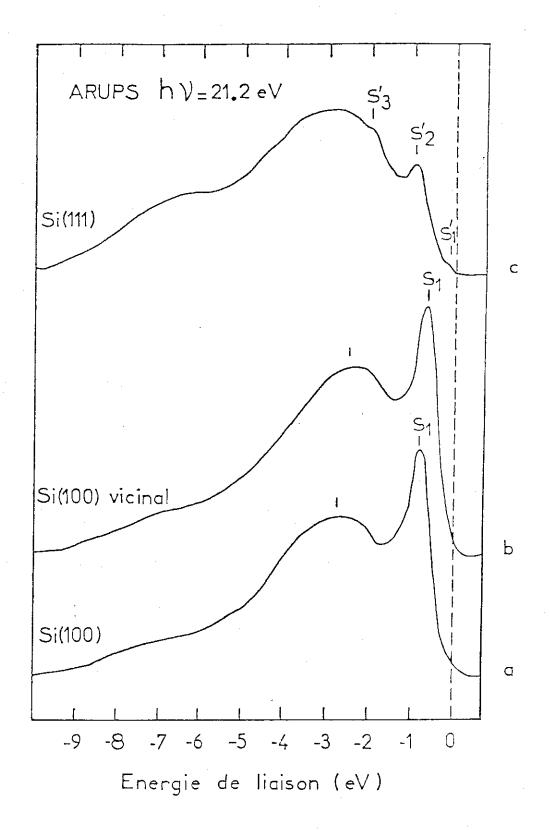


Fig.II.4) Spectres de bande de valence UPS obtenus sur les trois surfaces de silicium utilisées.

## B) La surface Si (100) vicinale

Pour nos échantillons, le plan de surface fait un angle de 5° avec le plan de base (100), et ce, suivant la direction [110]. Après recuit à 850°C sous ultra-vide, la surface se présente sous forme d'une succession périodique de terrasses (100) et de marches (111) (fig. 5). Due à la périodicité de ce système, la hauteur des marches et la largeur des terrasses peuvent être déduites du diagramme de diffraction en suivant la méthode décrite par Henzler (4). Dans notre cas, nous avons obtenu une hauteur de marche de  $\frac{a_0}{2}$ , donc deux plans atomiques, et une largeur de terrasses de 30 Å, en bon accord avec les valeurs attendues d'après la coupe à 5°. Sur la figure 3-b est représentée un diagramme de diffraction obtenu sur une de nos surfaces vicinales à Ep = 65 eV. Nous remarquons la présence des doublets caractéristiques d'une surface à marches. Il est à noter, d'autre part, que la surstructure (2 x 1) est à un seul domaine, ceci est dû au fait que la hauteur des marches est de deux plans atomiques, il en résulte que la direction des dimères est la même sur toutes les terrasses (cf fig. 1). La surface vicinale peut, toutefois comme la surface plane, présenter des défauts, tels des marches monoatomiques, il y a alors coexistence des deux domaines.

Durant nos travaux, nous avons toujours observé une prépondérance importante d'un domaine par rapport à l'autre (d'après l'observation des intensités des taches de diffraction), contrairement à la surface plane où les deux domaines sont équiprobables. Ces observations sont en accord avec celles d'autres auteurs (5). Le spectre UPS obtenu sur la surface vicinale (fig 4-b) présente un décalage de 0,2 eV (mesuré sur la position de l'état de surface S<sub>1</sub>) par rapport à celui de la surface plane. Cette différence a déjà été rapportée dans la littérature (6). Les causes de ce décalage dans notre cas restent à discuter :

- Il est, ou bien dû à la différence de dopage entre les deux substrats, en effet le Si (100) utilisé à une résistivité  $\rho=10^{-2}\,\Omega$  cm, alors que pour le Si (100) vicinal elle est de  $100\,\Omega$  cm. La comparaison entre les différents résultats publiés dans la littérature, montre

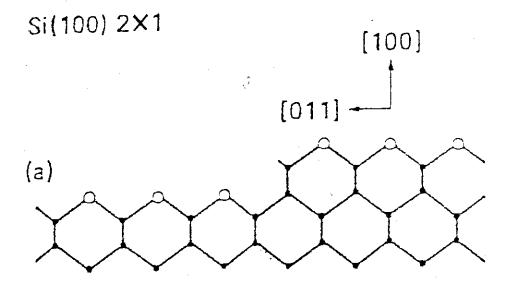


Fig.II.5) Vue de côté d'une surface Si(100) à marches.

qu'il y a un décalage total de 0,3 eV, par rapport à E<sub>F</sub>, pour l'état de surface S<sub>1</sub>, suivant les différents dopages de substrats <sup>(7)</sup>.

- Ou alors c'est un décalage intrinsèque (indépendant du dopage) dû à la présence des marches. En effet, celles-ci induisent un réarrangement dans la distribution énergétique des états de surface, dû à la présence d'un état supplémentaire au niveau des marches, le piégeage du niveau de Fermi et donc la courbure de bande ne sont plus nécessairement les mêmes que pour une surface plane, et par conséquent le travail de sortie peut être différent aussi. Il en résulte alors un décalage global du spectre de photoémission de la surface vicinale par rapport à celui de la surface plane (8). Il serait donc prudent de ne pas conclure sur la différence de dopage des substrats utilisés.

## C ) La surface Si (111)

Une coupe suivant un plan (111) dans le réseau du silicium donne des atomes dans le premier plan possédant une seule liaison pendante. La surface ainsi obtenue n'est pas stable, elle subit comme les précédentes des reconstructions suivant le mode de préparation. Clivée sous ultra-vide elle donne une surstructure (2 x 1) métastable, où la périodicité superficielle est doublée suivant la direction [110]. Pour les autres modes de préparation, décapage chimique ou bombardement ionique, suivis d'un recuit à 850°C sous ultra-vide. C'est la surstructure (7 x 7) stable qui est obtenue. C'est cette structure qui a été la surface de départ des échantillons Si (111) que nous avons utilisés. Un diagramme de diffraction obtenu sur une de nos surfaces Si (111) propres à Ep = 50 eV, est représenté sur la figure 3-c. Ce diagramme met en évidence des taches fractionnaires de la (7 x 7) très fines, ce qui est une indication d'une bonne cristallinité.

Sur la figure 4-c est représenté un spectre UPS obtenu sur cette surface. On reconnait les trois principales caractéristiques liées aux états de surface : la première structure située à - 1 eV sous E<sub>F</sub> est un état de surface associé aux liaisons pendantes. La seconde structure vers - 2 eV sous E<sub>F</sub> est associée aux liaisons arrières des atomes de surface. Au voisinage du niveau de Fermi se trouve une troisième structure de très faible intensité, qui donne un caractère métallique à la surface. Cette structure a suscité beaucoup

de discussions, certains auteurs lui ont associé une origine extrinsèque (existence de défauts sur la surface), mais il semble être admis actuellement qu'elle a une origine intrinsèque aux états de surfaces (7).

## 3 - Présentation des siliciures de fer

Parmi les siliciures de fer présents dans le diagramme de phase Fe-Si, trois peuvent être obtenus par réaction directe du fer sur un substrat de silicium : le Fe<sub>3</sub>Si, le FeSi et enfin le FeSi<sub>2</sub>. Ce dernier possède deux phases, la phase  $\alpha$  quadratique et la phase  $\beta$  orthorhombique. Nous présenterons les trois premiers siliciures ensemble, et nous mettrons à part la phase  $\beta$  - FeSi<sub>2</sub>, dont la structure cristalline est plus complexe que les autres.

## A ) Le Fe<sub>3</sub>Si, le FeSi et le $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> (9)

Les structures cristallines de ces trois siliciures sont représentées sur la figure 6. Le Fe<sub>3</sub>Si cristallise dans une structure cubique face centrée, type DO<sub>3</sub> avec un paramètre de maille a<sub>0</sub> = 5,644 Å. Les atomes de silicium dans cette structure sont complètement isolés (fig. 6-a). En fait, Fe<sub>3</sub>Si se déduit de la structure cubique centrée du fer massif par une substitution d'un quart des atomes de fer par ceux de silicium, ceci s'accompagne d'une légère réduction de maille.

Le FeSi cristallise dans une structure cubique simple, type B 20, avec un paramètre de maille  $a_0 = 4,48$  Å. Là aussi, les atomes de silicium sont isolés entre eux (fig. 6-b). Ce composé est semiconducteur avec un très faible gap de 0,05 eV.

Le  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> cristallise dans une structure quadratique  $D_{4\,h}^1$  avec les paramètres suivants : a=2,69 Å, c=5,41 Å (fig. 6-c). Ce composé n'est pas stoechiométrique, il présente un écart systématique de composition dû à la présence de lacunes dans le sous réseau du fer. Cette phase est stable à haute température (> 900°C) elle a des propriétés métalliques.

• Fe

o Si

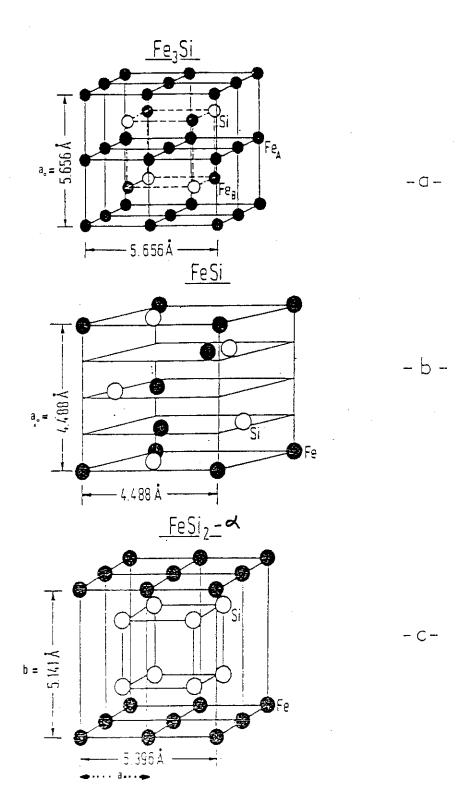


Fig.II.6) Structure cristalline de trois siliciures de fer: Fe3Si, FeSi et FeSi2- $\alpha$ 

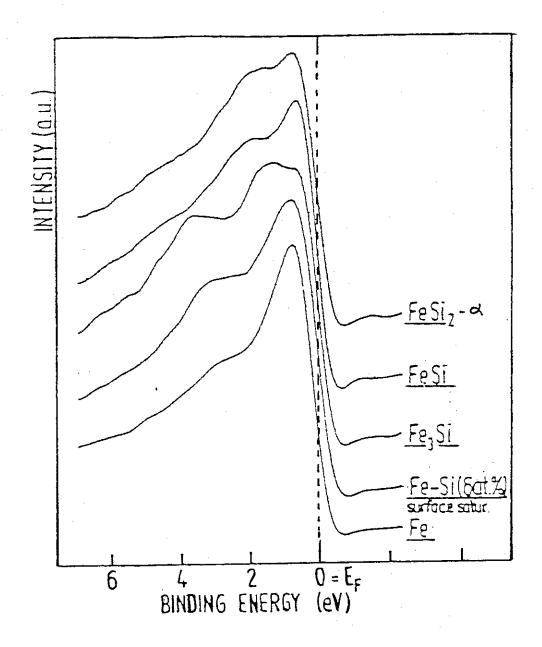


Fig.II.7) Bande de valence XPS de quelques siliciures de fer (réf.10).

Concernant la structure électronique de ces matériaux nous avons représenté sur la figure 7, les spectres XPS en bande de valence obtenus par B. Egert et al. (10) sur les trois siliciures, ces spectres ont été mesurés sur des matériaux massifs. les structures observées ont été identifiées comme étant dues aux états 3d non liants du métal pour la structure A, la structure B est due à une modification dans la densité d'état 3d du fer, la structure C enfin, provient des états hybridés Fe 3d-Si3p. Notons, d'autre part, que la densité d'état (normalisée au maximum) au niveau de Fermi, dans les trois siliciures, est aussi importante que dans le cas du fer massif.

La phase  $\alpha$  du FeSi2 se décompose au dessous de 950°C pour donner la phase  $\beta$ -FeSi2 suivant la relation :

$$\alpha$$
-FeSi<sub>2</sub>  $\rightarrow \beta$ -FeSi<sub>2</sub> + Si

La phase α étant sous stoechiométrique en fer.

Cette transition de phase s'accompagne d'un changement dans les propriétés électriques, le β-FeSi<sub>2</sub> étant semiconducteur. La phase β-FeSi<sub>2</sub> n'est stable qu'à basses températures. Au dessus de 970°C, elle se décompose suivant la réaction ci-dessous :

$$\beta$$
-FeSi<sub>2</sub>  $\rightarrow \alpha$ -FeSi<sub>2</sub> + FeSi

La phase  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> cristallise dans un système orthorhombique, dans le groupe d'expace Cmca -  $D_{2\,h}^{1\,8}$  avec les paramètres de mailles suivants :  $a=9.863\,\text{ Å}$ ,  $b=7.791\,\text{ Å}$  et  $c=7.833\,\text{ Å}$ . Le nombre de molécules dans la maille est de z=16. Nous avons representé sur la figure 8-a une maille de  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, mettant en évidence deux sites différents de fer (FeI et FeII) et de silicium (SiI et SiII). Les projections de la structure sur les plans (100) et (010) [ou (001)], sont représentées sur les figures 8-b et 8-c respectivement.

La structure  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> peut se décrire comme une déformation de la structure CoSi<sub>2</sub>. Pour mieux voir cela, nous avons représenté (fig 9-a) (12) le CoSi<sub>2</sub> suivant une maille  $(\overrightarrow{a'}, \overrightarrow{b'}, \overrightarrow{c'})$  telle que :

$$a' = 2 a_0$$

$$b' = c' = a_0 \sqrt{2}$$

Où ao est le paramètre de la maille cubique de CoSi2.

Dans cette nouvelle maille qui contient, comme la maille élémentaire de  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, 16 molécules CoSi<sub>2</sub>, l'analogie avec le disiliciure de fer est bien apparente ses projections sur ses plans (100), (010) ou (001) sont représentées sur les figures 9-b et 9-c. Leur comparaison avec les projections correspondantes de  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, présentées en 8-b et 8-c permet de bien visualiser les distorsions qui différencient les deux structures cristallines.

Nous pouvons également voir l'effet de cette distorsion sur l'ordre d'empilement des plans atomiques. Citons à titre d'exemple l'empilement suivant la direction [101] ou [110] :

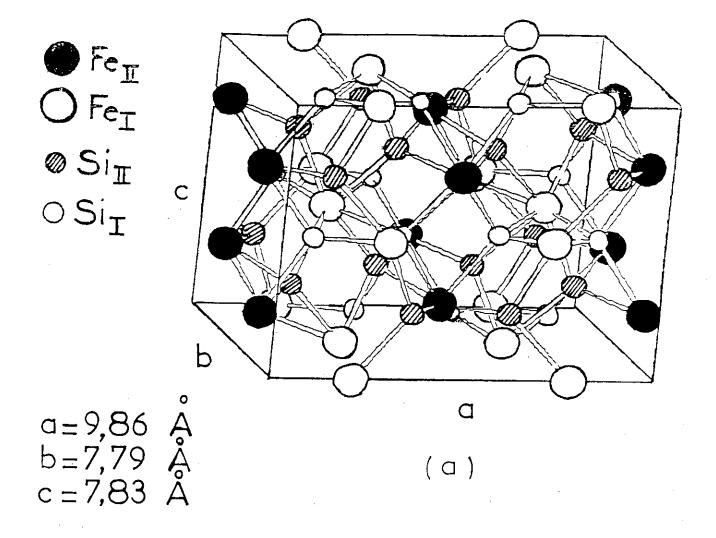
- Dans CoSi2, l'empilement est le suivant :

$$[Si - Co - Si] - [Si - Co - Si] \dots$$
 (fig.10)

- Dans β-FeSi<sub>2.</sub> l'empilement est le suivant :

Quant à la structure électronique de  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, il n'existe à notre connaissance aucun spectre expérimental ou calcul théorique publié dans la littérature à ce jour.

Des calculs de densité d'états ont été effectués dans notre laboratoire par une équipe de théoriciens (13). Leurs premiers résultats obtenus en utilisant la méthode de récursion dans l'approximation de liaisons fortes, montrent cependant une densité d'état à caractère métallique (fig. 12). En effet, la présence d'un gap n'a pas été mise en évidence dans la densité d'état.



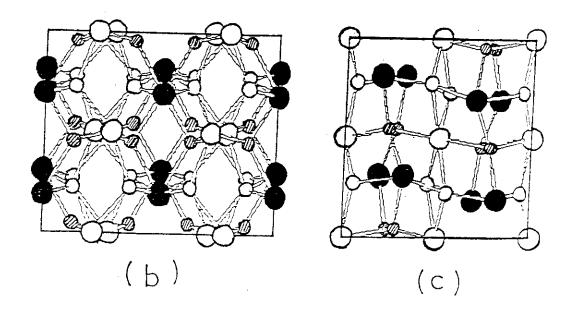
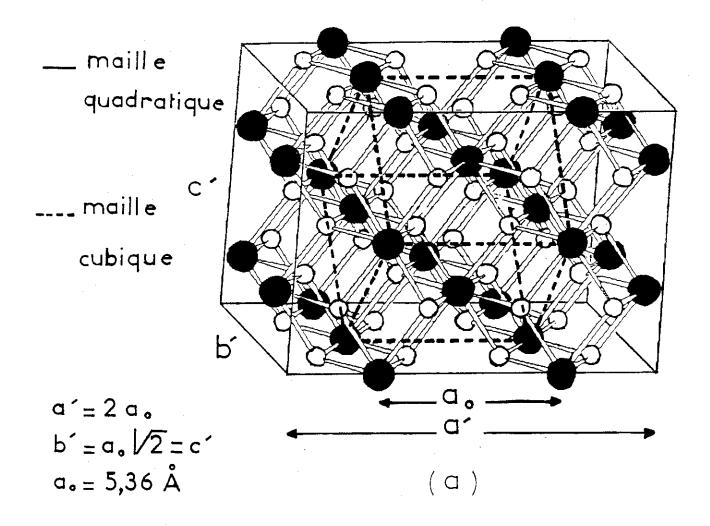


Fig.II.8) a) Structure cristalline de FeSi2- $\beta$ 

- b) Projection sur le plan (010) ou (001).
- c) Projection sur le plan (100).



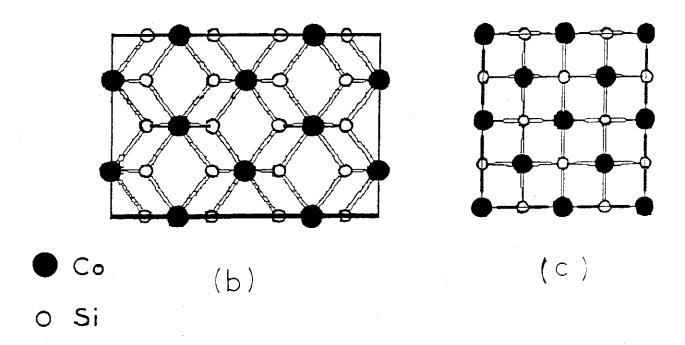


Fig.II.9) a)Structure cristalline de CoSi<sub>2</sub>
b)Projection sur le plan (010) ou (001).
c)Projection sur le plan (100).

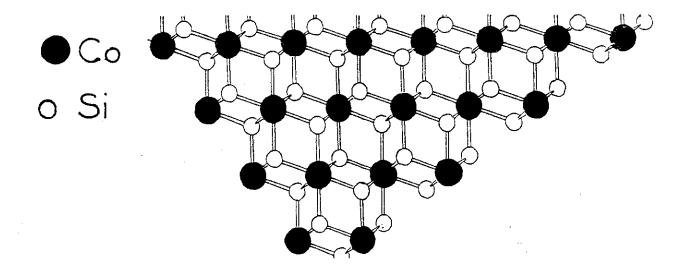


Fig.II.10) Coupe de la maille CoSi2 suivant le plan (111) de la maille cubique.

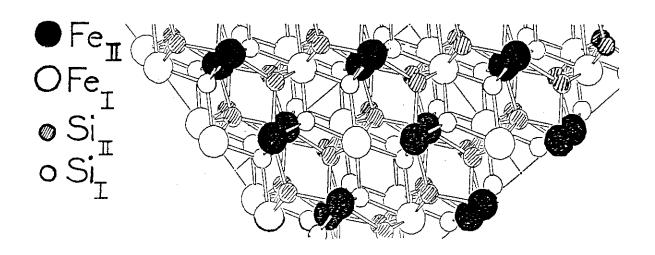


Fig.II.11) Coupe de la maille FeSi2- $\beta$  suivant le plan (101) ou (110).

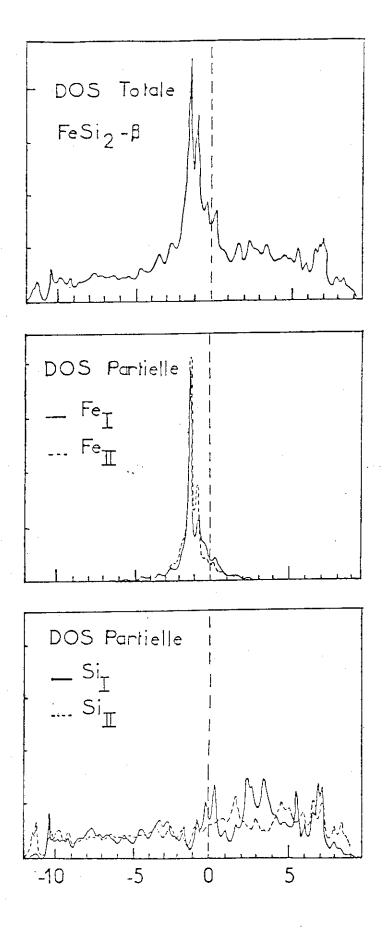


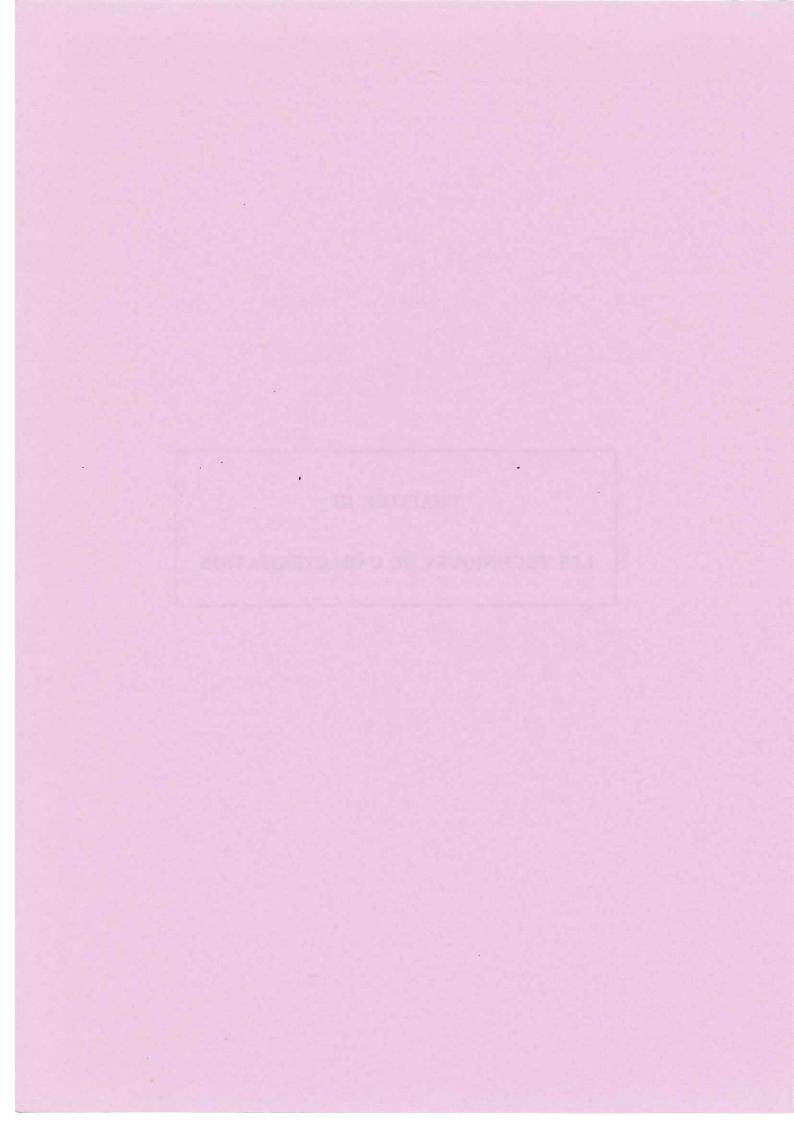
Fig.II.12) Densité d'états totale et partielles calculées pour FeSi2- $\beta$  dans sa bonne structure (réf.13).

#### REFERENCES

- 1 M.C. Bost and J.E. Mahan J. Appl. Phys. 58 (7), (1985), 2696.
- 2 D. Haneman Rep. Prog. Phys. 50, (1987), 1045-1086.
- P. Koke, A. Goldmann, W. Mönch, G. Wolf Garten and J. Pollmann Surf. Sci. 152-153, (1985), 1001.
- 4 M. Henzler Surf. Sci 19,(1970), 159.
- 5 R.D. Bringans, R.I.G. Uhrberg, M.A. Olmstead and R.Z. Bachrach phys. Rev. B 34 n° 10, (1986), 7447.
- 6 Chen Xiao-Hua, Xu Ya-Bo, W. Ranke, Li Hai-Yang and Ji Zheng-Guo Phys. Rev. B 35 n° 2, (1987), 687.
- 7 G.V. Hansson and R.I.G. Uhrberg Surf. Sci. Report 9, (1988) 197-292.
- 8 H. Wagner dans: Springer Track in Modern Physics vol 85 (Solid Surface Physics) Editor: G. Höler, 182.
- 9 B. Aronsson, T. Lundström and S. Rundquvist "Borides, silicides and phosphides". (Wiley, New York, 1965).
- 10 B. Egert and G. Panzner. Phys. Rev. B 29 n° 4, (1984), 2091.
- 11 Y. Dusausoy, J. Protas, R. Wandji et B. Roques Acta. Cryst. B 27, (1971), 1209.
- 12 J. Chevrier, communication privée.
- 13 L. Martinage, A. Pasturel Communication privée.

## CHAPITRE III

LES TECHNIQUES DE CARACTERISATION



L'un des objectifs visés dans ce travail a été d'étudier la cinétique de l'interface Fe-Si dès les premiers stades de dépôt, à température ambiant ensuite l'effet de la température sur cette interface. Pour cela nous avons eu recours aux techniques bien adaptées à l'étude de couches ultra-minces (l'épaisseur allant de la monocouche à une centaine de monocouches), que sont les techniques de spectroscopies électroniques de surface. Les informations que l'on cherche à recueillir par ces moyens sont : la structure électronique, par photoémission UV et XPS, la composition chimique en surface par spectroscopie Auger et XPS des niveaux de coeur, et enfin la structure cristallographique de la surface par diffraction des électrons lents.

L'autre objectif principal visé a été la caractérisation du composé  $\beta$ -FeSi2 obtenu et de son interface avec le substrat Si, du point de vue propriétés cristallographiques et propriétés électriques. Nous avons donc fourni un certain nombre d'échantillons à d'autres équipes pour effectuer des observations en microscopie électronique à transmission, nous permettant ainsi d'obtenir une description plus complète de la cristallinité, de la morphologie de la couche  $\beta$ -FeSi2, et de déterminer les relations d'épitaxie avec le silicium. Des mesures électriques (effet Hall, résistivité, ...) ont été aussi effectués sur ces couches pour accéder à leurs propriétés électriques.

Nous résumerons, ci-dessous, quelques bases physiques de ces techniques expérimentales. Nous verrons également, très brièvement, leurs modes d'exploitation, en nous arrêtant particulièrement sur ceux que nous avons utilisés.

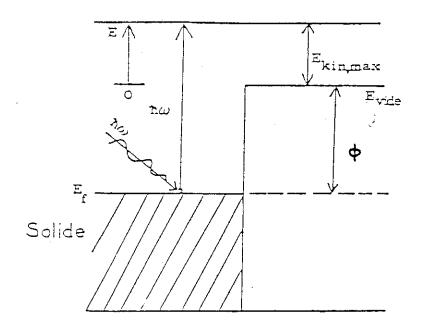


Fig.III.1) Diagramme energétique dans le cas  $\mbox{de l'excitation d'un éléctron par un} \\ \mbox{photon $\overline{n}$}\omega.$ 

# 1 - LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS (PHOTOEMISSION)

#### - Principe

Une expérience de photoémission consiste à exciter par un rayonnement monochromatique d'énergie hv suffisante, les électrons d'un solide et à recueillir ceux qui, après transport vers la surface, ont l'énergie suffisante pour franchir la barrière de potentiel et s'échapper dans le vide (Fig. 1). Dans l'approximation des particules indépendantes, où chaque photon ne peut exciter qu'un seul électron, la conservation de l'énergie conduit à la relation :

$$E_c = hv - \phi - E_i \tag{1}$$

avec:

 $E_c$  = énergie cinétique des photoélectrons repérée par rapport au niveau du vide  $(E_c > 0)$ 

 $\phi$ : travail de sortie du matériau ( $\phi > 0$ )

 $E_i$ : énergie de liaison de l'électron repérée par rapport au niveau de Fermi ( $E_i < 0$ ).

On voit là que hv et  $\phi$  étant connus, la mesure de l'énergie cinétique donne accès à  $E_i$  qui est caractéristique de l'électron dans le solide. L'analyse de la densité des électrons photoémis en fonction de leur énergie cinétique peut donc être reliée aux proprietes électroniques intrinsèques des matériaux étudiés. Pour cela, plusieurs modèles ont été développés permettant aux expérimentateurs d'interpréter leurs résultats. Nous ne mentionnerons que le plus simple, dit modèle à 3 étapes.

#### - Modèle à 3 étapes

Il a été proposé par Spicer (1). Le processus de photoémission y est décomposé en 3 étapes traitées indépendamment et successivement :

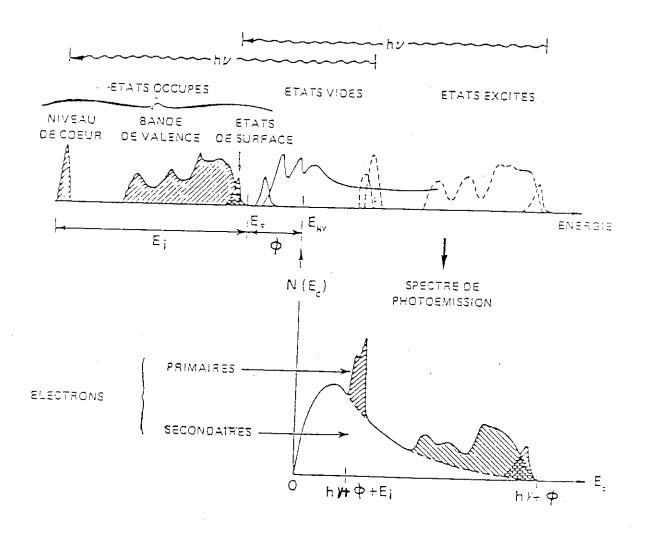


Fig.III.2) Structure éléctronique et spectre de  $photo\'{e}mission~(E_i{<}0;~\mbox{$\varphi$<}0).$ 

- . L'excitation d'un électron par une radiation d'énergie hv, d'un état occupé vers un état vide.
- . Le transport de l'électron photoexcité vers la surface avec tous les phénomènes de diffusion que cela implique (diffusion électron-électron et diffusion électron-phonon)
  - . Le franchissement de la barrière de potentiel de surface par le photoélectron.

Pour tenir compte du processus de diffusion inélastique, on peut écrire pour la distribution énergétique totale N(E, hv) des électrons photoémis à l'énergie E par une radiation hv :

$$N(E, hv) = N_p(E, hv) + N_s(E, hv)$$
 (2) (Fig. 2)

N<sub>p</sub> étant les électrons photoémis dit primaires qui s'échappent sans être diffusés inélastiquement.

 $N_s$ , les électrons secondaires excités à E' > E, et ayant subit des collisions inélastiques et diffusés à E. Ces derniers contribuent au fond continu dans le spectre de photémission.

Comme nous l'avons dit auparavant pour remonter aux propriétés intrinsèques du matériau c'est la contribution des électrons primaires qui nous intéresse. Dans le cadre du modèle à 3 étapes, elle s'exprime sous la forme d'un produit d'une distribution d'électrons photoexcités P(E, hv) par une fonction de transport T(E) et une fonction d'échappement D(E).

$$N_{p}(E, hv) = P(E, hv) \times T(E) \times D(E)$$
(3)

L'information recherchée est contenue essentiellement dans P (E, hv), dont la forme en fonction de E et hv n'est que peu perturbée par T(E) et D(E) qui sont des fonctions lentement variables de E, et donc ne donnent pas de structures supplémentaires dans le spectre de photoémission. Le calcul de P (E, hv) se fait par le traitement quantique de

l'excitation optique qui couple des états occupés  $\mid i >$  et des états vides  $\mid f >$  caractérisés respectivement par des énergies  $E_i$  et  $E_f$ . L'expression de N (E, hv) est alors donnée par :

$$N(E, hv) = \sum_{i,f} D(E) T(E) | < \psi_f | H' | \psi_i > |^2 \delta(E_f - E_i - h\omega) \delta(K_f - K_i - k_{hv} - G)$$
(4)

où  $K_i$ ,  $K_f$ ,  $k_{h\nu}$  sont les vecteurs d'onde respectifs du photoélectron dans ses états initiaux et finaux, et du photon  $h\nu$ .

et où  $E_i$  est l'énergie de l'état initial  $\psi_i$  et  $E_f$  l'énergie correspondante à l'état final  $\psi_f$ . La première fonction  $\delta$  assure la conservation de l'énergie, et la deuxième traduit la conservation du vecteur d'onde à un vecteur du réseau réciproque G près.

Le terme  $<\psi_f \mid H' \mid \psi_i >$  est l'élément de matrice  $(M_{fi})$  de la transition optique, dont le module  $\mid M_{fi} \mid^2$  traduit la section efficace d'ionisation du niveau  $\psi_i$ . H' est l'hamiltonien d'interaction électron-photon, son expression est donnée par :

$$H' = \frac{1}{2} (\vec{P} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{P})$$
 (5)

 $\vec{A}$  étant le potentiel vecteur du champ électromagnétique du photon à l'intérieur du cristal et  $\vec{P}$  l'opérateur quantité de mouvement de l'électron. Ce terme  $<\psi_f\mid H'\mid \psi_i>$  module le spectre de photoémission. Pour remonter à la densité d'état initiale il faudrait le connaître précisement,mais son évaluation est difficile dans un solide. Généralement, on utilise les sections efficaces d'ionisation atomiques.

## - Libre parcours moyen

Nous avons introduit, dans le paragraphe précédent, la notion de transport des électrons photoexcités de leur lieu de création vers la surface. Nous avons vu que c'était ceux d'entre eux qui n'avaient pas subi d'interaction durant ce parcours qui apportaient l'information dans les spectres mesurés. Ceci a amené la nécessité d'introduire la notion

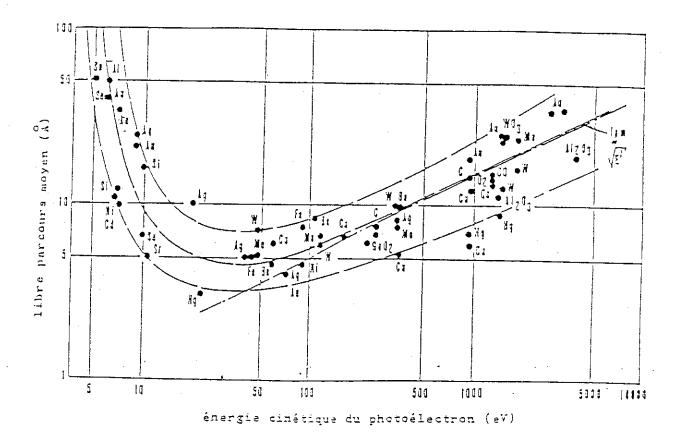


Fig.III.3) Libres parcours moyens des éléctrons en fonction de leurs énérgies cinétiques pour divers matériaux.

de libre parcours moyen inélastique  $\lambda$ , qui est la distance moyenne parcourue par l'électron entre deux diffusions inélastiques consécutives. Pour un matériau donné  $\lambda$  dépend de l'énergie cinétique de l'électron, ses différentes valeurs obtenues expérimentalement sur certains éléments du tableau périodique sont représentées sur la figure 3 (2). D'autre part, Penn (3) a tabulé les valeurs de ce paramètre pour divers éléments, et pour des énergies supérieures à 200 eV.

La connaissance du libre parcours moyen nous renseigne sur la profondeur d'échappement des électrons. L'intensité d'un signal électronique décroit exponentiellement en fonction de l'épaisseur traversée. Soit  $I_0$  l'intensité émise à la profondeur Z de l'échantillon, et I(Z) l'intensité résiduelle des électrons qui arrivent au spectromètre, sans perte d'énergie, dans la direction  $\theta$  par rapport à la normale.

Nous avons la relation:

$$I(Z) = I_0 \exp \frac{-Z}{\lambda(E) \cos \theta}$$
 (6) (Fig. 4)

qui montre que 95 % du signal provient d'une profondeur inférieure ou égale à 3  $\lambda(E).$ 

En pratique, les électrons photoémis ont des énergies cinétiques allant de quelques dizaines d'électron-volt (eV) à quelques KeV (voir plus loin), le libre parcours moyen est alors de quelques Å à quelques dizaines d'Å, ce qui donne une profondeur d'échappement maximale de l'ordre de 100Å.

## - Différents domaines d'application de la photoémission

Ils dépendent de l'énergie du photon incident. On distingue trois différents domaines d'énergie :

- Photoémission dans le visible et l'ultra-violet proche 4 ≤ E ≤ 10 eV.

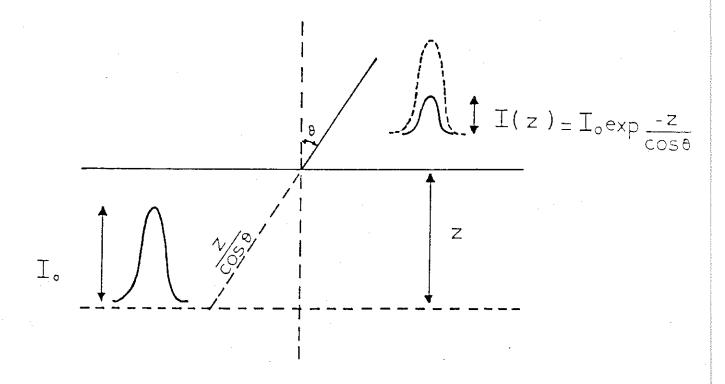


Fig.III.4)

- Photoémission dans l'ultra-violet lointain (régime UPS) 20 eV & E & 100 eV.
- Photoémission dans le domaine des RX mous (régime XPS) E ~ 1 KV.

Nous ne traiterons que les deux derniers car ce sont ceux que nous avons utilisé durant notre travail.

#### A) UPS

Le photon incident a une énergie de l'ordre de quelques dizaines d'eV. Du fait des faibles valeurs de  $\lambda_{e^+-e^-}$  (voir fig. 3) à ces énergies là, le poids des états de surface devient prépondérant. La partie élastique du spectre va refléter la densité d'états initiaux près de la surface, c'est donc un domaine intéressant pour l'étude des propriétés superficielles. D'autre part, dans ce domaine d'énergie, on explore des états situés jusqu'à une dizaine d'eV sous le niveau de Fermi donc principalement la bande de valence.

Dans la relation (4) donnant l'expression de N (E, hv), le vecteur d'onde  $k_{hv}$  des photons peut être négligé (il est très faible par rapport à celui des électrons), il ne pourra donc y avoir de transition qu'entre deux états de même vecteur d'onde  $\vec{K}$ . La transition optique est dite directe en zone réduite. Une telle transition est représentée dans la figure 5.

Si les électrons photoémis sont détectés suivant une direction bien définie, avec un faible angle solide, on est dans le cas de la photoémission angulairement résolue, le spectre d'électrons représente alors la densité d'état jointe suivant la direction correspondante de la zone de Brilloin. La photoémission angulaire n'est donc intéressante que dans le cas des monocristaux. Elle permet dans les cas favorables de déterminer la structure de bande E(K) du matériau (4).

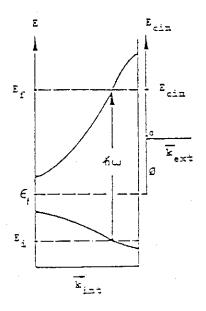


Fig.III.5) Transition optique directe en zone réduite.

Si les électrons sont détectés dans une grande ouverture d'angle solide (demisphère), on est dans le cas de la photoémission intégrée. Le spectre d'électrons représente l'ensemble des transitions directes possibles dans toute la zone de Brilloin. Il est donc décrit par l'intégration de l'expression (4) dans tous l'espace des  $\vec{K}$  et ceci nous donne une densité d'états électroniques pondérée par la densité d'états finaux dont l'effet est important en photoémission UV (faible énergie cinétique des électrons).

En photoémission UV la résolution est bonne. Cela est dû en grande partie à la faible largeur naturelle de la raie utilisée. Dans notre cas nous avons utilisé la raie He I (hv = 21,2 eV) dont la largeur naturelle est de l'ordre de 0,003 eV. Il faut noter toutefois que la résolution globale dans le spectre de photoémission est influencée par le type d'analyseur utilisé (voir chapitre IV), et la durée de vie de l'état excité.

#### B) XPS

Dans ce cas, le photon incident a une énergie de l'ordre du KV, énergie suffisante pour ioniser les électrons de la bande de valence et ceux des niveaux de coeur.

### B-1) XPS en bande de valence

On s'intéresse là, aux électrons provenant de la bande de valence. Leur énergie cinétique est nettement plus importante que dans le cas de l'UPS - en XPS hv >>  $E_1$  -  $(E_1$ : énergie de liaison) -. Ces électrons proviennent d'une profondeur d'environ 50 Å au voisinage de la surface de l'échantillon, le poids des états de surface est alors négligeable. Le spectre de photoémission représente donc la structure électronique du matériau massif, et non plus de la surface.

D'autre part, toujours pour la même raison ( $h\nu >> E_i$ ), en régime XPS, la densité d'états finaux est presque constante sur la largeur de la bande de valence car elle est constituée par le continuum des électrons libres. Le spectre de photoémission intégré

reflète alors la densité d'état initiale  $\rho(E)$  modulée par la section efficace d'ionisation qui dépend de  $h\nu$ .

N(E, hv) peut alors s'exprimer sous la forme :

$$N(E, hv) \alpha \sigma_{hv}(E) \rho(E)$$
 (7)

En première approximation, par exemple en méthode LCAO, on peut exprimer la fonction d'onde d'une orbitale de valence comme étant une combinaison linéaire des orbitales atomiques. La densité d'état initiale peut alors se décomposer en une somme de densité d'états partielles :

$$\rho(E) = \sum_{l,i} \rho_{l,i}(E)$$

Les indices l'et i correspondent respectivement au caractère de la fonction d'onde (s,p,d...) et à la nature de l'atome.

Le spectre de photoémission XPS peut alors s'exprimer sous la forme :

$$N(E_c) \propto \sum_{l,i} \sigma_{l,i} (h\nu) \rho_{l,i}(E)$$

 $\sigma_{hi}(h\nu)$  étant les sections efficaces d'ionisation du niveau i calculées a l'etat atomique.

En XPS on est en régime de densité d'état (densité d'états finaux constante qu'en UPS on est en régime de structure de bande où l'existence d'une structure de bande dans l'état final se fait sentir. La figure (6) illustre ce point.

Quant à la résolution des spectres, elle est nettement moins bonne qu'en UPS ceci à cause de la largeur naturelle de la raie XPS. A titre d'exemple la raie MgKa, non-monochromatisée, que nous avons utilisée, a une largeur naturelle de 0,7 eV.

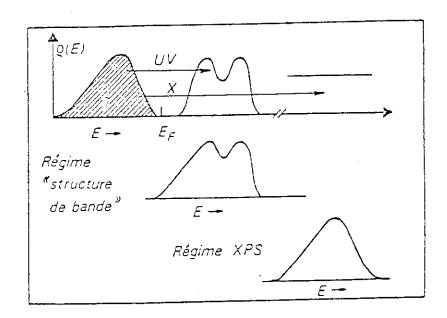


Fig.III.6) Illustration des relations existant entre les spectres

XPS - UPS et la structure de bande des solides.

Nous voyons en tenant compte de ces considérations comparatives entre l'UPS et l'XPS, que l'utilisation conjointe des deux techniques est indispensable pour la caractérisation expérimentale complète de la structure électronique de la bande de valence. En particulier la différence des sections efficaces d'ionisation qui, rappelons le, dépend de l'énergie d'excitation, permet de remonter au caractère des bandes ; à titre d'exemple, dans le cas des siliciures de métaux de transition les états d du métal apparaissent mieux en UPS qu'en XPS, alors que c'est le contraire pour les niveaux 3s du silicium.

### B-2) XPS des niveaux de coeur

#### B-2-1) Détection des éléments

Comme la position en énergie de liaison, sous le niveau de Fermi, des différents niveaux de coeur est spécifique à chaque élément, ceux-ci peuvent être identifiés sur les spectres expérimentaux ; tous les éléments sont détectables sauf l'hydrogène et l'hélium qui n'ont pas de niveaux profonds. Les interférences sont rares et le nombre important de niveaux associés à chaque élément rend l'identification sans ambiguité.

### B-2-2) Energie de liaison et déplacement chimique (5,6)

En fait pour un élément donné, la position en énergie des niveaux profonds n'est unique qu'en première approximation. On observe expérimentalement des variations de position dépendantes de l'environnement chimique de l'élément. Ces déplacements reflètent les modifications du potentiel atomique moyen subi par ces électrons en fonction des liaisons chimiques mises en jeu. Ils permettent, par exemple, l'identification et le dosage d'un élément sous différentes formes chimiques. La façon dont on peut comprendre la relation entre ces "déplacement chimiques" et l'état électronique des atomes étudiés est la suivante :

L'énergie de liaison  $E_B^x$  d'un niveau i dans un élément x peut s'exprimer par la différence des énergies totales du système avant et après ionisation. Soit  $E^T(N)$  l'énergie

totale du système initial à N électrons et  $E^T(N-1)$  l'énergie totale du système final à (N-1) électrons, on a alors :

$$E_B^{\mathbf{x}} = E^{\mathbf{T}}(N-1) - E^{\mathbf{T}}(N)$$
 (9)

Si on considère que les électrons "spectateurs" (électrons du solide autre que l'électron photoémis) ne réagissent pas à la création du trou sur le niveau i (approximation des orbitales gelées); alors :

$$E^{T}(N-1) - E^{T}(N) = \left| \varepsilon_{B}^{x}(i) \right| > 0$$

avec :  $\mathcal{E}_{B}^{x}$  (i) énergie du niveau i (x) dans l'état initial. C'est l'énergie de liaison dans le sens de Koopmans, définie par rapport à  $E_{F}$ , ( $\mathcal{E}_{B}^{x}$  (i) < 0).

La quantité  $\mathcal{E}_{B}^{x}$  (i) va dépendre de l'état électronique et de l'environnement chimique de l'atome x dans le solide, puisque ces deux facteurs affectent le potentiel vu par l'électron sur son niveau i. En fait, les électrons de l'atome ionisé et de l'ensemble du solide vont réagir à la formation du trou i. Cette relaxation va entraı̂ner une diminution de l'énergie de l'état final  $E^{T}(N-1)$  d'une quantité  $E_{R}^{x}$  par rapport à l'approximation des orbitales gelées. On a alors :

$$E_{B}^{x}(i) = \left| \varepsilon_{B}^{x}(i) \right| - E_{R}^{x}$$
 (10)

La relation (10) donne une bonne approximation de la valeur de  $E_B^x$  (i). L'énergie de relaxation  $E_R^x$  (i) se décompose en deux termes :

$$E_{B}^{x}(i) = E_{RE}^{x}(i) + E_{RI}^{x}(i)$$
 (11)

οù

E<sub>RI</sub> (i) : est l'énergie de relaxation intra-atomique due à la relaxation des électrons propres de l'atome x. Cette quantité, essentiellement atomique, doit varier assez peu avec l'environnement de l'atome dans le solide.

E<sub>RE</sub> (i): est l'énergie de relaxation extra-atomique due essentiellement à l'interaction coulombienne entre le trou de coeur et les électrons de valence du solide. Elle peut donc varier avec l'environnement chimique de l'atome.

La variation d'énergie de liaison du niveau i de l'élément x entre deux solides s'écrit alors :

$$\Delta E_{B}^{x}(i) = \Delta \left| \varepsilon_{B}^{x}(i) \right| - \Delta E_{RE}^{x}(i)$$
(12)

On considère  $\Delta \mid \epsilon_B^x(i) \mid$  comme le déplacement chimique vrai, il correspond aux variations d'énergie dans l'état initial, il est relié à la structure électronique dans l'état fondamental. Dans sa forme la plus simple, la variation  $\Delta \epsilon_B^x(i)$  s'écrit :

$$\Delta \left| \varepsilon_{B}^{x} (i) \right| = K_{x} q_{x} + \sum_{x' \neq x} \frac{q_{x}}{R_{x'x}}$$
(13)

qx: charge sur l'atome x considéré.

 $K_x$ : constante pour un niveau i donné de l'élément x; elle est inversement proportionnelle au rayon moyen de l'orbitale de valence de l'élément.

qx: charge des autres atomes du solide.

 $R_{x\,'x}$ : distance des autres atomes x' à l'atome x considéré.

On voit que dans ce modèle, l'énergie de liaison doit augmenter quand l'atome x perd des électrons  $(q_x > 0, K_x > 0)$ . - Ceci si on néglige l'effet du potentiel de Magdelung

(terme  $\sum_{x'\neq x} \frac{q_{x'x}}{R_{x'x}}$  qui est généralement de signe contraire, et plus petit en valeur absolu que le terme principal  $K_x$   $q_x$ ), et l'effet de la relaxation. Ce qui correspond assez bien à ce qui est observé expérimentalement. Il faut cependant se rappeler que la variation du terme de relaxation, extra-atomique n'est en général pas négligeable devant le déplacement chimique vrai. Il est donc nécessaire d'avoir une estimation de  $\Delta E_{RE}^x$  (i) pour interpréter correctement les variations d'énergie de liaison d'un niveau en termes de modification de l'état électronique fondamental d'un atome entre deux composés différents. On arrive à l'obtenir, moyennant certaines hypothèses, en combinant les déplacement Auger et ESCA.

### B-2-3) Phénomènes multi-électroniques (7,8,9)

Nous avons jusqu'à présent, considéré le cas simple où les transitions n'apparaissaient qu'entre deux états uniques, l'initial et le final. Dans la réalité les processus sont souvent plus complexes et font intervenir plusieurs états finaux. C'est le cas, par exemple, dans les matériaux possédant des éléments à couche 3d ou 4f incomplètes. Alors le trou créé dans le niveau profond interagit avec le trou de la couche externe et plusieurs configurations de spin d'énergies différentes existent. Le pic d'émission n'est plus simple, il est divisé en un multiplet dont chacune des composantes reflète la multiplicité de la configuration correspondante. Dans le cas des siliciures de métaux de transition, les électrons externes sont délocalisés, et ce type d'effet n'apparait pas. Les seuls phénomènes qui se manifestent dans nos spectres sont les excitations multi-électroniques au voisinage du niveau de Fermi, et les satellites plasmons accompagnant les pics d'émission.

Les effets multi-électroniques se traduisent, lors de la transition principale, par la formation d'une multitude de paires électron-trou due à l'excitation d'électrons voisins du niveau de Fermi vers les états de conduction immédiatement accessibles. Il apparaît alors

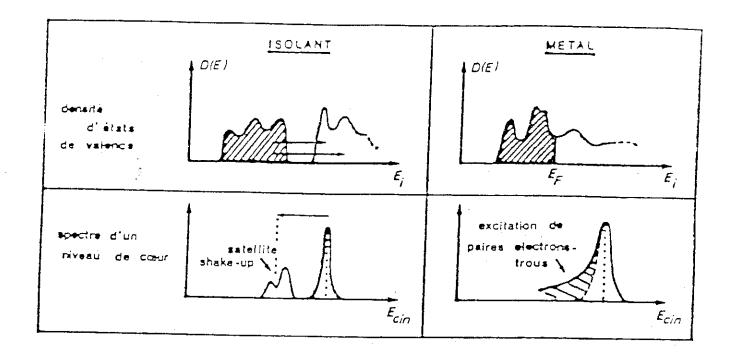
une asymétrie dans le pic d'autant plus prononcée que la densité électronique au niveau de Fermi est élevée. La forme des raies a été calculée par Doniach et Sunjic (10). La figure (7-a) illustre la comparaison des effets multi-électroniques dans le cas des matériaux isolants et métalliques. La figure (7-b) montre la différence d'asymétrie des niveaux  $4f_{5/2}$  et  $4f_{7/2}$  de deux métaux, l'or présentant une faible densité d'état au niveau de Fermi, et le platine au contraire une forte densité d'état.

Quand au satellites plasmons, ils sont dus à l'interaction entre le photoélectron et les électrons de valence. Ceci se manifeste dans le spectre par la présence de pics à des positions bien définies du pic principal ( $\Delta E \sim 17$  eV pour les plasmons de volume,  $\Delta E \sim 11$  eV pour les plasmons de surface dans le cas du silicium). L'analyse fine de ces plasmons rentre dans le cadre de la spectroscopie de perte (dite EELS).

### 2 - Spectroscopie des électrons Auger (A.E.S.)

La photoémission XPS telle que nous venons de la décrire, concerne le photoélectron créé par l'excitation X. Sur les spectres expérimentaux apparaissent des structures liées au processus de désexcitation de la photolacune, ce sont les pics Auger. Leur origine est la suivante (Fig. 8):

Lorsqu'on ionise un atome dans une couche profonde sous l'impact d'un faisceau d'électron primaire ou d'un rayonnement X d'énergie allant de 10<sup>3</sup> à 10<sup>5</sup> eV, il tend à se désexciter suivant deux processus concurrents : la fluorescence X et l'émission Auger. La probabilité d'émission pour les deux processus en fonction du nombre atomique Z de



( a )

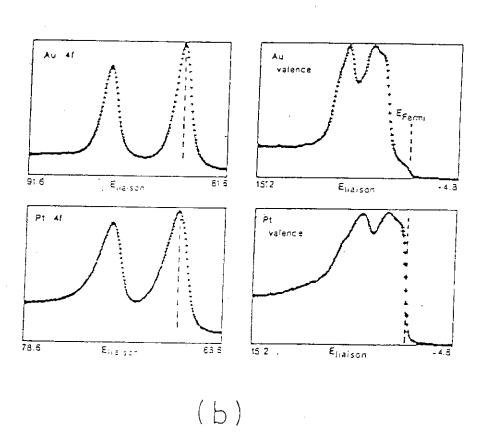


Fig.III.7) a) Effets multiéléctroniques dans le cas de composés isolants et métalliques.

b) Niveaux 4f et bandes de valences de l'or et du platine.

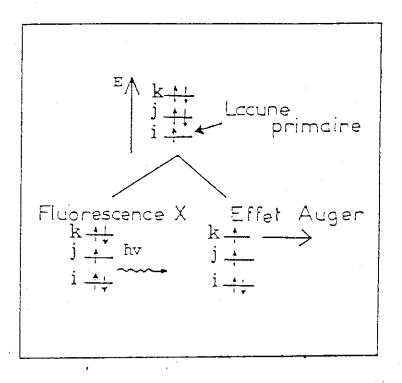


Fig.III.8) Illustration du processus Auger et de la fluorescence X lors de la création d'un trou sur une couche profonde.

l'élément est schématisé dans la figure 9. Dans notre cas, nous ne nous intéressons qu'au processus Auger. la fluorescence X n'a pas été utilisée dans notre travail.

### A) Principe de l'émission Auger

Le phénomène Auger peut se décrire dans un modèle à deux étapes :

- Création d'un trou sur un niveau de coeur i sous l'impact du faisceau d'électrons ou du rayonnement X sur un atome d'un élément donné.
- Désexcitation de l'état ionisé : un électron de la couche j vient combler le trou i, l'énergie libérée est fournie à un électron k qui est éjecté hors de l'atome. C'est l'électron Auger détecté. En première approximation l'énergie cinétique de l'électron k éjecté est donné par :

$$E_{C}^{x}(i,j,k) = E_{B}^{x}(i) - E_{B}^{x}(j) - E_{B}^{x}(k)$$
(14)

Elle ne dépend donc pas de l'énergie du rayonnement primaire, mais uniquement des énergies de liaison des différents niveaux. Comme les énergies de liaison en XPS, les énergies cinétiques des raies Auger varient en fonction de l'environnement chimique de l'élément considéré.

### B) Notation de la transition Auger

Les transitions sont notées : Ai,i,k

où A est le symbole chimique de l'atome en cause, et où i, j et k sont les niveaux définis ci-dessus (fig. 8). On utilise le plus souvent la notation de la spectroscopie atomique. où :

 $K \rightarrow correspond$  au niveau 1 s

 $L_1 \rightarrow 2 s$ 

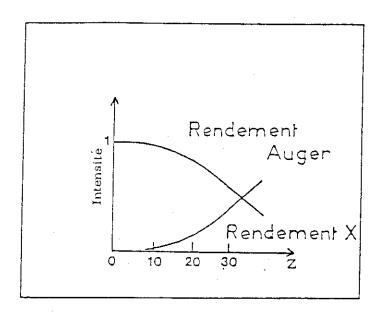


Fig.III.9) Intensité des éléctrons Auger et rayons X pour un trou créé sur la couche K en fonction du nombre atomique Z.

$$L_2 \rightarrow 2 p_{1/2}; L_3 \rightarrow 2 p_{3/2}$$

$$M_1 \rightarrow 3 s$$

$$M_2 \rightarrow 3~p_{1/2}$$
 ;  $M_3 \rightarrow 3~p_{3/2}$  ;  $M_4 \rightarrow 3~d_{3/2}$  ;  $M_5 \rightarrow 3~d_{5/2}$  ; etc...

A titre d'exemple, la transition Auger du silicium, mettant en jeu les 3 niveaux de coeur 1s 2p 2p, sera notée  $KL_{23}$   $L_{23}$ , le double indice (23) signifiant que le doublet 2  $p_{1/2}$  et 2  $p_{3/2}$  du silicium ne sont pas résolus. La transition mettant en jeu des électrons de la bande de valence telle que Si:2p 3sp 3sp sera notée Si  $L_{23}VV$ .

Dans le fer : la transition 2  $p_{1/2}$  3d 3d sera notée Fe  $L_2VV$ , la transition 2  $p_{3/2}$  3d 3d sera notée Fe  $L_3VV$  Alors que la transition Fe : 3p 3d 3d est notée  $M_{23}VV$ .

### C) Energie de la transition Auger (6)

En fait la relation (14) n'est qu'approchée, car comme dans le cas de l'XPS il y a relaxation des niveaux atomiques due à la création de trous, on a alors :

$$E_{C}^{x}\left(i,j,k,\right) = E_{B}^{x}\left(i\right) - \left[\left|\epsilon_{B}^{x}\left(j\right)\right| + \left|\epsilon_{B}^{x}\left(k\right)\right| - E_{R}^{x}\left(j,k\right) + F(j,k)\right] \tag{15}$$

ou:

-  $\mathcal{E}_{\mathbf{B}}$  (j) et -  $\mathcal{E}_{\mathbf{B}}$  (k) sont les énergies de liaison au sens de Koopmans des niveaux j et k respectivement.

ER (j,k) est l'énergie de relaxation due à l'existence des deux trous j et k.

F(j,k) est l'interaction coulombienne entre les trous j et k.

#### En posant:

$$\left| \varepsilon_{\mathbf{B}}(j) \right| = \varepsilon_{\mathbf{B}}(j) + \varepsilon_{\mathbf{R}}(j)$$

et

$$|\varepsilon_{B}(k)| = E_{B}(k) + E_{R}(k)$$

ER (j) et ER (k) étant les énergies de relaxation dues à la création des trous j et k séparément. La relation (15) devient :

$$E_{C}^{x}(i,j,k) = E_{B}^{x}(i) + E_{B}^{x}(j) + E_{B}^{x}(k) + R_{S}(j,k) - F(j,k)$$
(16)

avec:

$$R_{S}(j,k) = E_{R}(j,k) - E_{R}(j) - E_{R}(k)$$
 (17)

L'énergie cinétique d'une transition Auger varie suivant l'environnement de l'élément, on s'intéresse donc à la valeur  $\Delta E_B^x$  (i,j,k).

- Cas d'une transition ne mettant en jeu que les niveaux de coeur.

$$\Delta E_{B}^{x}\left(i,j,k\right) = \Delta E_{B}^{x}\left(i\right) - \Delta E_{B}^{x}\left(j\right) - \Delta E_{B}^{x}\left(k\right) + \Delta R_{S}\left(j,k\right) - \Delta F(j,k) \tag{18}$$

Comme les deux trous j, k sont localisés (trous de coeur), leur répulsion coulombienne est insensible au changement de l'environnement chimique de l'atome.

d'où :

$$\Delta F(i,k) = 0$$

Si on se place dans le cas où j = k (cas de la raie Auger Si KLL).

On peut montrer (5,6) que:

$$\Delta E_{C}^{x}(i,j,j) = \Delta E_{B}^{x}(i) - 2\Delta E_{B}^{x}(j) + 2\Delta E_{R}^{ea}(j)$$
(19)

On définit le paramètre Auger  $\alpha$  tel que :

$$\alpha = E_C^{x}(i,j,j) + 2E_B^{x}(j) - E_B^{x}(j)$$
(20)

α est mesurable en XPS.

On a alors:

$$\Delta \alpha = 2 \Delta E_{R}^{ea} (j) \tag{21}$$

Le paramètre Auger nous permet d'accéder à la variation de l'énergie de relaxation extra-atomique, d'où la possibilité de remonter au déplacement chimique vrai, et d'en déduire le transfert de charge. Dans notre cas, nous avons utilisé la raie Auger Si KLL générée par le rayonnement de freinage du tube X ( $E_B^{Si}$  (K)= 1839 eV). Ne pouvant pas accéder par XPS au niveau 1s du silicium (énergie de la raie MgK $\alpha$  insuffisante), nous avons supposé que la variation des énergies de liaison du niveau  $\Delta E_B^{Si}$  (K) et  $E_B^{Si}$  (K) sont

identiques, ce qui est la procédure usuelle. Nous obtenons alors :

$$\Delta E_{C}^{Si}(K,L,L) + \Delta E_{B}^{Si}(L) = 2 \Delta E_{R}^{ea}(L) = \Delta \alpha$$
 (22)

et:

$$\Delta E_{B}^{Si}(L) = \Delta \left| \varepsilon_{B}^{Si}(L) \right| - \frac{\Delta \alpha}{2}$$
 (23)

Les relations (20) et (21) nous permettent d'accéder à  $\Delta \mid \epsilon \stackrel{Si}{B} (L) \mid$ .

- <u>Cas d'une transition Auger mettant en jeu des électrons de la bande de valence (Auger CVV)</u> (11).

Dans ce cas, les trous étant délocalisés, les interactions coulombiennes seront faibles, et le terme Ueff = Rs (j,k) - F (j,k) peut être négligé devant l'énergie de la transition : la relation (12) reste valable. Ceci n'est en réalité vrai que dans les métaux simple -type Al- et dans Si où les électrons sont délocalisés, donc les effets de corrélation faibles. Dans le cas des métaux de transition, par exemple, les effets de corrélation deviennent importants, surtout pour les éléments de fin de série (tel que Cu) (12).

L'information essentielle obtenue d'une transition Auger de type CVV vient de la forme de la raie. En effet, si on néglige le terme d'interaction coulombienne (Ueff  $\sim 0$ ) l'énergie d'une transition Auger de type CVV peut s'écrire (fig. 10) :

$$E(jvv) = Ej - (Ev + \Delta) - (Ev + \Delta) = Ej - 2Ev$$
(24)

Toutes les transitions Auger obtenues en fixant Ev et en faisant varier  $\Delta$  aboutissent à la même énergie Ej - 2Ev. Celle-ci admet deux valeurs extrêmes suivant la valeur de Ev :

$$E_{\min}^{(jvv)} = Ej - 2E_2$$
  $Ej_{\max}^{(jvv)} = Ej - 2E_1$ 

Leur différence:

$$E_{j_{max}}^{(jvv)} - E_{min}^{(jvv)} = 2(E_2 - E_1)$$
 (25)

est la largeur de la raie Auger, qui est donc le double de la largeur de la bande de valence.

L'intensité de l'émission Auger à l'énergie Ejvv est obtenue en faisant la somme de toutes les transitions possibles, pour Ev fixe, pondérée par l'élément de matrice  $\mid M(Ev,\Delta)\mid^2$  de la transition. En introduisant la densité d'états (DOS) partielle pour l'élément x, on peut écrire :

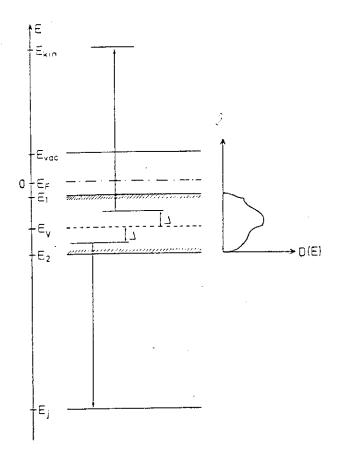


Fig.III.10) Shéma d'une transition Auger de type CVV.

$$I(E^{x}(jvv)) = \int_{\Delta} |M(Ev,\Delta)| \ 2 \ D(Ev - \Delta) \ D(Ev + \Delta) \ d\Delta$$
 (26)

Les limites en  $\Delta$  dépendant de la largeur de la bande de valence. En supposant  $|M(Ev,\Delta)|^2$  constant, on aboutit à :

$$I(E^{x}(jvv)) \sim \int D(Ev - \Delta)D(Ev + \Delta) d\Delta$$
 (27)

L'expression (27) montre que la forme de la raie Auger n'est autre que l'auto convolution de la densité d'état partielle de la bande de valence de l'élément.

La transition Auger CVV est donc un moyen indirect d'accéder à la DOS partielle d'un élément x dans un composé donné. Dans le cas des composés à base de silicium (siliciures de métaux de transition 3d par exemple), la DOS partielle du Si est inaccessible en photoémission, et ceci du fait que les spectres de photoémission sont dominés par les états d du métal (forte section efficace d'ionisation). La raie Auger Si LVV reflètent la densité d'état partielle (essentiellement p à cause des effets d'éléments de matrice) du silicium, elle permet de mettre en évidence les modifications de la structure électronique locale du silicium lorsqu'on passe du Si pur à un siliciure quelconque.

### 3 - ANALYSE QUANTITATIVE

Pour cela on utilise soit les niveaux de coeur XPS soit les raies Auger.

### A) Sensibilité à la surface et limite de détection

La sensibilité à la surface est déterminée par la profondeur d'échappement de l'électron Auger ou XPS photoémis. A titre d'exemple, les électrons contribuant à la transition Auger Si  $L_{23}VV$  (Ec = 92 ev) viennent de la surface de l'échantillon ( $\lambda \sim 5$  Å) alors que les électrons contribuant à la transition Auger Si  $KL_{23}L_{23}$  (Ec  $\sim 1617$  ev) viennent d'une épaisseur plus profonde ( $\lambda \sim 28$  Å).

La limite de sensibilité de l'ordre de 1 % dans un échantillon homogène, par contre lorsque l'émission de surface est favorisée, on peut détecter jusqu'à 1/100 ème de monocouche présente sur une surface.

### B) Détermination de la composition d'un matériau

On se place dans le cas d'un composé homogène. Soit Nj la concentration atomique de l'élément j dans le composé. Le nombre de photoélectrons dI, émis normalement à la surface de la profondeur Z, par un élément de volume Sdz est donné par (S=1):

$$dI_{j} = FN_{j} \sigma_{j} T_{j} \exp \frac{-z}{\lambda}$$
 (28)

F: Flux de photons.

 $\sigma_i$ : Section efficace d'ionisation.

T: Transmission de l'analyseur à l'énergie des électrons émis.

 $\lambda$ : Libre parcours moyen des électron photoémis.

Après intégration de l'équation (28) sur une profondeur z, on a :

$$I_j^2 = KFN_j \sigma_j T_j \lambda (1 - \exp \frac{-z}{\lambda})$$
 (29)

Pour un échantillon massif ( $z \rightarrow \infty$ ) on a :

$$I_{j}^{\infty} = KFN_{j} \sigma_{j} T_{j} \lambda_{j}$$
(30)

K est une constante.

En fait, on ne s'intéresse pas à l'intensité absolue Ij des photoélectrons, mais à l'intensité relative d'un pic comparée à celle d'un autre pic issu d'un autre élément (l):

$$\frac{I_j^{\alpha}}{I_i^{\alpha}} = \frac{N_j \sigma_j T_j \lambda_j}{N_i \sigma_i T_i \lambda_i}$$
(31)

Ce qui nous permet d'avoir la composition du composé :

$$\frac{N_{i}}{N_{i}} = \frac{I_{j}^{\infty} \sigma_{i} T_{i} \lambda_{i}}{I_{1}^{\infty} \sigma_{j} T_{j} \lambda_{j}}$$
(32)

En réalité, on n'obtient qu'une estimation des compositions cherchées. On est limité par plusieurs facteurs :

- Les libres parcours moyens sont mal connus, la figure 3 nous donne une idée sur la dispersion des valeurs de  $\lambda$  obtenues expérimentalement par différents auteurs. En ce qui nous concerne nous avons utilisé les valeurs tabulées par Penn  $^{(3)}$ , celles ci donnent  $\lambda$  pour des matériaux purs. Nous avons du faire une hypothèse dans le cas des composés : pour un siliciure riche en silicium par exemple FeSi2 nous avons supposé que  $\lambda$  est très proche de sa valeur dans le silicium pur. Et, la réciproque pour un siliciure riche en métal.
- La transmission de l'analyseur en fonction de l'énergie est souvent mal connue, pour éliminer cette contrainte on essaie d'utiliser des pics d'énergies très proches de sorte que  $\frac{T_i}{T_j} \sim 1, \text{ et pour la même raison } \frac{\lambda_i}{\lambda_i} \approx 1.$
- L'intensité I est déterminée par l'aire du pic, or pour extraire la contribution réelle du signal, donc pour déterminer l'aire d'un pic, il faut supprimer le fond continu du aux électrons secondaires, et il n'est pas évident d'estimer l'allure d'une fonction "fond" réaliste. L'approximation la plus souvent faite est une soustraction linéaire ou intégrale du fond. Cette méthode est assez correcte dans le cas des pics symétriques, mais dans le cas de pics asymétriques elle tend à sous estimer l'aire réelle du pic.

## C) Application à la détermination du mode de croissance

Deux cas sont à envisager :

### 1) Cas d'un dépôt non réactif avec le substrat

Il existe 3 types de croissance (13)

a) Croissance de type Frank-Van der Merwe (couche par couche):

Dans ce cas le signal du substrat, en fonction de l'épaisseur du dépôt est donné par :

$$I_{s} = I_{o} \exp \frac{-nd}{\lambda_{d}}$$
 (33)

avec : Io: Intensité du substrat propre.

n: Nombre de monocouches du dépôt.

d: Epaisseur d'une monocouche.

λd: Libre parcours moyen des électrons du substrat dans le dépôt.

Le signal du dépôt est donné par la sommation des contribution de chaque plan du dépôt

$$I_{d} = \sum_{n=0}^{n} i_{0} \exp \frac{-nd}{\lambda_{d}}$$
 (34)

io: L'intensité due à un plan

λd: Libre parcours moyen des électrons du dépôt.

$$I_{d} = I_{0} \frac{1 - \exp \frac{-nd}{\lambda_{d}}}{1 - \exp \frac{-nd}{\lambda_{d}}}$$
(35)

on pose 
$$I = \frac{I_0}{1 - \exp{\frac{-d}{\lambda_d}}}$$
, signal d'un dépôt d'épaisseur infinie.

d'où

$$I_{d} = I_{\infty} \left( 1 - \exp \frac{-nd}{\lambda_{d}} \right) \tag{36}$$

Les équations (33) et (36) montrent que la variation de  $I_s$  et  $I_d$ , en fonction de l'épaisseur du dépôt, est représentée sous forme d'exponentielles fonction de n.

#### b) Croissance de type Stranski-Krastanov:

Il y a formation d'une couche bidimentionnelle d'épaisseur voisine d'une monocouche suivie d'une croissance en îlots. Dans ce cas le signal du substrat (dépôt) s'atténue (augmente) moins vite que pour une croissance couche par couche, au dela d'une monocouche.

### c) Croissance de type Volmer-Weber:

C'est une croissance en îlots tridimentionnels, laissant des zones du substrat non recouvertes. La diminution (ou l'augmentation) du signal du substrat (ou du dépôt), sera donc plus faible que dans le cas (a).

La figure (11) représente l'évolution des intensités du substrat et du dépot pour les 3 types de mode cités ci-dessus. En fait, ce cas de figure n'est vrai que lorsque l'épaisseur des îlots n'est pas trop faible par rapport au libre parcours moyen  $\lambda$  des électrons mis en jeu. Dans le cas où l'épaisseur des îlots est très faible devant  $\lambda$  (îlots plats) l'évolution des intensités de dépôt et de substrat sera identique pour les 3 types de modes (a,b et co dans le domaine de la sous monocouche.

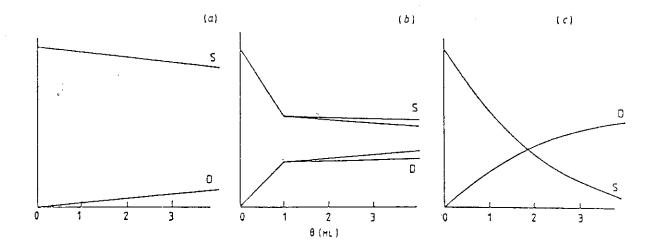


Fig.III.11) Amplitude des signaux Auger du dépôt (D) et du substrat (S) en fonction de l'épaisseur déposée.

- a) Croissance en ilôts (Volmer-Weber).
- b) Croissance d'une monocouche plus ilôts (Stranski-Krastanov).
- c) Croissance couche par couche (Franck-Van der Merwe).

### 2) Cas d'un dépôt réactif avec le substrat

Dans le cas de la formation d'un composé stable et homogène, il y a apparition d'un plateau dans les courbes d'intensité, à cause de l'existence d'un rapport constant entre les signaux des deux constituants du composé de surface. Le cas de l'interface Nb/Si, où il y a formation d'une phase stable de composition proche de NbSi<sub>2</sub>, est un bon exemple (fig. 12).

Dans le cas où le composé est inhomogène ou graduel en concentration, la courbe de croissance a une forme qui rappelle la courbe obtenue pour une croissance en îlots. Pour distinguer entre les deux modes, il faut disposer d'autres renseignements fournis par la variation des énergies de liaison des niveaux de coeur, les formes de raie Auger, la diffraction des électrons lents, etc...

### 4 - LA DIFFRACTION D' ELECTRONS LENTS (D.E.L.)

#### A) Principe

Une expérience de D.E.L. consiste à envoyer sur une surface ordonnée un faisceau d'électrons parallèle et monochromatique d'énergie comprise entre 30 et 300 eV, et d'analyser en direction et en intensité les électrons réfléchis élastiquement par le cristal,  $|\vec{k}_0| = |\vec{k}|$  avec  $|\vec{k}_0|$  et  $|\vec{k}_0|$  vecteurs d'onde des faisceaux incidents et réfléchis respectivement. La longueur d'onde  $\lambda$  associée aux électrons est donnée par :

$$\lambda(\text{Å}) = \sqrt{\frac{150,3}{E(eV)}} \tag{37}$$

E étant l'énergie cinétique des électrons incidents.

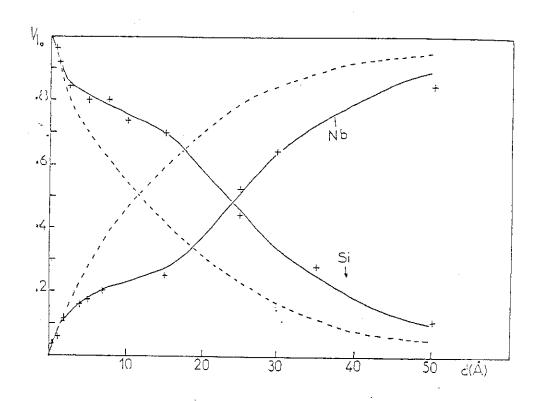


Fig.III.12) Courbe expérimentale représentant l'intensité des pics

Si 2p et Nb 3d5/2 en fonction de l'épaisseur du Nb.

-----Courbe théorique calculée pour un mode de croissance couche par couche.

Dans la gamme d'énergie utilisée,  $\lambda$  est proche de 1 Å, donc de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, ceci est une première condition pour obtenir un phénomène de diffraction.

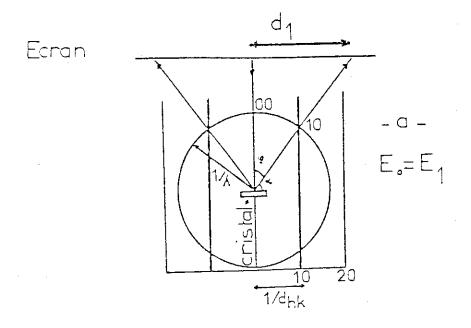
De plus la section efficace de rétrodiffusion est importante dans la gamme d'énergie utilisée <sup>(15)</sup>, l'intensité du faisceau réfléchi est donc suffisante pour permettre une bonne observation des taches diffractées.

D'autre part vu le faible libre parcours moyen des électrons incidents, la diffraction se fait essentiellement par les 2 ou 3 premiers plans atomiques.

Ces deux derniers paramètres (section efficace et libre parcours moyen) font que la D.E.L. est bien adaptée pour l'étude de l'ordre cristallin en surface.

### B) Diffraction par un réseau bidimentionnel

Dans un réseau bidimentionnel  $(\vec{a}, \vec{b} \neq 0; \text{ et } \vec{c} = 0)$ , la périodicité suivant l'axe  $\vec{c}$  normal à la surface est perdue, le réseau réciproque est alors représenté par des droites infiniment longues  $(\vec{c^*})$  infini) perpendiculaires à la surface. La construction d'Ewald est de ce fait un peu particulière : les directions des faisceaux diffractés sont données par l'intersection de la sphère habituelle (de rayon  $k_0 = \frac{1}{\lambda}$ ) et de ce réseau de droites (fig. 13-a). On voit que si la détection des faisceaux diffractés se fait par l'observation de taches sur un écran fluorescent, le diagramme varie quand l'énergie des électrons incidents varie. Si cette dernière augmente le rayon de la sphère d'Ewald augmente, et les intersections des rangées du réseau réciproque et de la sphère sont déplacées par rapport à la rangée 00, il en résulte une concentration du diagramme autour de la tache centrale (fig. 13-b) et vice versa quand E diminue (dilatation du diagramme).



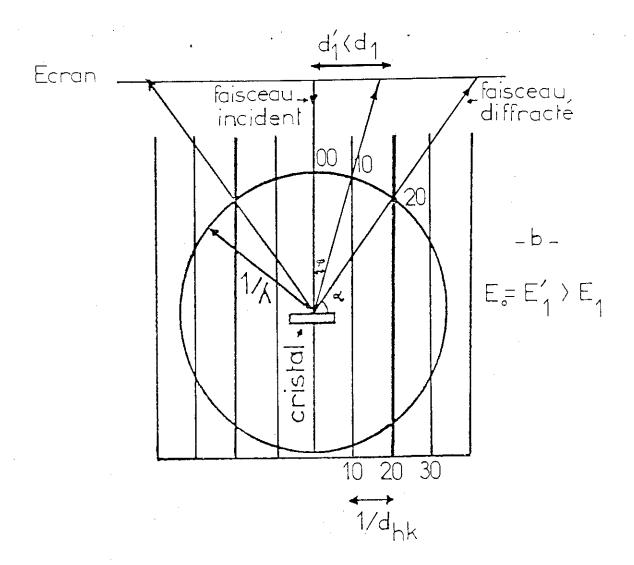


Fig.III.13) Construction d'Ewald en diffraction d'éléctrons lents.

### C) Longueur de Cohérence

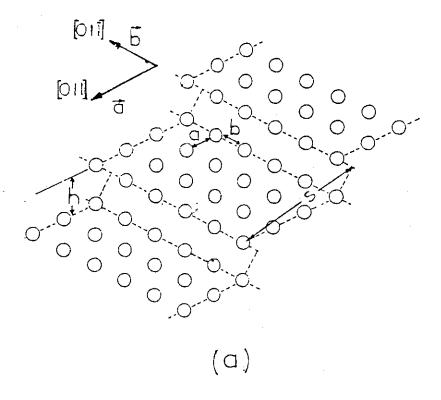
Jusque là, nous avons supposé un faisceau monochromatique d'énergie  $E_0$  bien définie, et ayant une direction  $\vec{k}_0$  bien définie également. En réalité, il existe une distribution  $\Delta E$  autour de  $E_0$ , et une distribution angulaire  $\Delta k$  autour de  $\vec{k}_0$ . Ceci se traduit par l'existence d'une longueur l dite longueur de cohérence, qui est la distance maximum sur laquelle il y a cohérence de phase du faisceau incident, l'est de l'ordre de 100 Å. La D.E.L. est donc insensible à un désordre cristallin sur une échelle supérieure ou égale à cette distance, si ce n'est par une augmentation du fond continu (en particulier la taille des taches de diffraction n'est pas affectée). En d'autres termes, l'obtention d'un diagramme bien défini permet seulement de supposer l'existence de domaines ordonnés de dimensions supérieures ou égales à 100 Å. Par contre si la dimension des domaines ordonnées est inférieure à 100 Å, on observe un élargissement des taches du diagramme (la largeur d'une tache étant inversement proportionnelle au nombre de mailles ordonnées).

### D) Diffraction sur les surfaces vicinales (16)

A titre d'exemple, les figures 14-a et 14-b représentent une surface Si (100) vicinale présentant des marches suivant la direction [011]. Sur les surfaces de ce type, si les marches sont égales et régulièrement espacées, il existe une double périodicité :

- Celle due aux atomes formant les terrasses. Ils forment, dans le cas de la figure, un réseau bidimentionnel de maille élémentaire  $(\vec{a}, \vec{b})$  où nous avons choisi  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  perpendiculaire et parallèle aux marches, respectivement.
- Celle due au réseau des marches, réseau périodique unidimentionnel de paramètre de maille s.

Le diagramme de diffraction d'électrons lents d'une telle surface est donné par le produit simple de la fonction de diffraction d'une terrasse et de la fonction de diffraction du réseau de marches. La double périodicité existant parallèlement à a . Nous allons voir



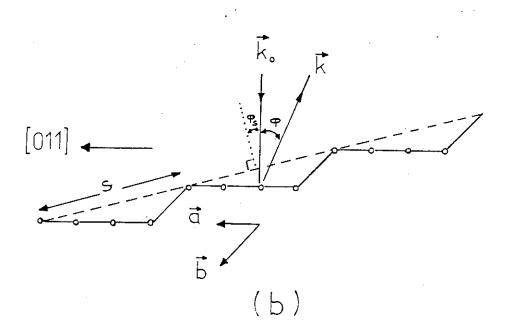


Fig.III.14) Surface Si(100) vicinale. les marches sont suivant la direction [011].

- a) Vue de dessus.
- b)Vue de côté.

comment se présente chacune des deux fonctions de diffraction suivant cette direction quand les électrons incidents arrivent perpendiculairement au plan des terrasses :

- Sur une terrasse on a un nombre limité de mailles, la fonction de diffraction sera donc représentée par des pics larges (la largeur du pic étant inversement proportionnelle au nombre de mailles), dont la périodicité est de de  $a^* = \frac{1}{a}$  (fig. 15-a). Le pic d'ordre zéro correspond à  $\vec{k}$  normal à la surface d'une terrasse (donc à  $\varphi = 0$ ).
- Sur le réseau de marches on a un nombre infini de mailles unidimentionnelles, la fonction de diffraction aura donc la forme de pics fins de périodicité  $s^* = \frac{1}{s} < a^*$  (fig. 15-
- b). Dans ce cas le pic d'ordre zéro correspond à la réflexion spéculaire sur le plan de la surface vicinale (donc à  $\phi = \phi_S$ ).

Le produit de ces deux fonctions de diffraction est représenté sur la figure 15-c pour une énergie donnée des électrons incidents. On voit sur cet exemple que lorsqu'un pic large enveloppe un seul pic fin, il se produit une diffraction simple dans la direction correspondante. Si un pic large enveloppe deux pics fins, on observe un doublet d'égale intensité si le recouvrement est bien symétrique. Lorsqu'on fait varier l'énergie des électrons, les deux familles de pics se contractent ou se dilatent par rapport à leur pic d'ordre zéro respectif : donc les pics larges défilent autour de  $\phi = 0$ , et les pics fins autour de  $\phi = \phi_s$ . Sur le diagramme observé on voit ainsi, lors de ce défilement, chacune des taches correspondant au réseau réciproque  $(\overrightarrow{a^*}, \overrightarrow{b^*})$ , évoluer alternativement d'une structure singulet à une structure doublet.

Henzler <sup>(17)</sup> a effectué le calcul, très simple, permettant de déduire la hauteur h des marches à partir des valeurs d'énergie Ep pour lesquelles on observe des singulets et des doublets de même intensité, pour un ordre de diffraction donné. Pour la tache 00 par exemple Ep est donné par :

$$Ep_{00} = \frac{150}{4 \text{ h}^2} S^2 \tag{38}$$

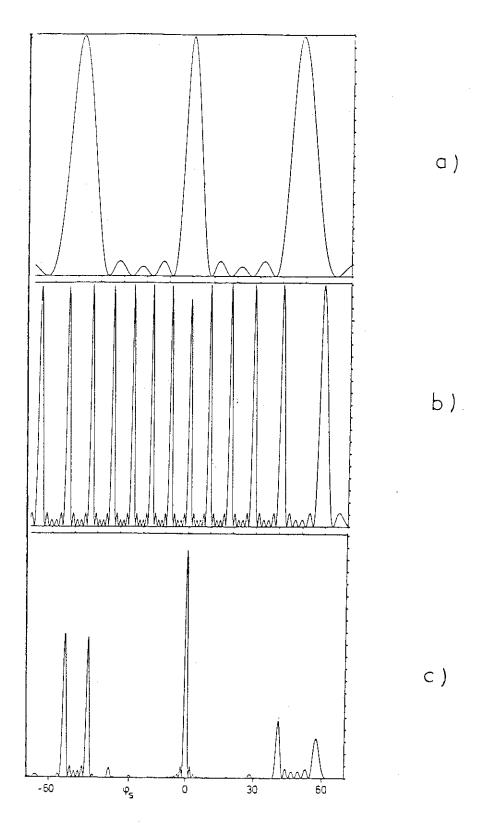


Fig.III.15) Fonction de diffraction obtenue sur une surface à marches en fonction de l'angle de diffraction  $\varphi$ .

- a) Fonction de diffraction due à une terrasse.
- b) Fonction de diffraction due au réseau de marches.
- c) Produit des deux fonctions b et c.

Lorsqu'on observe un singulet S est entier, et lorsqu'on observe un doublet S est demi entier.

- La largeur des terrasses est donnée par l'écart angulaire des doublets qui représente le vecteur réciproque  $\overrightarrow{s*}$ .

# 5 - MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION (M.E.T)(18)

### A) Principe de base

la microscopie électronique est née du souci d'améliorer la résolution du microscope optique. En effet, la résolution d'un microscope est donnée par :

$$d = \frac{0.61 \,\lambda}{n \,\sin \alpha} \tag{39}$$

avec:

λ: Longueur d'onde du faisceau.

α: Ouverture de l'objectif.

n : Indice de réfraction du milieu entre l'objet et l'objectif.

Pour diminuer la résolution, il faut agir sur  $\lambda$ , n et  $\alpha$ . En lumière visible la limite de résolution atteinte est d'environ  $0.2~\mu m$ , en utilisant des objectifs à grande ouverture, avec un liquide d'indice élevé entre l'objet et l'objectif. Cette résolution n'est diminuée que de moitié en rayonnement U.V. (longueur d'onde plus faible) avec une optique en verre de silice. Les RX possèdent une très faible longueur d'onde, mais on ne sait pas construire les lentilles correspondantes. D'où l'utilisation des électrons qui peuvent facilement être focalisés par des lentilles magnétiques, et dont la longueur d'onde  $\lambda$  est

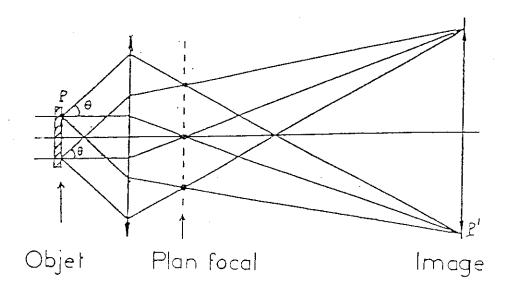


Fig.III.16) Principe de formation du diagramme de diffraction et de l'image en microscopie éléctronique à transmission.

très faible. En effet, nous avons vu dans le paragraphe précédent que  $\lambda$  est relié à l'énergie cinétique de l'électron par la relation :

$$\lambda(\text{Å}) = \sqrt{\frac{150,3}{\text{E(eV)}}}$$

pour 
$$E = 100 \text{ KV}$$

$$\lambda \sim 0.038 \text{ Å}.$$

Il est à noter que pour ces tensions d'accélération élevée, la vitesse de l'électron n'est plus à négliger devant la célérité de la lumière, il faut donc introduire des corrections relativistes sur la masse de l'électron.

Donc pour E = 100 KV et avec les mêmes conditions expérimentales que précédemment (conditions sur  $\alpha$  et n) la résolution est divisée par  $10^5$  par rapport à un rayonnement visible de 4000 Å. En pratique, les aberrations de l'optique électronique (aberration sphérique, astigmatisme) limitent la résolution, celle-ci n'est alors que de l'ordre de l'Å.

#### B) Diffraction et formation de l'image en M.E.T.

Le microscope électronique forme le spectre de diffraction d'un objet dans le plan focal de l'objectif, et utilise ces mêmes rayons diffractés pour former l'image dans le plan image de l'objectif. (fig. 16).

### B-1) Diffraction électronique - particularités -

En M.E.T. la diffraction présente certaines particularités, et ceci à cause de la longueur d'onde utilisée, et des dimensions des échantillons analysés, en effet :

- Les longueurs d'ondes  $\lambda$  étant très faibles, les angles de diffraction le sont aussi. Pour le Si par exemple (CFC, a = 5,43 Å):

à 
$$Ep = 200 \text{ KV}$$
  $\lambda = 0.025 \text{ Å}$ 

La condition de diffraction :  $2 d_{hkl} Sin \theta = \lambda$  (diffraction de 1er ordre), où :

d: Distance interplanaire

 $\theta$ : Angle entre le faisceau incident et les plans hkl.

donne pour hkl = 100 un angle 2  $\theta \approx 4.6.10^{-3}$  rd.

- La courbure de la sphère d'Ewald est très faible :

pour le même exemple du Si:

$$\frac{1}{\lambda}$$
 = 40 Å<sup>-1</sup> comparé au pas du réseau réciproque a\* =  $(\frac{1}{5.43})$  Å<sup>-1</sup>

- Il y a relâchement systématique des conditions de diffraction :

Les électrons doivent traverser l'échantillon, celui-ci doit donc être très mince pour minimiser le plus possible les diffusions inélastiques. Ceci amène un allongement des noeuds du réseau réciproque dans la direction parallèle au faisceau incident, plusieurs noeuds peuvent alors couper simultanément la sphère d'Ewald.

Il en résulte de ces trois particularités que :

- a Le faisceau d'électrons incident diffracte sur toutes les familles de plans qui lui sont parallèles, et sur elles seules. Les autres familles forment des angles trop grands pour pouvoir diffracter.
- b La figure de diffraction est une section plane du réseau réciproque observée perpendiculairement à l'axe du microscope.

Sur la figure (17) est représentée la construction d'Ewald dans le cas d'un cristal cubique face centrée.

### .- Observation du diagramme de diffraction

La section du réseau réciproque schématisée par la construction d'Ewald s'observe dans le plan focal de l'objectif (fig. 18).

on a:

$$\begin{vmatrix} \overrightarrow{x_{d}} & | \overrightarrow{q} & | \overrightarrow{q} \\ \frac{1}{\lambda} & | \overrightarrow{x_{d}} & | \Rightarrow | \overrightarrow{x_{d}} & | \Rightarrow | \overrightarrow{q} & | \end{vmatrix}$$

$$|\overrightarrow{q}| = \frac{1}{d_{hkl}}$$
(40)

avec:

x<sub>d</sub> : Distance mesurée entre deux taches.

f : Distance focale de l'objectif.

q : Vecteur du réseau réciproque.

En pratique, et dans le cas qui nous intéresse, on a utilisé la diffraction électronique pour déterminer les relations d'épitaxie du système  $FeSi_2$ - $\beta/Si$ , la structure du silicium étant connue, on déduit les distances interplanaires du  $FeSi_2$ - $\beta$  par simple régle de trois :

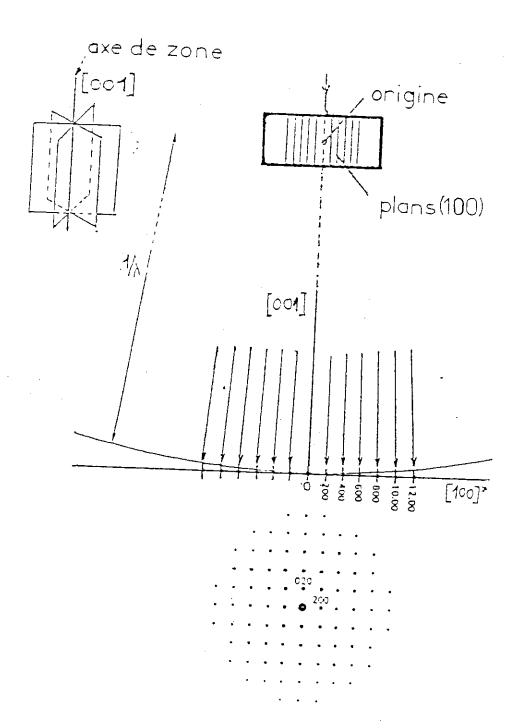


Fig.III.17) Construction d'Ewald en microscopie éléctronique à transmission, dans le cas d'un cristal cubique centré.

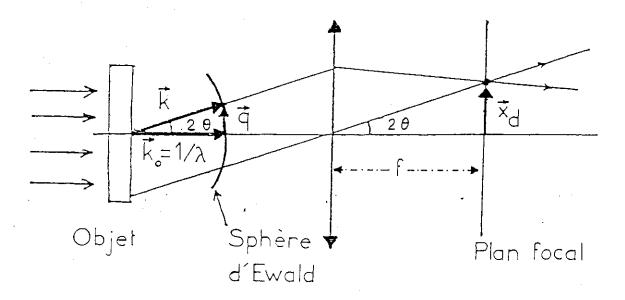


Fig.III.18) Observation du diagramme de diffraction.

$$d_{hkl} = \frac{\lambda f}{|\vec{x}_d|} \qquad pour Si$$

$$d'_{h'k'l'} = \frac{\lambda f}{|\vec{x}'_d|}$$
 pour FeSi<sub>2</sub>- $\beta$ 

d'où:

$$d'_{h'k'l'} = d_{hkl} \frac{\left| \overrightarrow{\mathbf{x}_d} \right|}{\left| \overrightarrow{\mathbf{x}'_d} \right|}$$
(41)

connaissant d'h'k'l' il est facile de remonter aux plans h'k'l' correspondants.

#### B-2) Formation de l'image

#### B-2-1) Microscopie conventionnelle

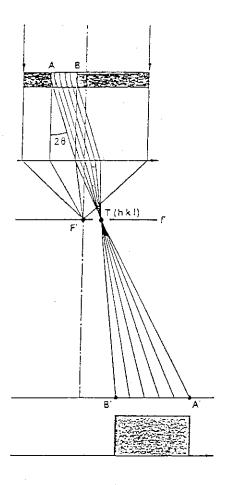
Rappelons qu'en M.E.T, l'image est formée à partir de faisceaux diffractés ou transmis par le cristal. Celle ci est observable quand le contraste est maximum. Pour cela le cristal est orienté de tel manière que seule une famille de plan hkl soit en condition de Bragg. Dans le diagramme de diffraction on n'aura que le faisceau transmis et le faisceau diffracté. A l'aide d'un diaphragme de l'objectif, on peut former une image avec l'un ou l'autre des deux faisceaux :

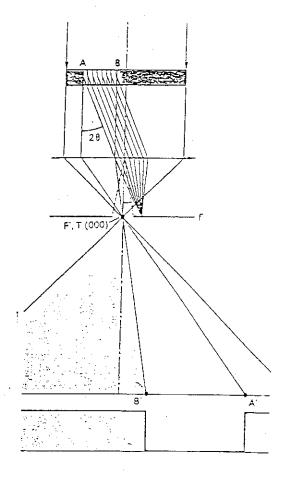
#### - Image en champ clair:

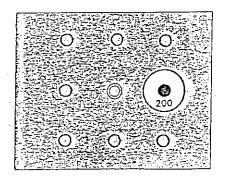
Le diaphragme est centré sur le faisceau transmis, seuls les rayons transmis sans diffraction contribuent à la formation de l'image, le cristal apparaît alors sombre sur fond clair (fig. 19-a).

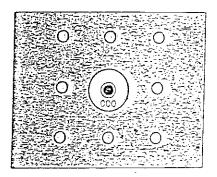
#### - Image en champ sombre:

Le diaphragme est centré sur le faisceau diffracté, seuls les rayons correspondants à la réflexion sélective hkl contribuent à la formation de l'image, le cristal apparait clair sur









\_a\_

→ b -

Fig.III.19) Microscopie conventionnelle.

- a) Image en champ clair.
- b) Image en champ sombre.

fond sombre (fig 19-b).

# B-2-2) Contraste dû aux défauts cristallins : Effet de moirés

On observe des franges de moirés lorsque deux cristaux ont une orientation mutuelle telle que le diagramme de diffraction de l'ensemble présente deux taches intenses suffisamment voisines. Les deux faisceaux correspondants peuvent alors entrer ensemble dans le diaphragme objectif, et interférer pour former dans le plan image de l'objectif un système de franges perpendiculaires au segment joignant les deux taches.

On a deux types de moirés :

- moirés de rotation : formés par deux cristaux de même espèce superposés et désorientés d'un angle  $\alpha$ .
- moirés parallèles : formés par deux cristaux à réseaux parallèles, de paramètres de maille légèrement différents. Ce type de moirés s'observe dans le cas d'épitaxie, (ce qui est le cas dans notre travail). La distance d'interfrange est donnée par (fig. 20) :

$$d_{f} = \frac{d_{1} d_{2}}{d_{2} - d_{1}} = \frac{1}{\rho^{*}}$$
(42)

οù

df: Distance interfrange.

d<sub>1</sub>,d<sub>2</sub>: Distance intereticulaire des plans de réseaux parallèles des cristaux 1 et 2 respectivement.

ρ\*: Distance entre les deux taches voisines dans le réseau réciproque.

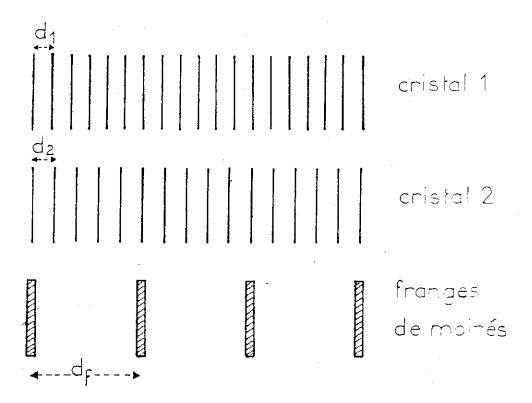


Fig.III.20) Principe d'observation des franges de moirés.

# 6 - MESURES ELECTRIQUES

Nous allons simplement donner un bref aperçu du principe des mesures électriques faites sur nos échantillons, et des renseignements qu'on peut tirer de ces mesures.

#### A) Mesure de résistivité

Les mesures de résistivité p passent presque toujours par l'intermédiaire de la loi d'Ohm, on mesure un courant traversant l'échantillon ainsi qu'une différence de potentiel, on en déduit la résistance, d'où la résistivité. La méthode la plus souvent utilisée pour cette mesure est la méthode des quatre pointes de Valdes, pour plus de détails voir les références (19,20).

Les mesures se font sur un intervalle de température allant de très basses températures jusqu'à la température ambiante. L'évolution de  $\rho(T)$  renseigne sur la nature du matériau. Si le matériau est un métal, la résistivité augmente en fonction de la température (21).

Si le matériau est semi-conducteur, la courbe  $\rho(T)$  a l'allure représentée dans la figure 21. Elle présente trois régimes :

- Régime extrinsèque: A très basse température, l'énergie KT n'est suffisante que pour ioniser les atomes donneurs ou accepteurs (suivant la nature du semiconducteur), les porteurs de charge sont donc d'origine extrinsèque. Le nombre de porteurs extrinsèques augmente avec la température, la résistivité décroit.
- <u>Régime de saturation</u>: Quand la température augmente, tous les donneurs ou accepteurs sont ionisés et si l'énergie KT n'est pas encore suffisante pour activer les porteurs intrinsèques, le nombre de porteur de charge reste constant de même que la résistivité.

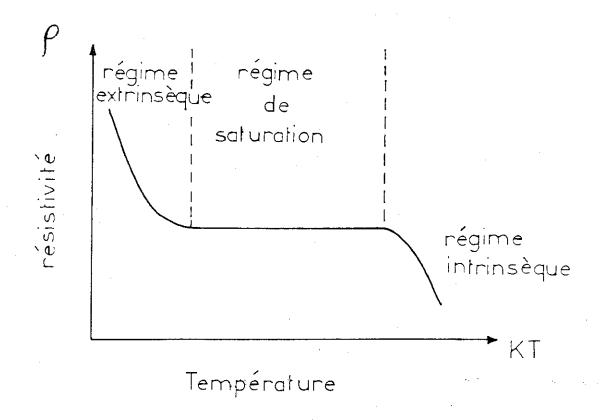


Fig.III.21) Allure de la résistivité en fonction de la température dans le cas d'un semiconducteur.

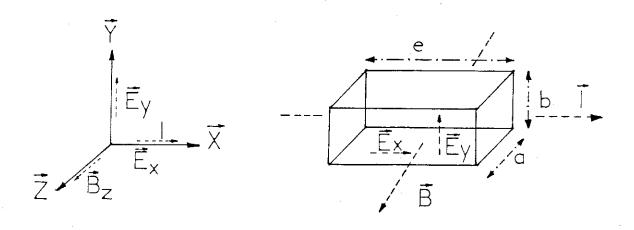


Fig.III.22) Principe de l'effet Hall.

- <u>Régime intrinsèque</u>: A très haute température, l'énergie KT est suffisante pour activer les porteurs intrinsèques, leur nombre croit avec la température et la résistivité décroit.

En pratique, et dans le cas qui nous intéresse nous avons utilisé ces mesures de résistivité pour connaître la nature du FeSi<sub>2</sub>-β en épitaxie sur le silicium. Pour cela nous avons du utiliser des substrats de silicium très résistifs, et lors de la mesure ceux-ci ont été maintenus en régime de gel (pas de porteurs), pour éviter les courants de fuite.

#### B) Mesure d'effet Hall

#### Principe:

Soit un cristal semiconducteur de forme parallélépipèdique rectangle, (fig. 22). Le cristal est traversé par un courant d'intensité  $\vec{I}(Ix,0,0)$  provoquant un champ interne  $\vec{E}(Ex,0,0)$ ; et il est plongé dans un champ d'induction magnétique  $\vec{B}(0,0,B_2)$ . Il apparait alors un champ électrique transversal  $\vec{E}_y$ , et donc une différence de potentiel appelée tension Hall  $V_H$  dont le signe dépend du type des porteurs de charge.  $V_H$  est donnée par la relation ci-dessous :

$$V_{H} = R_{H} \frac{1}{a} B \tag{45}$$

où R<sub>H</sub> est le coefficient de Hall, défini par :

$$R_{\rm H} = \frac{1}{q} \frac{\mu_{\rm p} p - \mu_{\rm n} n}{(\mu_{\rm p} p + \mu_{\rm n} n)^2} \tag{46}$$

Ceci dans le cas général où les deux types de porteurs sont présents,  $\mu_p$  et  $\mu_n$  sont les mobilités respectives des trous et des électrons. Si un type de porteurs est très grand devant un autre,  $R_H$  devient :

$$R_{\rm H} = \frac{1}{qp} \tag{47} \quad \text{pour p > n}$$

$$R_{\rm H} = \frac{-1}{qn} \tag{48} \quad \text{pour } n > p$$

Le signe de  $R_H$  (donc de  $V_H$ ) nous renseigne sur le type des porteurs de charge majoritaires dans le semiconducteur. Et, sa valeur nous permet d'accéder à la concentration en porteurs.



#### REFERENCES

- 1 W.E. Spicer, Phys. Rev. 112, (1958), 114.
- 2 C.R. Brundel, Surf. Sci. 48, (1975), 99.
- 3 D.R. Penn, J.Elect. Spect. 9, (1976), 29.
- 4 P. Thiry. Thèse d'état. Université Pierre et Marie Curie Paris (1981).
- 5 W.F. Egelhoff, Jr, Surf. Sci. rep. 6, (1987), 253.
- 6 J.P. Deville et B. Carrière, Le vide, les couches minces, suppl. 215, (1983).
- C.S. Fadley dans "Electron Spectroscopy, Theory, Techniques and Applications"
   volume 2, Edité par C.R. Brundel, A.D. Backer (1978) Academic Press.
- 8 G. Hollinger, Thèse d'état, Lyon (1979).
- 9 P. Pertosa, J. Micros. Spectrosc. Electron. Vol. 9, (1984), 389.
- 10 S. Doniach and M. Sunjic. J.Phys. C3 (1970) 285.
- 11 R. Weismann, K. Müler, Surf. Sci. Rep. 105, (1981), 251.
- 12 E. Antonides, E.C. Janse and G.A. Sawatzky, Phys. Rev. B 15, (4), (1977), 1669.
- 13 J. Werckmannn, A. Mossu and J.P. Deville, Analysis 9, (1981), 313.
- 14 M. Azizan, Thèse d'état Grenoble (1987).
- 15 M. Prutton, Surface Physics (Edited by E.J. Burge, D.J.E. Ingram, J.A.D. Matthew (1975).

- 16 H. Wagner, dans Spinger Track in Modern Physics, Vol 85, Editor G. Höhler.
- 17 M. Henzler, Surf. Sci. 19, (1970).
- 18 J.P. Eberhart, "Methodes physiques d'études des minéraux et des matériaux solides", Edition DOIN (1976) Paris.
- 19 R. Legros "Les semiconducteurs" Edition EYROLLES, (1974) Paris.
- 20 S.M. Sze, Physics of semiconductor devices, Ed. John Wiley and Sons (1969)

  New York.
- 21 C. Kittel, "Physique de l'état solide" Dunod Université, 5ème édition, (1983)

  Paris.

 CHAPITRE IV

L'EXPERIENCE



#### 1 - Nécessité et obtention du vide

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les techniques de spectroscopies utilisées sont sensibles aux premières couches atomiques de surface. Il est donc indispensable que celle-ci soit exempte de toute contamination et cela pendant toute la durée de l'expérience. Pour cela, il faut travailler dans des vides très poussés -dans la gamme dite de l'ultra-vide-. Ces très basses pressions résiduelles ont été obtenues dans nos montages expérimentaux par deux types de pompages, soit ionique, soit à diffusion d'huile piégé à l'azote liquide, les deux associés à l'effet getter de puits à sublimation de titane. Après étuvage des bâtis à 180°C environ pendant quelques dizaines d'heures, nos vides résiduels se situaient de façon habituelle vers 1 à 2.10-10 Torr.

#### 2 - Description des montages de mesures

Durant notre travail, nous avons utilisé deux montages différents :

- Le premier montage, dit UPS, permet de disposer de trois techniques, la diffraction des électrons lents, la spectroscopie Auger et la photoémission UV résolue angulairement.
- Le second montage est un ESCA-VSW. Il s'agit d'un équipement multi-technique de surface. En ce qui nous concerne nous n'avons utilisé que la technique XPS sur ce bâti.

#### A) Montage UPS

Une vue générale de ce montage est représentée sur la figure 1. Il comprend :

- Un sas d'introduction rapide permettant de faire passer les échantillons de la pression atmosphérique à une pression de l'ordre de 10-10 Torr en quelques minutes.

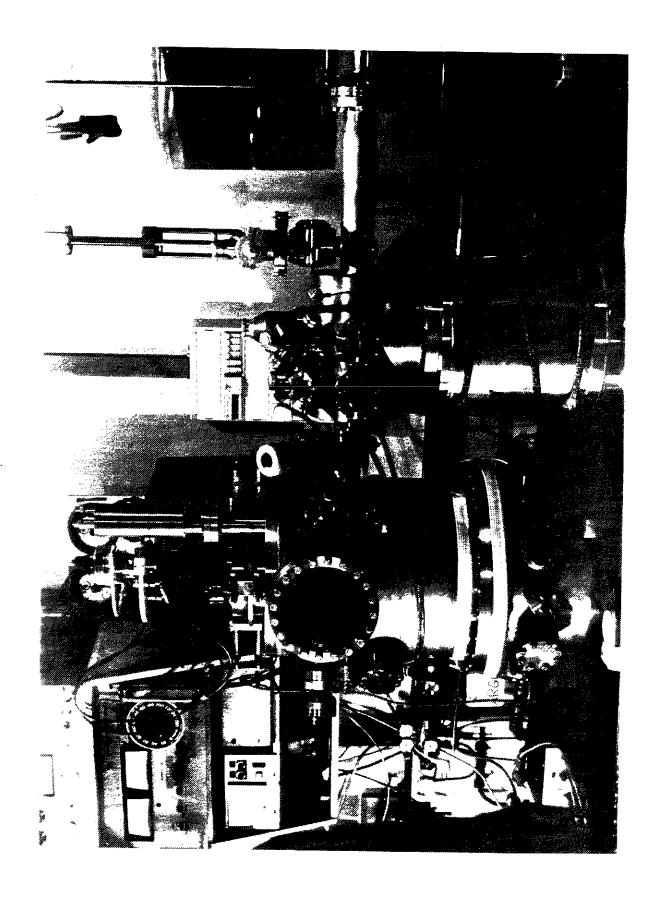


Fig.IV.1) Vue d'ensemble de l'appareillage UPS .

- Une chambre de préparation intermédiaire entre le sas et la partie analyse.
- Une chambre d'analyse.

L'ensemble est constitué d'enceintes en acier inoxydable. Elles ont été dessinées et assemblées au laboratoire par M. Brozy.

#### A-1) Chambre de préparation

Elle permet de faire toutes les opérations susceptibles de polluer le vide, tel le dégazage des échantillons et le bombardement ionique. Elle est munie :

- a D'une canne de transfert magnétique qui permet de recueillir l'échantillon (sur son porte échantillon) amené par le sas d'introduction, de le présenter devant les postes de nettoyage et de chauffage et de le transférer sur le manipulateur de la chambre d'analyse. L'embout de cette canne possède un parking à trois places. Nous avons ainsi la possibilité de préparer trois surfaces propres et de les maintenir en attente sous ultra-vide.
- b D'un canon à ions CI 10 Riber pour le nettoyage des surfaces.
- c D'un poste de chauffage par bombardement électronique pour les dégazages et les recuits éventuels d'échantillons.

# A-2) Chambre d'analyse

Elle est destinée à la caractérisation des échantillons, nous y avons également effectué l'élaboration de nos couches. On y trouve donc:

a) Le dispositif de diffraction des électrons lents :

C'est un modèle commercial (RIBER) à quatre grilles et à canon axial.

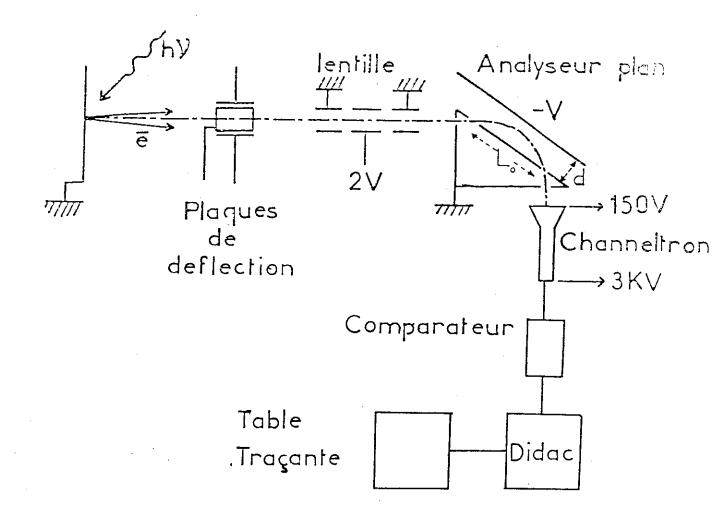


Fig.IV.2) Shéma de principe d'une expérience de photoémission.

# b) Le dispositif de spectroscopie Auger:

Il comporte un canon à électrons à incidence rasante. L'analyse des électrons réémis par l'échantillon, se fait au moyen des quatres grilles du système D.E.L utilisées en mode passe bas par un balayage de tension retardatrice.

### c) Le dispositif de photoémission (Fig. 2)

Ses deux constituants essentiels y sont la source de rayonnement UV et l'analyseur de photoélectrons.

# - Source de rayonnement UV:

C'est une lampe à décharge de gaz rare (Hélium, Néon, Argon). Une fuite réglable permet d'obtenir la pression désirée de gaz dans le capillaire de décharge. Un système de pompage différentiel, constitué par une pompe mécanique pour le pompage primaire et d'une pompe à diffusion d'huile pour le pompage secondaire, assure la transition entre le vide primaire de la lampe et l'ultravide du groupe. Pour notre travail, nous n'avons utilisé que la raie He I d'énergie hy = 21,2 eV qui est la plus intense des raies UV d'Hélium.

#### - L'analyseur de photoélectrons

C'est un analyseur plan réalisé au laboratoire. Il est constitué d'un condensateur plan, dont l'armature supérieure est portée à une tension de balayage Vd, et l'armature inférieure est à la masse. Les fentes d'entrée et de sortie de ce système dispersif se trouvent sur l'armature inférieure. Pour une tension Vd appliquée, ne peuvent sortir, par la fente de sortie, que les électrons dont l'énergie cinétique est comprise entre E et  $E + \Delta E$ , E et Vd étant reliés par un coefficient de proportionnalité  $\alpha$  tel que  $E = \alpha$  Vd.  $\alpha$  dépend de la géométrie de l'analyseur, il est égal à  $\frac{Lo}{d} = 2,61$ , où Lo et d sont définis dans la figure 2. La résolution énergétique obtenue avec ce type d'analyseur est de l'ordre de 0,1 eV. Sa résolution angulaire totale (avec optique d'entrée) est de  $\pm$  2°.

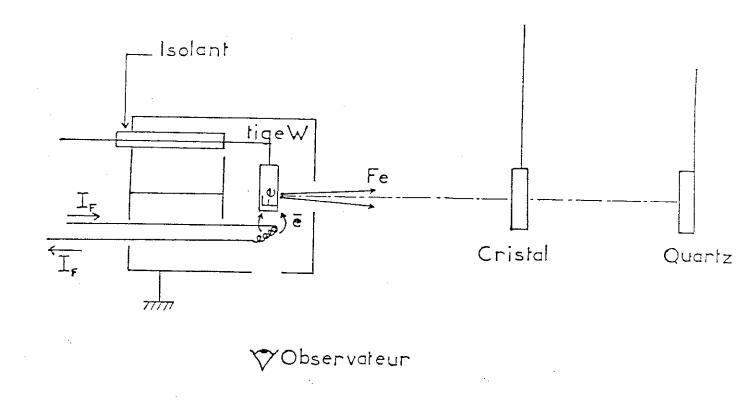


Fig.IV.3) Shéma de principe de la cellule d'évaporation de fer.

A la fente de sortie de l'analyseur, les électrons sont recueillis dans un multiplicateur d'électrons (channeltron) relié à une chaîne de mesure, elle-même reliée à un enregistreur X-Y.

#### d) La cellule d'évaporation

Pour notre étude, nous avons eu besoin d'un moyen d'évaporation nous permettant de faire des dépôts d'épaisseurs contrôlées, allant de la monocouche à quelques dizaines de monocouches, et cela en quelques dizaines de secondes à quelques dizaines de minutes. Il nous fallait donc travailler avec des vitesses d'évaporation reproductibles et assez faibles (1 - 4 Å/mn). Cela a été possible grâce à une cellule d'évaporation fabriquée au laboratoire, dont le principe est la sublimation directe, par bombardement électronique, du matériau à évaporer (fig.3). Un barreau de fer d'environ 2 mm de diamètre suspendu sur une tige en tungstène, est porté à une tension de 1 KV. Face à l'extrémité de ce barreau se trouve un filament de tungstène émetteur d'électrons, ceux-ci sont attirés par la tension de 1 KV positive sur l'extrémité de la charge de fer qu'ils chauffent. L'ensemble est placé dans un boîtier en tantale muni de deux orifices : l'un collimate le flux d'atomes de Fe, l'autre permet une mesure par pyrométrie optique de la température du barreau de Fe. Cette mesure est utile car le problème de ce type de cellule est d'éviter la fusion de la charge à évaporer. La vitesse d'évaporation du fer devient importante dès que sa température dépasse 1000°C, et ce pour une puissance utilisée de l'ordre 8 Watt. Avec ces faibles valeurs en température et en puissance, la pression dans la chambre d'analyse peut être maintenue inférieure à 5.10-10 Torr durant l'évaporation.

Une microbalance à quartz est placée en face de la cellule d'évaporation, elle permet d'estimer la vitesse de dépôt du fer au niveau du substrat. Pour les conditions de puissance et de température citées ci-dessus, la vitesse de dépôt obtenue est de l'ordre de 3 Å/mn.

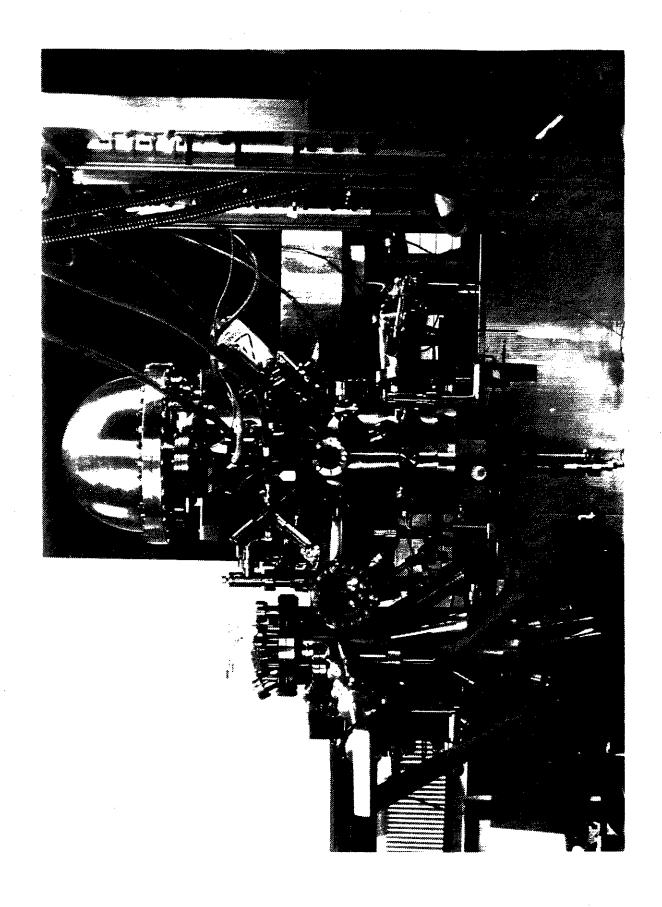


Fig.IV.4) Vue d'ensemble de l'apparelliage ESCA.

#### e) Le porte échantillon

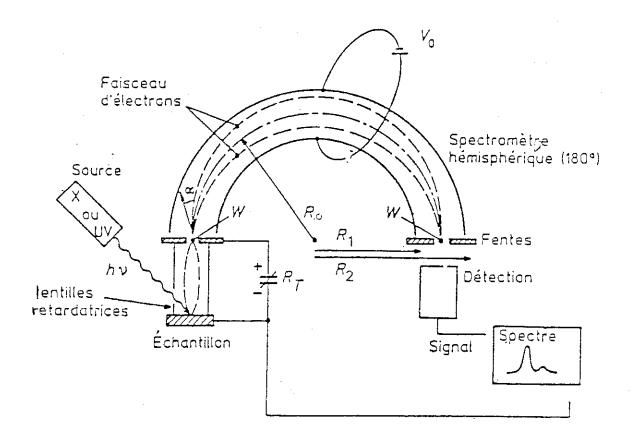
C'est une plaque de molybdène sur laquelle est clippé l'échantillon de silicium, au moyen de pincettes en tungstène. Sa forme permet de la saisir par le système de transfert et d'amener ainsi l'échantillon devant les divers systèmes de traitement ou d'analyse. Dans la chambre d'analyse, il est fixé sur un manipulateur X.Y.Z. et  $\theta$ . Sur ce dernier, sa face postérieure peut être bombardée par un filament émetteur d'électrons, on chauffe ainsi indirectement l'échantillon fixé sur la face antérieure. Les températures obtenues atteignent le point de fusion du Si, leur contrôle est effectué par un pyromètre optique soigneusement étalonné.

#### B) Montage ESCA

Il comprend aussi un sas d'introduction rapide, une chambre de préparation et une chambre d'analyse (vue générale sur la figure 4). Nous ne citerons que le dispositif XPS constitué essentiellement d'une source de rayonnement X, d'un analyseur de photoélectrons et d'un système de détection.

#### B-1) Source de rayonnement X

Les sources de photons X utilisées en XPS sont celles qui proviennent des raies d'émission d'une cible bombardée par des électrons de haute énergie. Ces raies d'émission sont caractéristiques du matériau constituant la cible ou anode. Dans le montage ESCA que nous avons utilisé, il existe deux sources principales ayant chacune une double anode : Al/Ag et Mg/Zr. En ce qui nous concerne nous avons utilisé seulement la raie  $K\alpha_{12}$  du magnésium. Elle provient des transitions  $2P_{1/2} \rightarrow 1$  s et  $2P_{3/2} \rightarrow 1$  s qui forment un doublet non résolu, la largeur totale de la raie X est alors de 0,7 eV, c'est l'un des facteurs qui limite la résolution dans les spectres expérimentaux. En plus des raies caractéristiques, il y a production d'un spectre continu dû au rayonnement de freinage (Bremsstrahlung) dépendant de l'énergie des électrons primaires. Ce rayonnement permet



rayon moyen de la trajectoire

R<sub>T</sub> potential retardateur

Vo potentiel appliqué entre les sphères de l'analyseur
 W largeur des fentes d'entrée et de sortie

Fig.IV.5) Fonctionnement d'un analyseur hémisphérique.

d'ioniser des niveaux de coeurs très profonds du matériau à analyser. La raie Auger Si KLL que nous avons obtenue en est un exemple.

#### B-2) L'analyseur de photoélectrons

C'est un analyseur hémisphérique jouant le rôle d'un filtre à bande étroite. Il est constitué de deux hémisphères concentriques, entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel  $V_0$  (Fig. 5). Dans le plan de base des hémisphères se trouvent deux fentes diamétralement opposées de largeur d, permettant l'entrée et la sortie des électrons. L'analyseur ne laisse passer que les électrons ayant une énergie comprise entre  $E_0$  -  $\Delta E$  et  $E_0$  +  $\Delta E$  .

E<sub>0</sub> et V<sub>0</sub> sont liés par la relation suivante :

$$V_0 = 2 E_0 \left[ \frac{R_0}{R_1} - \frac{R_0}{R_2} \right] \tag{1}$$

avec:

R<sub>0</sub>: rayon moyen de l'analyseur.

R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>: rayons des sphères intérieures et extérieures respectivement.

Une optique d'entrée permet de focaliser les électrons et de les retarder jusqu'à l'énergie d'analyse. Les électrons sortant de l'échantillon avec une énergie cinétique E, rentrent dans l'analyseur avec une énergie  $E_0$ , telle que :

$$E = E_0 + R_T + \phi_a \tag{2}$$

où:

R<sub>T</sub>: est le potentiel retardateur.

 $\phi_a$ : est le travail de sortie de l'analyseur.

La résolution de l'analyseur est donnée par :

$$\Delta E_a = E_0 \left[ \frac{d}{2R_0} + \frac{\alpha^2}{4} \right] \tag{3}$$

où:

d : est la largeur de la fente.

 $\alpha$  : est le demi angle d'entrée de l'analyseur.

Pour se fixer un ordre de grandeur, dans notre cas ou le rayon de l'analyseur est de  $R_0 = 150$  mm, pour une énergie de passage de 25 eV, et pour une fente de largeur d = 6 mm et  $\alpha = 4^{\circ}$ , la résolution  $\Delta E$  est de l'ordre de 0,5 eV. On voit qu'elle est nettement moins bonne que dans le cas de l'analyseur plan utilisé en UPS angulaire. La résolution totale d'un pic XPS, définie comme étant sa largeur à mi-hauteur, est donnée par :

$$\Delta E_m^2 = \Delta E_x^2 + \Delta E_n^2 + \Delta E_a^2 \tag{4}$$

où:

 $\Delta E_{x}$  : est la largeur à mi-hauteur de la raie X excitatrice (= 0,7 eV pour MgKa)

 $\Delta E_n$  : est la largeur naturelle du niveau électronique considéré

 $\Delta E_a$  : est la résolution de l'analyseur donnée par la relation 3.

Vu l'importance de  $\Delta E_x$  ( $\sim 0.7$  eV), la diminution de  $\Delta E_a$  n'améliore de façon significative la résolution totale que si  $\Delta E_a \ge \Delta E_x$ . Si  $\Delta E_a{}^2 << \Delta E_x{}^2$ , on ne gagne presque rien en améliorant la résolution de l'analyseur par contre on perd en signal. Il est donc intutile de diminuer  $\Delta E_a$  au-dessous de  $\sim 0.3$  eV.

#### Deux modes d'analyse existent :

# - L'analyse à énergie E<sub>0</sub> constante (Fixed Analyser Transmission = FAT)

Dans ce mode l'énergie de transmission T de l'analyseur est constante, les électrons sont retardés par l'optique d'entrée. La résolution  $\Delta E$  est alors constante sur tout le domaine des énergies cinétiques, mais la transmission diminue quand l'énergie cinétique des électrons augmente  $T \sim \frac{1}{\sqrt{E}}$ . C'est le mode le plus courant en XPS, il permet d'obtenir des spectres à résolution constante. Il est utilisé pour des énergies cinétiques allant de 150 eV à 3000 eV.

# - L'analyse à rapport de retardement constant (Fixed Retarding Ratio = FRR)

Le rapport de l'énergie cinétique E des électrons à l'énergie d'analyse  $E_0$  est constant. Pour balayer sur tout le spectre on fait varier la différence de potentiel  $V_0$ . Comme l'énergie d'analyse varie pendant la mesure, la résolution se dégrade quand l'énergie cinétique des électrons augmente. Aux basses énergies cinétiques (< 150 eV) (région d'émission des électrons secondaires, où il y a beaucoup de signal) le mode FRR est préféré au mode FAT car la transmission de l'analyseur diminue avec l'énergie (alors qu'elle augmente en mode FAT), ce qui permet d'éviter la surcharge et le risque de destruction du système de détection.

# B-3) La détection des électrons et l'acquisition des données

A la sortie de l'analyseur le courant d'électrons est très faible, il est donc amplifié au moyen d'une galette de micro canaux, équivalente à 16 channeltrons montés en parallèle, ce système de multidétection permet d'augmenter le signal sans dégradation de la résolution. Le courant d'électron est ensuite envoyé sur une chaîne de comptage pilotée par un microordinateur IBM-PC permettant l'acquisition des données et munis des programmes nécessaires au traitement des informations (lissage, soustraction de fond continu, calcul d'aire, déconvolution, etc...).

#### 3 - Procédures expérimentales

Cette partie décrira les procédures expérimentales utilisées durant notre travail, notamment pour :

- Préparer des surfaces propres exemptes de toute impureté, à la sensibilité de nos techniques près.
- Effectuer des dépôts séquentiels de fer suivis d'une caractérisation in-situ.
- Elaborer des échantillons de  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> convenables pour une caractérisation in-situ par nos techniques de surface, et pour une caractérisation ex-situ (microscopie électronique et mesures électriques).

#### A) Préparation de la surface

Les plaquettes de silicium que nous avons utilisées ont été découpées aux dimensions de 1 cm x 1 cm à partir de plaquettes commerciales de 3 pouces de diamètres et de 300 µm d'épaisseur. Nous avons travaillé sur trois orientations différentes : Si (100) simple, Si (100) vicinale et Si (111).

Après introduction dans le bâti ultra-vide, les substrats (et donc leurs porte échantillons) sont d'abord dégazés dans la chambre de préparation pendant un quart d'heure environ à une température de l'ordre de 500°C. Ensuite, ils subissent plusieurs cycles de bombardement ionique suivis de recuit. Les conditions habituelles de bombardement utilisées sont les suivantes :

- Une pression d'environ 8.10-5 Torr d'argon introduit par l'intermédiaire d'une vanne fuite réglable qui relie la source d'Argon à la chambre de préparation, le pompage ionique étant arrêté.
- Une tension d'accélération des ions de 600 Volts.

- Un courant échantillon de l'ordre de 10-6 A.
- Une durée moyenne ΔT de bombardement d'environ 2 h.

Après le bombardement ionique le substrat est ensuite recuit pour recristalliser la surface. Pour obtenir une belle structure  $(7 \times 7)$  pour Si (111) et  $(2 \times 1)$  pour Si (100) un recuit à  $800^{\circ}$ C pendant 10 mn environ est nécessaire.

Le nombre de cycles bombardement-recuit est plus ou moins important selon l'orientation de la surface : la surface Si (100) est plus difficile à nettoyer que la Si (111). D'une manière générale la durée totale du bombardement ionique, varie de 12 à 24 h. Chaque cycle bombardement-recuit est suivi d'une caractérisation DEL/AES ou XPS.

Pour la dernière série d'échantillons que nous avons préparés, nous avons opté pour une autre procédure de nettoyage, dont le principe consiste à oxyder la surface de silicium après l'avoir nettoyée à l'HF (Acide Fluorhydrique). Cet oxyde d'épaisseur de quelques dizaine d'Å, a pour rôle de préserver la surface de toute contamination avant l'entrée dans le groupe. Une fois introduit sous vide, le substrat est d'abord dégazé dans la chambre de préparation à  $500^{\circ}$ C, cette température est inférieure à la température d'évaporation de l'oxyde qui est d'environ  $700^{\circ}$ C. Le substrat est ensuite transféré dans la chambre d'analyse où régne un vide d'environ  $2.10^{-10}$  Torr, après un recuit à  $800^{\circ}$ C pendant 10 mn, la surface est propre et présente une belle surstructure ( $7 \times 7$ ) ou ( $2 \times 1$ ). Cette procédure est très efficace, elle permet d'obtenir des surfaces propres en un temps très bref. Elle nécessite aussi de travailler dans de bonnes conditions d'ultra-vide ( $P \sim 10^{-10}$  Torr), l'étape intermédiaire de dégazage est indispensable, car si l'échantillon est recuit à  $700^{\circ}$ C sans être dégazé, on observe une remontée de vide à  $\sim 10^{-8}$  Torr, due au dégazage du porte échantillon. Alors, l'oxyde s'étant évaporé les atomes d'impuretés viennent se déposer sur la surface et le bombardement ionique est inévitable.

# B) L'évaporation de fer

Avant l'évaporation, la cellule est dégazée pendant quelques heures car le fer est très réactif. On procède au dégazage du boîtier par bombardement électronique, celui-ci étant porté à haute tension de 1 KV, ensuite on dégaze la source de fer. Dans le montage UPS, la vitesse d'évaporation est mesurée grâce à une microbalance à quartz. Par contre dans le montage ESCA il n'existe pas de mesureur d'épaisseur, nous avons donc fait l'hypothèse suivante (cf Chapitre III - paragraphe 3) : le libre parcours moyen en XPS étant élevé, on estime que lors d'un dépôt de très faible épaisseur, inférieure à la monocouche, l'atténuation du signal du silicium substrat suit toujours la loi exponentielle  $I=I_0$  exp -  $\frac{d}{\lambda}$ , où d est l'épaisseur du dépôt et  $\lambda$  le libre parcours moyen des électrons observés. À étant connu, on a ainsi le moyen d'atteindre les épaisseurs déposées d. Pour des épaisseurs plus importantes, on suppose que la cellule est bien stable et reproductible dans ses caractéristiques d'évaporation (ce qui est exact généralement et peut être vérifié avec la microbalance) et l'épaisseur des dépôts est considérée proportionnelle au temps d'évaporation, les conditions d'évaporation étant bien sûr maintenues constantes. Avec cette cellule bien étalonnée, nous avons, pour la préparation de nos échantillons, procédé à des dépôts séquentiels de métal sur le substrat maintenu à température ambiante. Chaque dépôt a été suivi d'une caractérisation en D.E.L, A.E.S., UPS ou XPS, ces caractérisations nous ont permis de suivre l'évolution des propriétés structurales et électroniques de la surface.

Cette étude à température ambiante a été effectuée jusqu'à des épaisseurs cumulées de 40 Å environ. C'est sur des couches déposées de cette épaisseur que nous avons effectué l'étude de l'effet des recuits, destinés à accélérer l'interaction Fe-Si; ces recuits ont également été faits de façon séquentielle, à température croissante allant de l'ambiante à 700°C. A chaque étape des recuits, nous avons effectué sur les échantillons traités une caractérisation complète par les techniques précédemment citées. Ceci en vue de

déterminer la température de formation du  $\beta$ -FeSi2, et son intervalle de stabilité. Les détails seront donnés dans le chapitre consacré à ce sujet.

#### **CONCLUSION**

Nous avons mis en oeuvre un ensemble de sondes spectroscopiques qui nous ont permis de suivre de manière assez complète, et surtout assez "propre", vu les bonnes conditions d'ultra-vide, les systèmes que nous avons étudiés. Nous avons utilisé les deux montages, décrits ci-dessus, de la façon suivante :

- Pour faire une première approche de l'interface Fe/Si, et pour préparer des échantillons de  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, nous avons utilisé le montage UPS.
- Pour faire une étude plus fine de l'interface, et une caractérisation un peu plus complète de la structure électronique du  $\beta$ -FeSi2, nous avons utilisé le montage ESCA.



# CHAPITRE V

# RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION



Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux obtenus au cours de notre travail.

- Dans une première partie, nous décrirons les conditions d'élaboration de  $\beta$ -FeSi2 pur et en épitaxie sur le silicium. Nous verrons comment en jouant sur l'orientation du substrat de silicium, nous arrivons à contrôler dans une certaine mesure la cristallinité de la couche de siliciure formée. Nous avons caractérisé les films de  $\beta$ -FeSi2 élaborés sur les trois différents types de substrat Si (111), Si (100) et Si (100) vicinal, par les diverses techniques décrites dans les chapitres précédents. Celles-ci nous ont permis d'accéder à la structure cristalline de nos films à leur structure électronique et enfin à quelques propriétés électriques.
- Dans une seconde partie, nous présenterons les résultats obtenus sur l'étude de l'interface Fe/Si préparée à température ambiante. Nous présenterons en premier lieu l'étude préliminaire faite par D.E.L, A.E.S et U.P.S, sur les trois types de substrat. Nous terminerons par une étude plus fine de cette interface (étude par ESCA) effectuée sur la face Si (100) vicinale.

#### 1 - Elaboration et caractérisation du FeSi<sub>2</sub>-β

La technique suivie pour élaborer le FeSi2-β est celle dite S.P.E (Solide Phase Epitaxy), qui consiste à déposer du fer sur un substrat de silicium maintenu à température ambiante, et à recuire ensuite l'ensemble pour accélérer l'interdiffusion entre le fer et le silicium.

Des recuits séquentiels à des températures allant de 25°C à 700°C ont ainsi été faits sur des couches de fer d'environ 40 Å d'épaisseur, la durée de chaque recuit étant de 10 à 15 mn. Chaque étape de recuit a été suivie par nos techniques de spectroscopies de

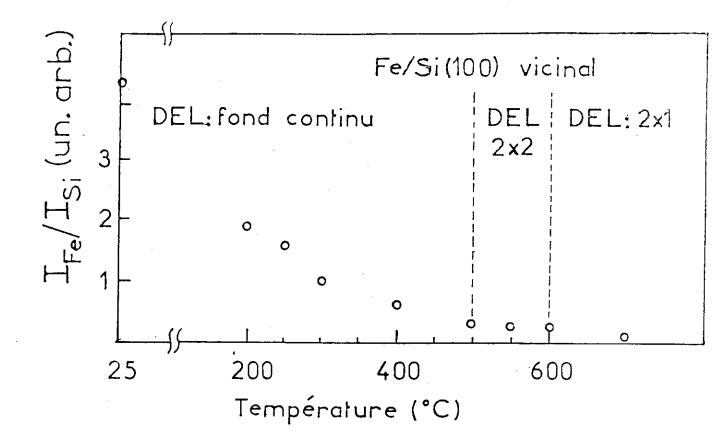


Fig.V.1) Evolution du rapport Auger IFe MVV / ISi LVV en fonction de la température pour un dépot initial de 40 Å de Fe sur Si(100) vicinal.

surface. Ceci en vue de détecter la formation de phases stables de siliciures de fer, en particulier la phase  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>.

### A) Conditions d'élaboration

# A-1) Résultats Auger

Les résultats Auger sont semblables sur les trois faces de silicium. Nous observons une décroissance graduelle du rapport d'intensité des pics Fe MVV (48 eV) sur Si LVV (92 eV) dès les premiers recuits (fig. 1) indiquant un enrichissement de la zone de surface en silicium. Aux environs de 500°C le rapport d'intensité Auger se stabilise, à la précision de nos mesures près, à une valeur ~ 0,2. Il s'y maintient jusqu'à environ 650°C, et décroit ensuite rapidement pour des températures supérieures. Ce plateau suggère un domaine de composition stable dans cet intervalle de température.

### A-2) Résultats XPS

Les mesures XPS ont été moins complètes que les mesures Auger, elles ont été faites seulement sur une couche de l'ordre de 70 Å de Fe déposée sur Si (100) vicinal. Nous y avons suivi l'évolution du rapport d'intensité (aire des pics) des niveaux de coeur Fe2p3/2 sur Si 2p en fonction de la température des recuits. Comme dans le cas des mesures Auger, nous n'avons détecté un domaine de composition stable qu'entre 500°C et 650°C. Au-delà de cette température, le rapport décroit rapidement. Nous avons estimé la composition de la couche réagie, dans le domaine de stabilité, à partir de l'intensité relative des niveaux de coeur Fe2p3/2 et Si2p, et ce en utilisant la relation (32) citée dans le chapitre III. Compte tenu de la différence en énergie de liaison des deux niveaux de coeur, nous avons dû prendre en considération les différents libres parcours moyens et la transmission T de l'analyseur. Le résultat obtenu correspond à la composition de FeSi<sub>2</sub>. Notons que ceci n'est qu'une estimation, car l'analyse quantitative par XPS ne permet de donner qu'une valeur très approximative de la composition. (cf chap. III - 3)

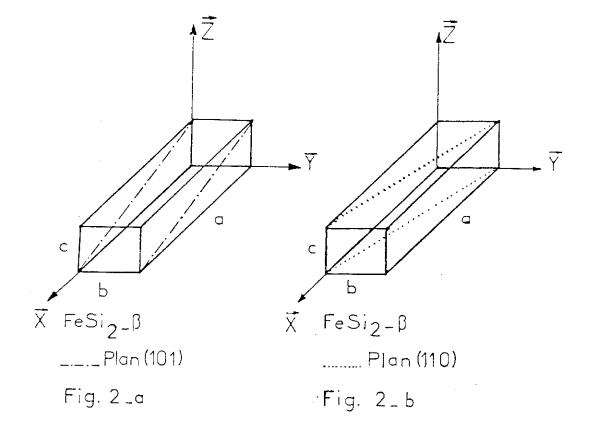


Fig.V.2) Structure FeSi2- $\beta$  montrant les deux plans possibles d'accolement sur le Si(111).

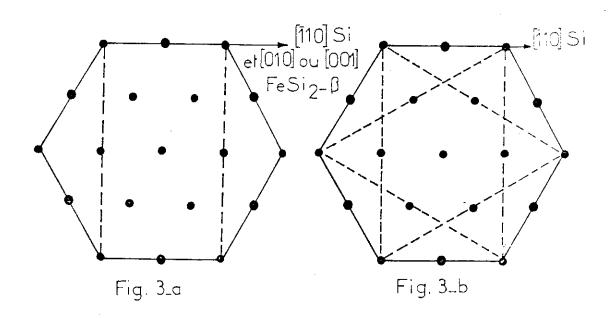


Fig.V.3) Possibilité d'accolement des plans (101) ou (110) FeSi $_2$ - $\beta$  (---).

- a) Une orientation azimutale.
- b)Trois orientations azimutales.

### B) Etude structurale

# B-1) Etude par D.E.L.

Sur les trois faces de silicium, la diffraction d'électrons lents, montre un fond continu jusqu'à des recuits de 500°C. A partir de cette température, il apparait des différences suivant les orientations du substrat :

- Sur le Si (111), nous voyons un diagramme complexe de type (2 x 2).
- Sur le Si (100) simple, le fond continu se maintient.
- . Sur le Si (100) vicinal se dessine une (2 x 2) simple.

Ces observations sont stables jusqu'à 650°C, au-delà de cette température, les taches fractionnaires des surstructures des substrats (7 x 7) pour Si (111) et (2 x 1) pour Si (100) réapparaissent. Ceci suggère l'existence d'aires de silicium complètement nues. Il est donc probable qu'à partir de 650°C le film de siliciure se rompt, ce qui est cohérent avec la décroissance rapide des rapports d'intensité Auger et XPS I<sub>Fe</sub>/I<sub>Si</sub> reportée cidessus.

# B-1-1) $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si (111)

Pour déterminer, avec la loi empirique de correspondance des mailles, les orientations probables sur le Si (111), nous avons examiné la structure  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> <sup>(1)</sup>. Elle nous révèle que deux plans simples du disiliciure montrent une bonne correspondance : le (101) et le (110) (fig. 2-a et 2-b respectivement). Ils ont des mailles rectangulaires très voisines : 12,59 x 7,79 Å<sup>2</sup> et 12,57 x 7,83 Å<sup>2</sup>. Suivant la direction [ $\overline{1}$ 10] Si, les désaccords paramétriques sont de 1,45 % et de 2 % respectivement, suivant [ $\overline{1}$   $\overline{1}$  2]Si ils sont de - 5,30 % et - 5,49 % respectivement.

La figure 3-a montre les types d'accolement épitaxique auxquels on peut s'attendre. De plus, comme attendu dans ces cas où une maille rectangulaire est en relation avec la symétrie sénaire du substrat, chacun des plans (101) et (110) de  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> peut

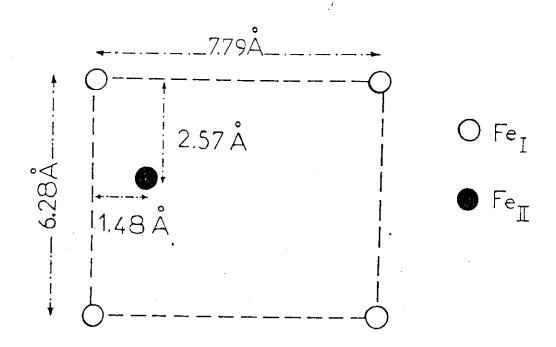


Fig.V.4) Maille élémentaire du plan (202) ou (220) FeSi $_2$ - $\beta$ 

posséder les trois orientations azimuthales équivalentes et équiprobables schématisées sur la figure 3-b.

Pour calculer la figure de diffraction, donc le réseau réciproque en surface des plans de FeSi<sub>2</sub>-β considérés, il est important de connaître la disposition des atomes dans ces plans pour le choix de la maille élémentaire.

La structure  $FeSi_2$ - $\beta$  (fig 8-a chap. II) et sa projection suivant les plans (010) ou (001) (fig.8-b et 8-c.chap. II), nous permet de voir que la maille élémentaire à prendre appartient aux plans (202) ou (220). Ses paramètres sont les suivants :

- Pour le plan (202) : 
$$a' = \frac{12.59}{2} = 6.29 \text{ Å}$$

$$b' = 7,79 \text{ Å}$$

- Pour le plan (220) : 
$$a' = \frac{12.57}{2} = 6,28 \text{ Å}$$

$$b' = 7.83 \text{ Å}$$

Tel que nous l'avons vu dans le chapitre II, il existe deux sites différents pour les atomes de fer et de silicium dans la maille  $FeSi_2$ - $\beta$  (FeI, FeII et SiI, SiII). La maille en surface appartenant au plan (202) ou (220), définie plus haut contient un atome de FeI (ou SiI) et un atome de FeII (ou SiII) - figure 4 -.

Le résultat du calcul du réseau réciproque obtenu compte tenu de ces considérations, et des trois orientations azimuthales possibles, est donné sur la figure 5-a. Il faut cependant noter que ce calcul n'est qu'approximatif vu que l'on n'a pas tenu compte des valeurs du facteur de structure pour les différents noeuds (hk).

Sur la figure 5-b est représenté le diagramme D.E.L obtenu à Ep = 50 eV sur une couche de  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> d'environ 130 Å d'épaisseur (cette couche est formée par recuit de  $\sim 40 \text{ Å}$  de Fe massif). L'accord avec la structure calculée est parfait.

Ce résultat nous montre que le diagramme obtenu est cohérent avec l'hypothèse que le  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> est formé et est en épitaxie sur le Si (111) avec l'un de ses plans (101) ou

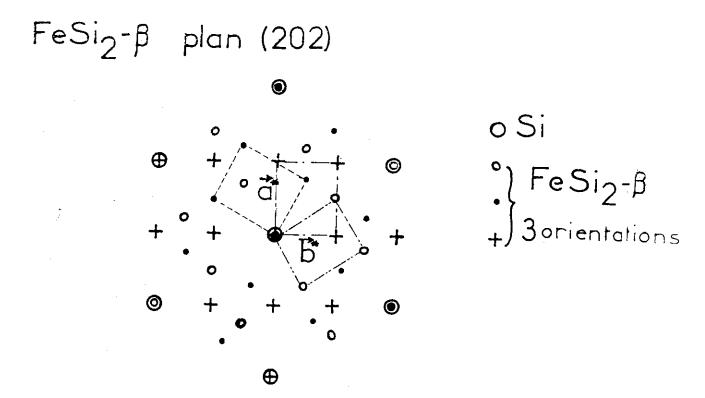


Fig.V.5.a) Calcul du réseau réciproque du plan (202) ou (220) FeSi $_2$ - $\beta$  en tenant compte des trois orientations azimutales possibles sur la maille Si(111).

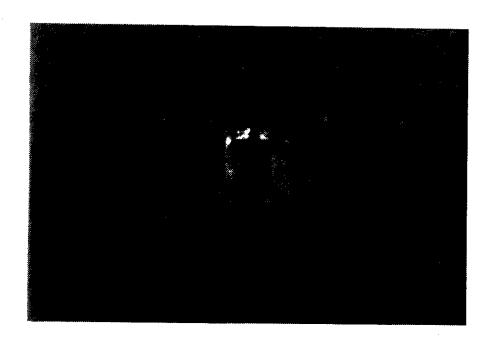


Fig.V.5.b) Diagramme de diffraction obtenu à Ep = 50 eV sur une couche d'environ 130  $\mathring{A}$  de  $FeSi_2$ - $\beta$ .

(110) ou les deux ensembles, et que le facteur de structure n'a pas introduit des extinctions de taches. La D.E.L ne nous permet pas de trancher si les deux plans coexistent ou non. Une étude plus détaillée sur la cristallinité de la couche sera faite par M.E.T.

# B-1-2) $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> / Si (100) vicinal (2,3)

Dans ce cas la structure cristalline de FeSi<sub>2</sub>- $\beta$  montre que le plan de base (100) du disiliciure possède une bonne concordance de maille avec le plan (100) du Si. Ce plan a une maille presque carrée (7,79 x 7,83 Å<sup>2</sup>). Suivant la direction [010]  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> le désaccord paramétrique avec le Si est de 1,5 % et suivant [001]  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> il est de 2 %. Les possibilités d'accolement auxquelles on peut s'attendre sont représentées sur la figure 6.

Nous avons fait le calcul de la figure de diffraction de la même manière que dans le cas précédent :

Dans le plan (100) de  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, la maille élémentaire contenant les atomes Fe<sub>II</sub> (fig. 7-a) et celle contenant les atomes Si<sub>I</sub> et Si<sub>II</sub> (fig. 7-b) ont les mêmes paramètres que la maille en volume, c'est-à-dire (7,79 x 7,83 Å<sup>2</sup>). Alors que la maille contenant les atomes de Fe<sub>I</sub> est plus petite avec les paramètres suivants : a' = b' = 5,52 Å. La diffraction d'électrons lents faisant intervenir les deux ou trois premiers plans atomiques on doit donc tenir compte de la maille en volume.

Compte tenu de ces considérations et des possibilités d'accolement citées, le résultat du calcul du réseau réciproque est représenté sur la figure 8-a. Notons que nous n'avons pas pris en compte là aussi la valeur des facteurs de structures des différents atomes de la maille.

Le diagramme D.E.L que nous avons obtenu est représenté sur la figure 8-b. Ce diagramme est en accord avec la figure calculée, ce qui est donc cohérent avec l'hypothèse que le FeSi-β est en épitaxie sur le Si (100) vicinal.

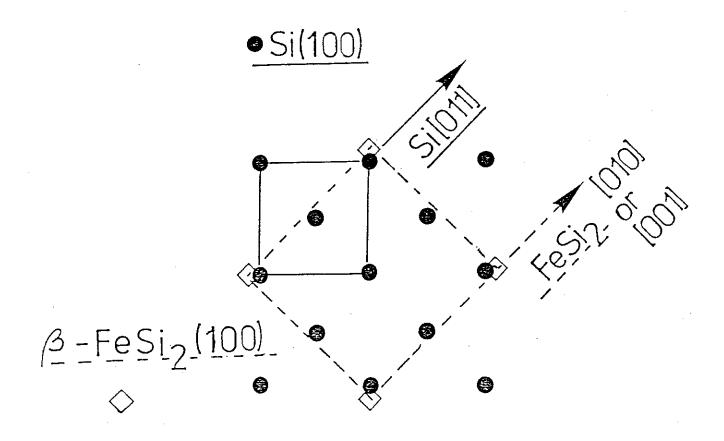
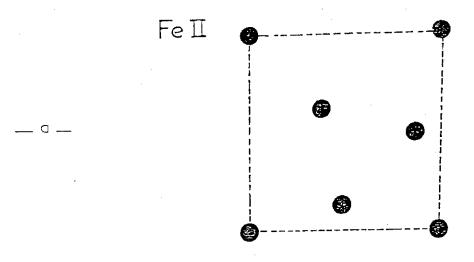
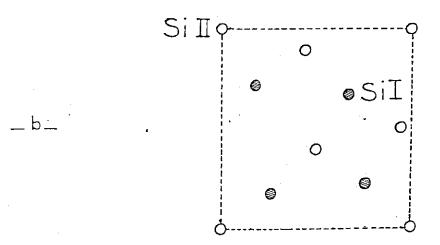


Fig.V.6) Possibilité d'accolement du plan (100) FeSi $_2$ - $\beta$  sur Si(100).





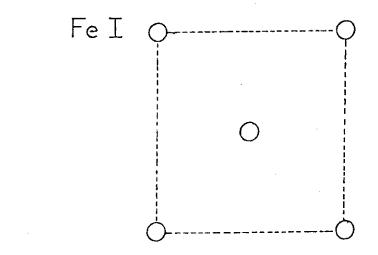


Fig.V.7) Plan (100) de FeSi2- $\beta$ .

- a) Plan des atomes de FeII.
- b) Plan des atomes de SiI et Si∏.
- c) Plan des atomes de FeI.

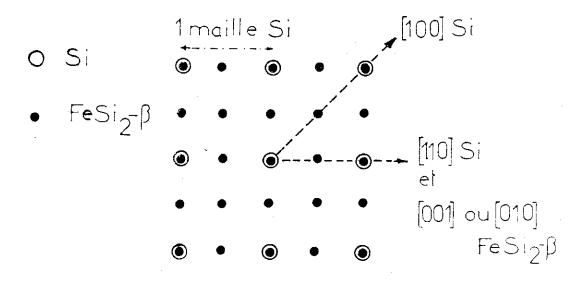


Fig.V.8.a) Calcul du réseau réciproque du plan (100) FeSi<sub>2</sub>-β.

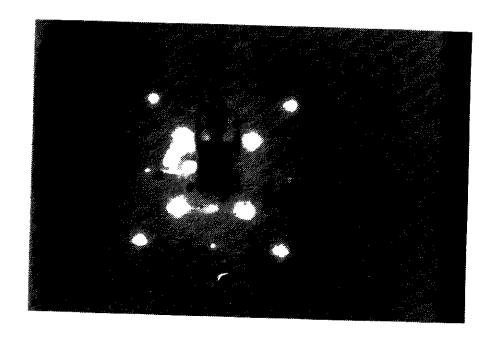


Fig.V.8.b) Diagramme de diffraction obtenu à Ep =65 eV sur une couche de FeSi2- $\beta$ .

Nous remarquons dans ce dernier diagramme que les taches sont plus larges que celles observées dans le cas du FeSi- $\beta$  / Si (111). Ceci laisse penser que les dimensions des zones ordonnées sont plus faibles sur le Si (100) vicinal que sur le Si (111).

Ce résultat D.E.L est important dans la mesure où il nous montre l'influence des marches sur l'épitaxie de FeSi<sub>2</sub>- $\beta$  sur Si (100). En effet, aucun diagramme n'a été observé sur le Si (100) simple. Nos techniques de caractérisation ne nous permettent cependant pas de conclure sur le rôle exact des marches dans l'orientation. Notons que l'importance des marches a déjà été signalée par G. Akinci et al <sup>(4)</sup> sur l'orientation de NiSi<sub>2</sub>/Si (111).

# B-2) Etude par M.E.T.

L'étude a concerné les trois types d'échantillons :  $FeSi_2-\beta$  / Si (111),  $FeSi_2-\beta$  / Si (100) vicinal et  $FeSi_2-\beta$  / Si (100) simple, cela pour confirmer et compléter les résultats obtenus en diffraction d'électrons lents. Les observations ont été faites en face arrière, c'est-à-dire avec le faisceau d'électron perpendiculaire au plan d'accolement du  $FeSi_2-\beta$  / Si (fig. 9-a) et en tranche : avec le faisceau parallèle au plan d'accolement (fig. 9-b), ce qui nous permet de voir l'interface entre le disiliciure et le substrat.

B-2-1) 
$$\beta$$
-FeSi<sub>2</sub> / Si (111) (5)

Les résultats D.E.L reportés ci-dessus nous ont suggéré que les plans d'accolement de FeSi<sub>2</sub>-β étaient de la famille (101) ou (110). En admettant que c'est bien le cas, on s'attend donc à observer ce qui suit en M.E.T:

#### - Observation face arrière :

Le faisceau étant perpendiculaire au plan (111) du silicium, donc aussi au plan (101) ou (110) de  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, les plans de  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> qui diffractent sont alors ceux qui sont parallèles au faisceau d'électrons, donc perpendiculaires au plan (101) ou (110) (cf chap.III-5). Attendu que le FeSi<sub>2</sub>- $\beta$  cristallise dans un réseau orthorhombique, il n'existe qu'une famille de plans simples satisfaisant à cette condition, elle est de type (0n0) ou (00n) -

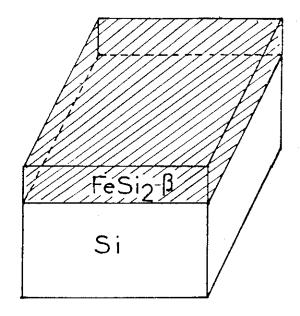
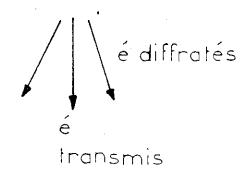
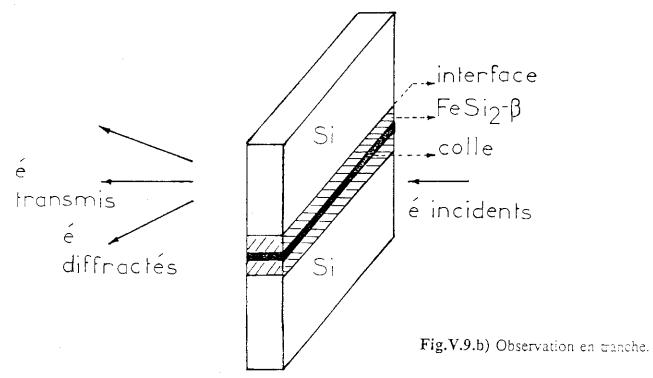


Fig.V.9.a) Observation en face arrière .





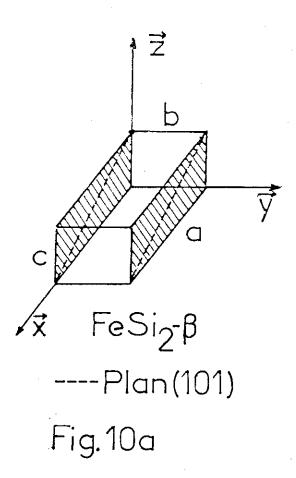
avec n entier - (fig. 10-a et 10-b respectivement). Le réseau réciproque attendu dans ce type d'observation sera donc constitué d'une famille de noeuds suivant la direction  $[\overline{1}10]$  du silicium (fig. 11), ceci dans le cas où il n'existe qu'une seule orientation du plan (101) ou (110) de  $\beta$ -FeSi2 sur le Si (111). Si les trois orientations équiprobables citées auparavant sont présentes, on s'attend à avoir les trois familles de noeuds de  $\beta$ -FeSi2 suivant les trois directions  $[\overline{1}10]$ ,  $[01\overline{1}]$  et  $[\overline{1}01]$  de Si.

Sur la figure 12 est représenté le diagramme de diffraction obtenu pour une observation en face arrière. Ce diagramme ne présente pas du tout d'anneaux, ce qui indique que le film de siliciure n'est pas polycristallin. On reconnait les noeuds de silicium attendu pour ce type d'observation, auxquels sont superposés les noeuds 004 (ou 040) de  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. Les désaccords paramétriques entre le  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> (101) ou (110) et le Si (111) sont trop faibles pour que les noeuds 004 (ou 040) du siliciure et (220) du silicium soient résolus.

Nous remarquons que les noeuds 001 (ou 010), 002 (ou 020), 003 (ou 030) du β-FeSi<sub>2</sub> ne sont pas observés sur le diagramme. Le calcul du facteur de structure (cf tableau en annexe 1) révèle que ces noeuds ont une intensité très faibles par rapport au noeuds 004 ou 040, ils ne sont donc pratiquement pas observable expérimentalement (noeuds "éteints").

Nous voyons apparaître d'autre part des taches de très faible intensité, dont l'origine n'est pas très claire jusqu'à présent. Tout ce qu'on peut dire c'est que l'image en champ sombre (fig. 13) formée à partir de ces taches ne correspond pas à un grain entier mais à des bandes dans le grain. Une telle image fait penser à une diffraction due à une rugosité d'interface, ce qui correspondrait à des plans différents de ceux auxquels on s'attendait et donc à des diffractions voisines des taches propres du silicium par double diffraction, ou alors elle seraient dues à une surstructure d'interface.

Les figures de moirés observées en mode image sont très régulières (fig. 14), ce qui indique une bonne épitaxie du film de β-FeSi<sub>2</sub> sur les Si (111). Nous voyons apparaître deux types de réseaux de moirés. Le premier (type A) qui a la plus grande



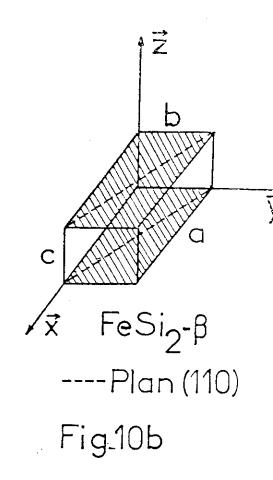


Fig.V.10) Plans de FeSi2- $\beta$  qui diffractent (plans /////// ) pour un faisceau d'éléctrons perpendiculaire au plan (101) -a- ou au plan (110) -b-.

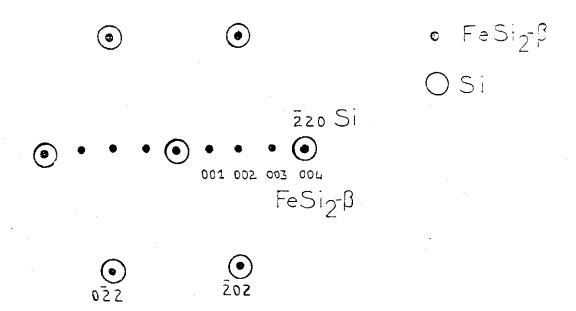


Fig.V.11) Diagramme de diffraction attendu en face arrière lorsque le faisceau d'éléctrons est perpendiculaire au plan (111) Si donc au plan (101) FeSi2-β.
Il n'a pas été tenu compte de la valeur du facteur de structure dans ce calcul.

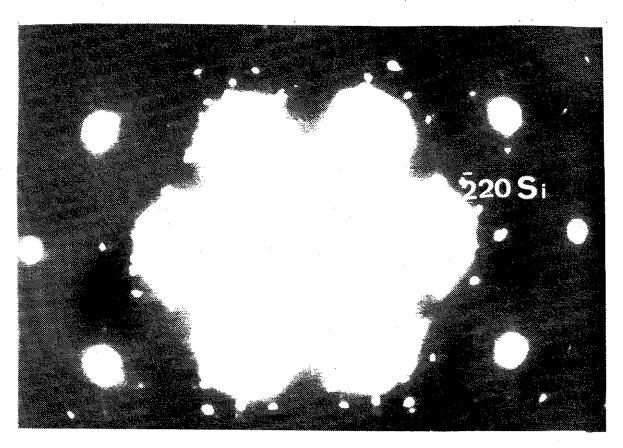


Fig.V.12) Diagramme de diffraction obtenu sur une couche de 150 Å de FeSi2-β/Si(111).

Le faisceau d'éléctron est perpendiculaire au plan (111) Si.Les nœuds (0.4 cu (0.4))

FeSi2-β sont superposés aux nœuds 220 Si .Les nœuds (00n) ou (0n0) pour n=1,2,3 sont éteints.



Fig.V.13) Image obtenue en champ sombre mettant en évidence un contraste du à des bandes dans le grain.

distance d'interfrange peut être attribué à l'interférence entre les plans (040) de β-FeSi<sub>2</sub> et (220) de Si, qui sont perpendiculaires à l'interface quand le plan d'accolement du disiliciure est le (220). Le second réseau (type B), qui a la plus petite distance d'interfrange, peut être attribué à l'interférence entre les plans (004) de β-FeSi<sub>2</sub> et (220) de Si quand le plan d'accolement du disiliciure est de type (220). Ces figures de moirés nous montrent donc que les deux plans (202) et (220) de β-FeSi<sub>2</sub> sont bien épitaxiés simultanément sur le Si (111), ce que l'on ne pouvait affirmer en mode diffraction, vu que les deux plans ne pouvaient y être distingués. Notons cependant que les distances d'interfranges mesurés sur les photos ne correspondent pas à celles attendues : en effet, on mesure 8,3 nm au lieu de 13,5 nm pour les moirés de type A, et 5,8 nm au lieu de 9,8 nm pour les moirés de type B. Ce désaccord ne peut être expliqué par une contrainte du film de β-FeSi<sub>2</sub> due au substrat de silicium, car les paramètres de maille de β-FeSi<sub>2</sub> étant plus grand que de Si, on s'attendrait à les voir diminuer ce qui n'est pas le cas ici. La suggestion que l'on peut donner est que ce désaccord découle d'une différence de coefficient de dilatation thermique qui est plus élevé dans le β-FeSi<sub>2</sub> que dans le Si (6,7); alors pendant la croissance du siliciure à haute température, le désaccord paramétrique avec le Si est plus élevé, et il est probablement conservé à froid. Ce phénomène a déjà été observé dans le cas de l'épitaxie de CoSi2 sur Si (111) (8).

Nous remarquons que les figures de moirés observées présentent les trois orientations azimutales (orientations à 120° l'une de l'autre) discutées en diffraction d'électrons lents ce qui confirme donc l'épitaxie de grains de β-FeSi<sub>2</sub> suivant les trois orientations équiprobables. Notons qu'entre deux orientations différentes la "morphologie" du grain n'est pas très perturbée, il serait utile de vérifier si les plans de contact ne sont pas des plans de pseudomacles. Notons que l'existence de cristaux maclés a déjà été observée dans le matériau massif (1).

Cette observation des figures de moirés montre de plus que tout le film de β-FeSi<sub>2</sub> est en épitaxie sur le silicium. Dans l'épitaxie A on observe un certain nombre de trous (noté t sur la photo), curieusement le film est nettement plus uniforme (faible densité de trous) dans l'épitaxie B, ceci en dépit d'un plus grand désaccord paramétrique.

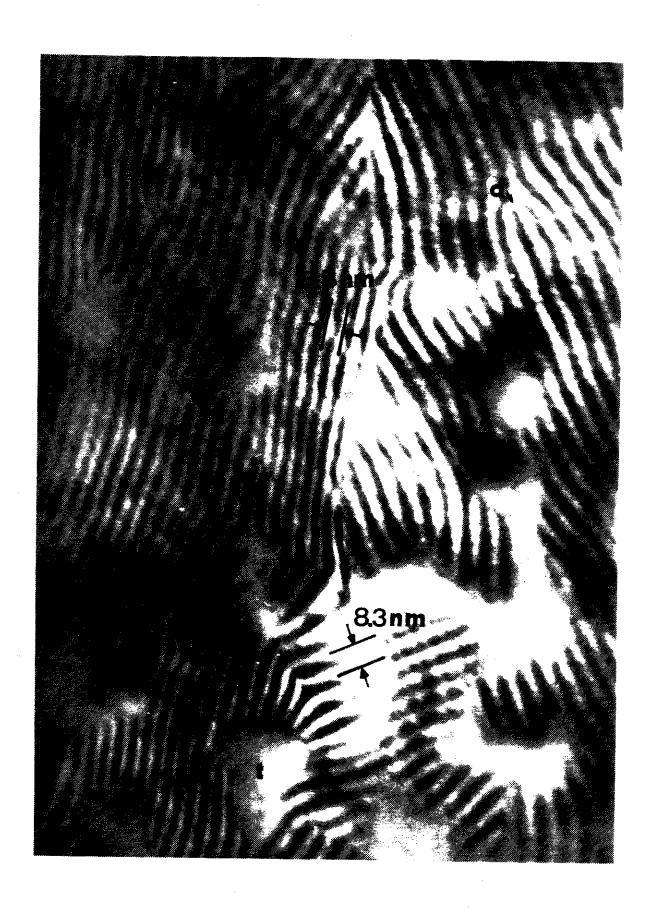


Fig.V.14) Réseau de moirés obtenu sur une couche d'environ 130 Å de FeSi2- $\beta$ / Si(111),mettant en évidence deux types d'interfrange et différentes orientations,on y observe également des trous(t) et des dislocations (d).

## - Observation en tranche

Dans ce cas le faisceau est parallèle au plan d'accolement, il est suivant la direction  $[0\overline{1}1]$  Si donc suivant [010] ou [001]  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. Les plans qui diffractent sont donc ceux qui admettent pour axe de zone la direction [010] ou [001]  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>: ce sont les plans (001), (101) et (100) pour la direction [010], et les plans (010), (110) et (100) pour la direction [001] (fig. 15-a et 15-b respectivement).

Le réseau réciproque qu'on s'attend à observer sera alors constitué de noeuds de Si apparaissant dans cette direction, auxquels sont superposés les noeuds de  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> (fig. 16-a). Le diagramme de diffraction observé (fig. 16-b) correspond bien à celui attendu. Comme nous l'avons déjà signalé auparavant on ne peut pas distinguer entre les deux types d'épitaxie A et B en diffraction, la résolution étant insuffisante . Notons que ce diagramme met en évidence une seule orientation, donc il a été pris sur un seul grain de  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>.

Sur la figure 17-a nous présentons un diagramme plus complexe, ou le faisceau d'électron intercepte deux grains de  $\beta$ -FeSi $_2$  orientés à 120° l'un de l'autre. L'indexation et l'interprétation de ce diagramme est représentée sur la figure 17-b où nous montrons en ajout l'orientation des deux grains de  $\beta$ -FeSi $_2$  interceptés. Pour cette orientation là le faisceau d'électrons est suivant la direction [ $\overline{1}11$ ]  $\beta$ -FeSi $_2$  (ou une direction équivalente), les plans de  $\beta$ -FeSi $_2$  qui apparaissent sont donc les plans en zone avec cette direction, ce sont les plans de type : ( $\overline{2}20$ ), ( $\overline{2}02$ ) et ( $\overline{1}12$ ) (fig. 18) ce qui est cohérent avec l'indexation que nous avons faite. Nous remarquons dans ces diagrammes de diffraction en tranche que certains noeuds de  $\beta$ -FeSi $_2$  (noeuds 101 et 110) normalement éteints par effet de facteur de structure (tableau en annexe 1) apparaissent, ce sont là les effets de double diffraction souvent observables en diffraction électronique.

Une image obtenue par microscopie haute résolution de l'interface β-FeSi<sub>2</sub> / Si (111) est représentée sur la figure 19, où on reconnait les plans (111) du Si substrat, et les plans (202) ou (220) du β-FeSi<sub>2</sub> épitaxié. Les périodes mesurées sur la photo (celles-ci ont été calibrées par rapport à celles du silicium) correspondent bien au plan (202) ou

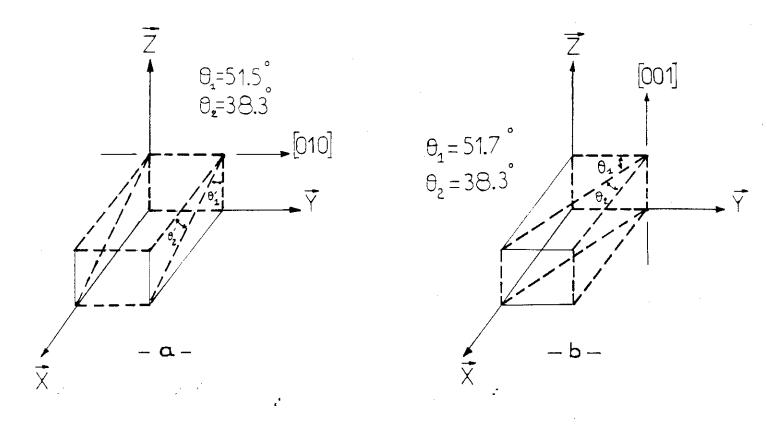
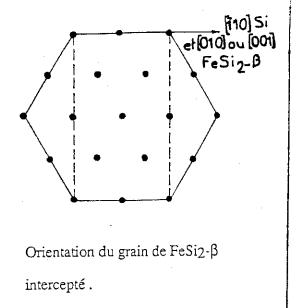
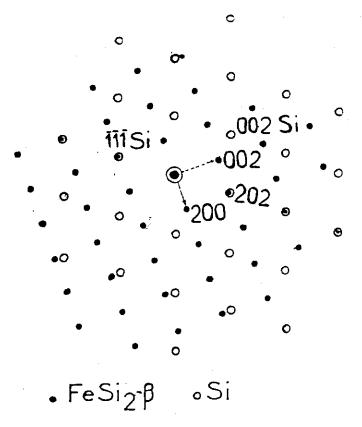


Fig.V.15) Plans de FeSi2- $\beta$  qui diffractent (-----) quand le faisceau d'éléctrons est suivant la direction [010] -a- ou suivant la direction [001] -b-.





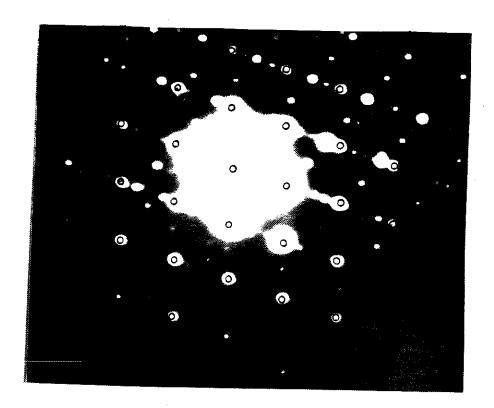
 $\Box$  -

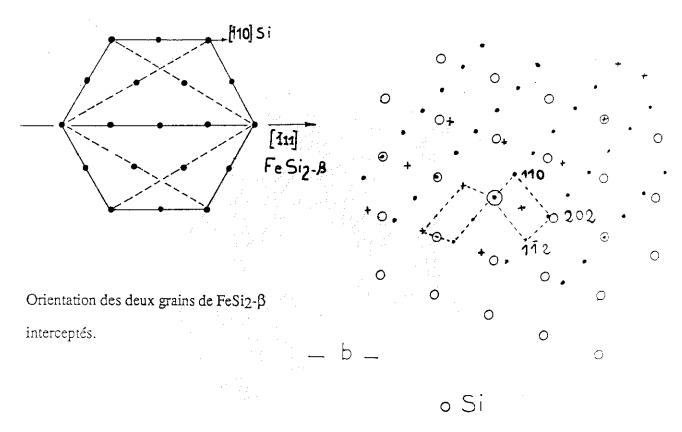
Fig.V.16) -a- Réseau réciproque attendu lorsque le faisceau d'éléctrons est suivant

Ia direction [110] Si et [010] FeSi<sub>2</sub>-β. Pour la direction [001]

FeSi<sub>2</sub>-β il suffit de remplacer les noeuds n0n par nn0 et 00n par 0n0.

-b- Diagramme obtenu sur une couche de FeSi<sub>2</sub>-β.





FigV.17) -a- Diagramme de diffraction obtenu en tranche lorsque le faisceau d'éléctrons intercepte deux grains de FeSi $_2$ - $\beta$ .

- -b- Indexation des taches de FeSi<sub>2</sub>- $\beta$ :
- . nœuds de la 1<sup>ère</sup> orientation .
- + noeuds de 2<sup>ème</sup> orientation.

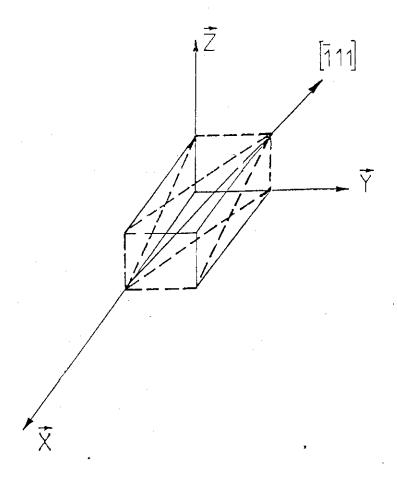


Fig.V.18) Plans (hkl) en zone avec la direction [111] FeSi<sub>2</sub>- $\beta$ :

Ce sont des plans de la famille (220),(202) et (112) (-----).

- le plan (112) n'est pas représenté ici -

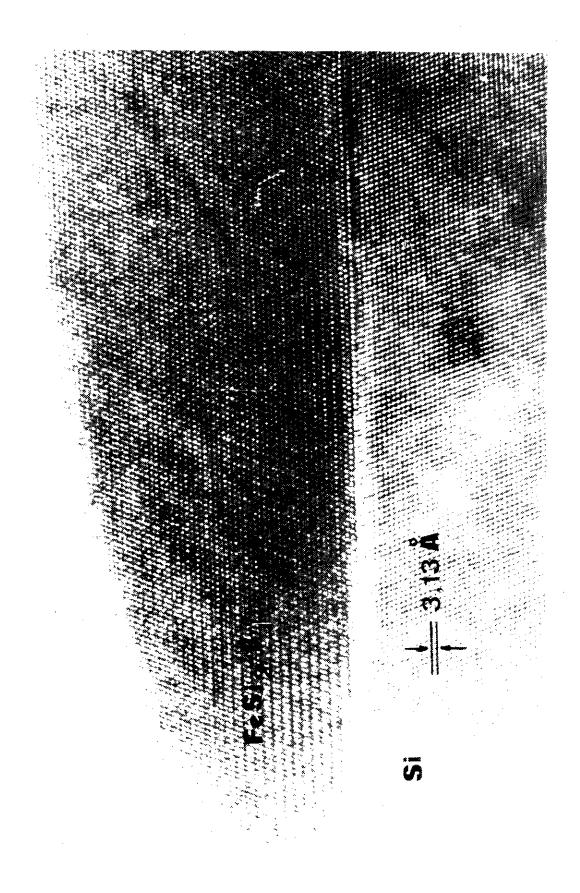


Fig.V.19) Image obtenue en haute résolution sur un échantillon  $FeSi_2$ - $\beta/Si(111)$  mettant en évidence la périodicité des deux réseaux de Si et de  $FeSi_2$ - $\beta$ .

(220) attendu, avec une erreur de 1 % entre les distances interplanaires mesurées et celles calculées (ou tabulées par Dusausoy et al <sup>(1)</sup>). Cette image à haute résolution nous montre une interface très abrupte sur deux ou trois plans atomiques.

En conclusion à cette étude microscopique sur  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> / Si (111) on peut dire qu'elle confirme les interprétations que nous avions données en D.E.L, c'est-à-dire l'épitaxie de  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> / Si (111) avec les relations épitaxiques suivantes :

# Epitaxie A:

- plans d'accolement :  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> (101) // Si (111)
- orientations azimutales :  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> [010] // Si [ $\overline{01}$ 1] ou [ $\overline{1}$ 01] ou [ $\overline{1}$ 10]

## Epitaxie B:

- plans d'accolement : β-FeSi<sup>2</sup><sub>2</sub> (110) // Si (111)
- orientations azimutales :  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> [001] // Si [0 $\overline{1}$ 1] ou [ $\overline{1}$ 01] ou [ $\overline{1}$ 10]

B-2-2)  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> / Si (100) vicinal

# - Observation en face arrière

Le faisceau d'électrons est alors perpendiculaire au plan (100) du silicium, donc en se référant aux résultats D.E.L, et en admettant que le plan d'accolement du siliciure est de type (100), les plans de β-FeSi2 qui doivent diffracter sont les plans de type (010), (001), et (011) (fig. 20). Sur le diagramme de diffraction obtenu (fig. 21), nous avons indexé les noeuds (020), (002) et (022) de β-FeSi2 (les noeuds (010), (001) et (011) sont éteints). Mais nous voyons apparaître d'autre part quelques taches supplémentaires n'appartenant pas aux noeuds attendus. Certaines se trouvent en fait sur des anneaux de β-FeSi2, mettant ainsi en évidence l'existence de régions polycristallines du siliciure, d'autres n'ont pas été interprétées. Nous n'avons pas poussé l'étude pour exclure de façon définitive l'existence d'autres phases de siliciure qui pourraient expliquer ces taches supplémentaires.

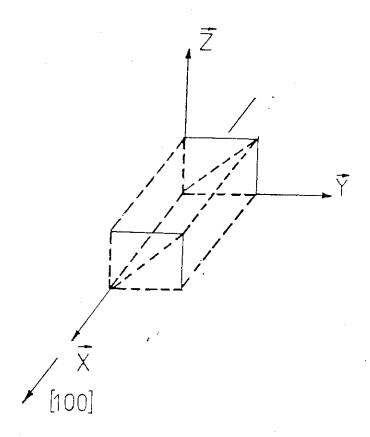
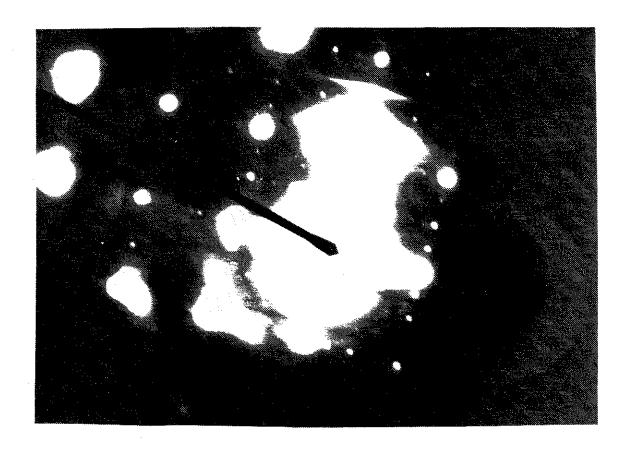


Fig.V.20) Plans de FeSi $_2$ - $\beta$  qui diffractent quand le faisceau est suivant la direction [100]



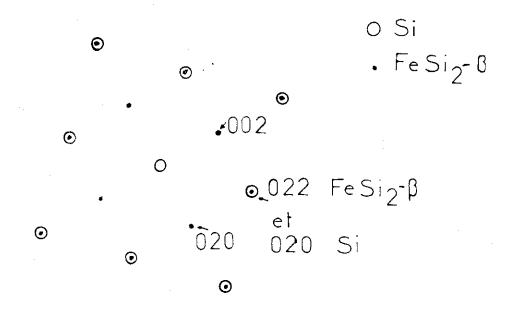


Fig.V.21) Diagramme de diffraction de FeSi2- $\beta$ /Si(100) vicinal obtenu en face arrière.

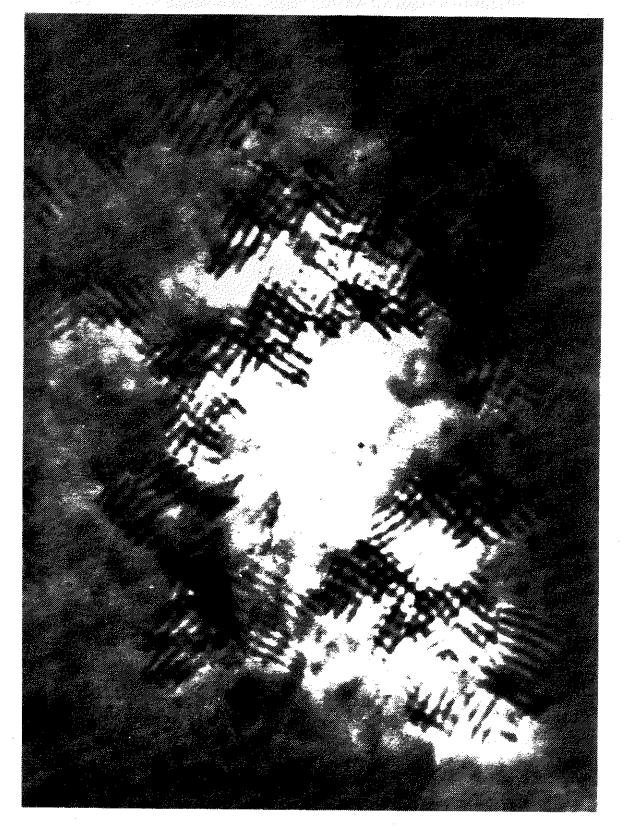


Fig.V.22) Réseau de moirés obtenu sur un échantillon de FeSi $_2$ - $\beta$ /Si(100) vicinal.

157

Les observations en mode image montrent des franges de moirés carrées beaucoup

moins régulières que celles observées dans le cas de β-FeSi<sub>2</sub> / Si (111) (fig. 22). On y

voit également que l'ensemble du film n'est pas épitaxié.

Les renseignements tirés des diagrammes de diffraction et des figures de moirés

confirment donc nos observations D.E.L qui suggéraient, par la largeur des taches, une

épitaxie partielle.

- Observation en tranche

Le film de β-FeSi<sub>2</sub> étant beaucoup moins bien épitaxié sur Si (100) vicinal,

l'interprétation des diagrammes de diffraction en tranche s'avère très compliquée à cause

de l'existence de plusieurs grains non orientés. Pour déterminer les relations d'épitaxie

nous avons procédé de la manière suivante :

- Nous avons recherché les grains orientés par observation en microscopie à haute

résolution. La figure 23 représente un tel grain de β-FeSi<sub>2</sub> en épitaxie sur le Si (100)

vicinal. Le faisceau d'électrons est alors orienté suivant la direction [011] du silicium.

- Une diffraction optique sur le cliché a été effectuée sur un banc laser. Nous avons obtenu

ainsi les diagrammes de diffraction du siliciure et du silicium séparément (fig.24-a et 24-b

respectivement).

L'indexation de ce diagramme confirme les relations d'épitaxie déjà suggérées en

D.E.L et qui sont :

- Plan d'accolement : (100) β-FeSi<sub>2</sub> // (100) Si

- Orientations azimuthales: [010] β-FeSi<sub>2</sub> ou [001] // [011] Si.

B-2-3) FeSi<sub>2</sub>- $\beta$  / Si (100) plan

Conformément aux résultats D.E.L aucun diagramme de diffraction n'a été

observé. Il n'y a donc aucune épitaxie de FeSi<sub>2</sub>-β sur Si (100) plan.

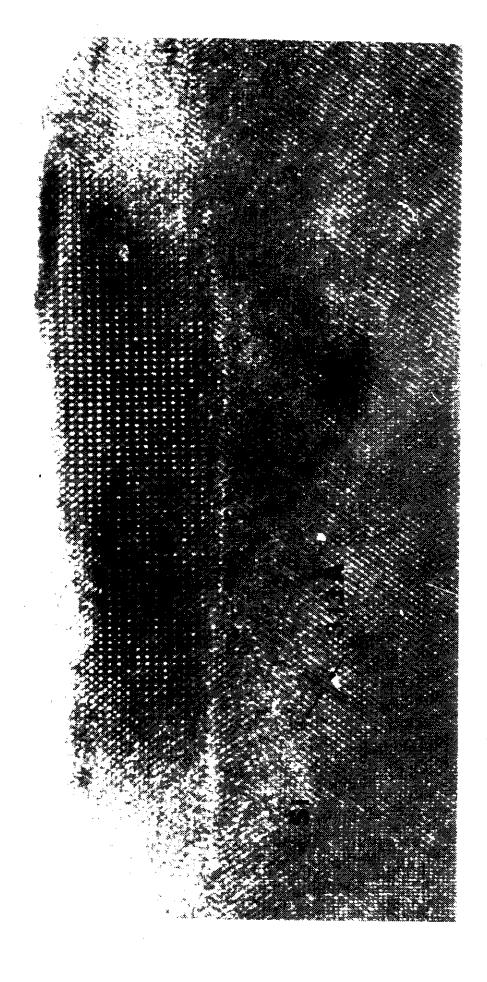
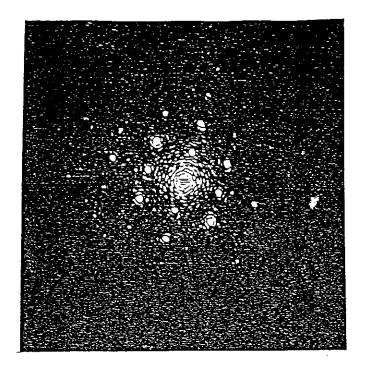
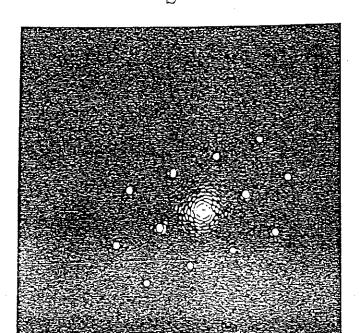


Fig.V.23) Image obtenue en haute résolution sur un échantillon de FeSi2- $\beta$ /Si(100) vicinal.







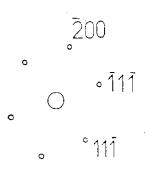


Fig.V.24) Figure de diffraction en tranche obtenue sur un banc laser.Le faisceau d'éléctrons est suivant la direction [011] Si.

a- FeSi<sub>2</sub>-β, b- Si

Cette étude structurale faite par D.E.L et par M.E.T nous permet de conclure que les films de FeSi<sub>2</sub>- $\beta$  de meilleur qualité sont obtenus sur le Si (111), où tout le siliciure est en épitaxie sur le substrat. Sur le Si (100) vicinal l'épitaxie n'est que partielle, et sur le Si (100) plan aucune épitaxie n'est observée.

Pour tenter d'améliorer la cristallinité des couches de siliciure, nous avons préparé d'autres échantillons de FeSi<sub>2</sub>-β / Si (111) en faisant varier certains paramètres :

- Dans un premier temps, nous avons regardé l'effet de l'épaisseur. Les observations D.E.L sur des couches de 350 Å - 400Å de FeSi<sub>2</sub>-β / Si (111) montrent que nous avons toujours le même diagramme que sur les couches précédentes, cependant le fond continu augmente indiquant l'existence de zones non ordonnées.

L'étude par M.E.T montre que le film présente les mêmes propriétés de diffraction (fig. 25), nous remarquons cependant que les taches de diffraction supplémentaires observées sur les films précédents (fig. 12) sont très peu intenses, ce qui est cohérent avec le fait que ces taches sont dues à des effets d'interface.

Le réseau de frange de moirés observé sur ce film est tout aussi régulier et présente également deux types d'interfranges. Cependant le film est plus discontinu (augmentation du nombre de trous), et certains grains semblent ne pas présenter d'orientation (fig. 26).

Dans un second temps, nous avons préparé le siliciure à partir de couches fines de fer par la méthode dite "template" utilisée avec succès par Tung et al (9) pour l'épitaxie de NiSi2 sur Si (111). Ceci consiste à déposer une couche fine de métal (d < 20 Å) à recuire pour former le siliciure puis à redéposer une couche de métal, à recuire etc..., jusqu'aux épaisseurs désirées. Nos résultats ont été les suivants :

- Pour une seule couche de fer d'épaisseur d=10 Å déposée, à partir de recuit de  $450^{\circ}$ C la D.E.L montre un diagramme simple de type  $(2 \times 2)$  (fig 27). Ce diagramme se maintient jusqu'à  $650^{\circ}$ C environ, température à laquelle les taches fractionnaires de la  $(7 \times 7)$  réapparaissent. Le rapport Auger mesurée sur une telle couche est identique à celui obtenu sur le  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> fait directement à partir d'une couche "épaisse".

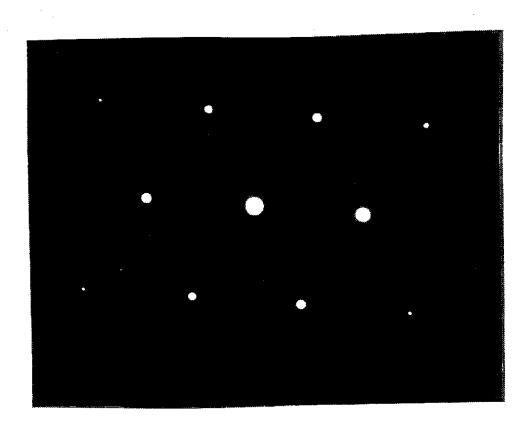


Fig.V.25) Diagramme de diffraction en face arrière obtenu sur une couche de 350 Å de FeSi<sub>2</sub>- $\beta$ .

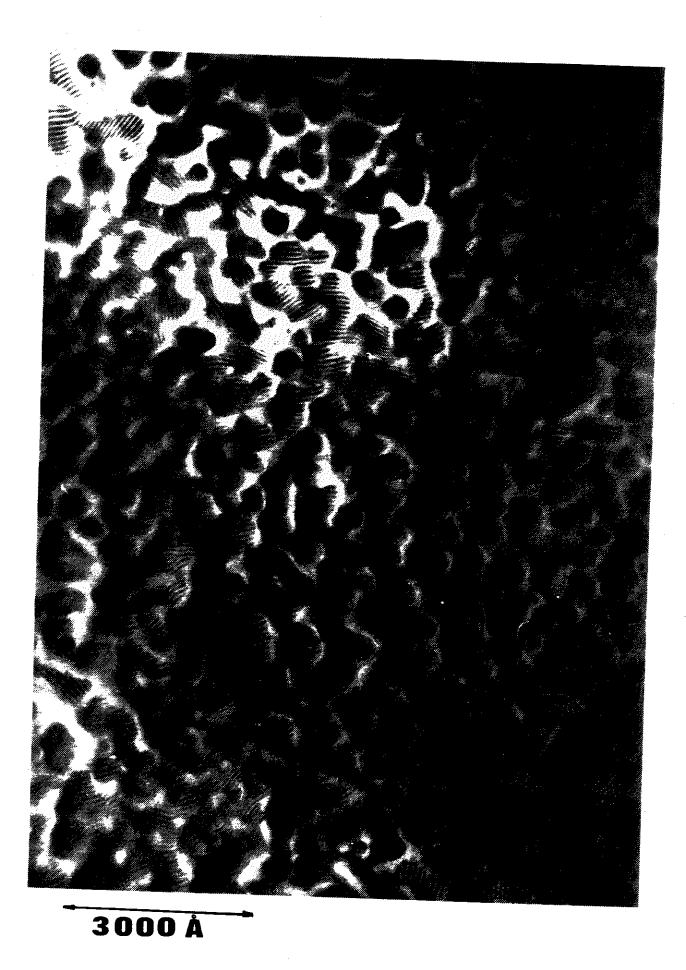


Fig.V.26) Réseau de moirés ,obtenu sur une couche de 350 Å de FeSi<sub>2</sub>-β /Si (111)

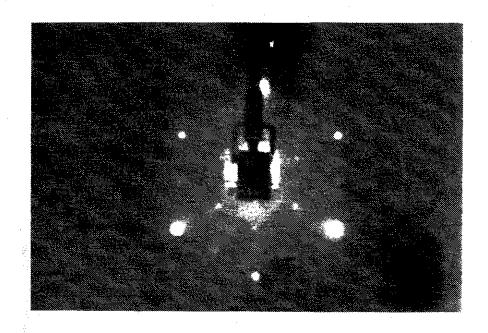


Fig.V.27) Diagramme D.E.L obtenu sur une couche de 10 Å de Fe recuite à 500 °C. Ep= 50 eV.

# 2500 Å



Fig.V.28) Figure de moirés obtenue sur une couche d'environ 150  $\mathring{A}$  de FeSi2- $\mathring{\beta}$ /Si(111) préparée par la méthode dite template .

Sur des couches de 150 Å de siliciure ainsi préparées par une succession de dépôts de fer de ~ 10 Å suivis de recuits à 450°C - 500°C, le diagramme D.E.L (2 x 2) et le rapport Auger se maintiennent à chaque étape de la formation.

Les observations M.E.T en face arrière faites sur une de ces couches révèlent un diagramme de diffraction identique à celui observé sur les précédentes couches de  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> / Si(111).

En mode image, nous observons des franges de moirés très irrégulières, indiquant que le film est très contraint; les deux types d'épitaxie A et B semblent coexister (fig. 28). On remarque également que le film est très discontinu par rapport aux films de même épaisseur, obtenus par S.P.E.

Ces résultats, bien que rapides, montrent que la méthode "template" n'améliore pas la qualité des couches; pire, la contrainte dans le matériaux semble plus importante que dans les films élaborés par S.P.E à partir de dépôts de fer plus importants. Notons ici que l'origine de la (2 x 2) observée en D.E.L sur ce type de couche n'a pas été éclaircie. Nous pensons qu'elle est à rechercher dans la composition superficielle du matériau.

# C - Structure électronique

#### C - 1) Résultats UPS

Les spectres de photoémission angulaire pris sur le  $FeSi_2$ - $\beta$  formé sur les trois faces de silicium sont représentés sur la figure (29) avec le spectre du fer massif.

Ce dernier est semblable à ceux publiés dans la littérature (10), il est caractérisé par son maximum à  $\sim$  -0,5 eV et un épaulement à  $\sim$  -2,5 eV.

Comparativement les spectres de  $FeSi_2$ - $\beta$  montrent une forte diminution de l'émission au niveau de Fermi, ce qui est attendu pour cette phase semiconductrice. Ils présentent également différentes structures suivant le type de substrat utilisé :

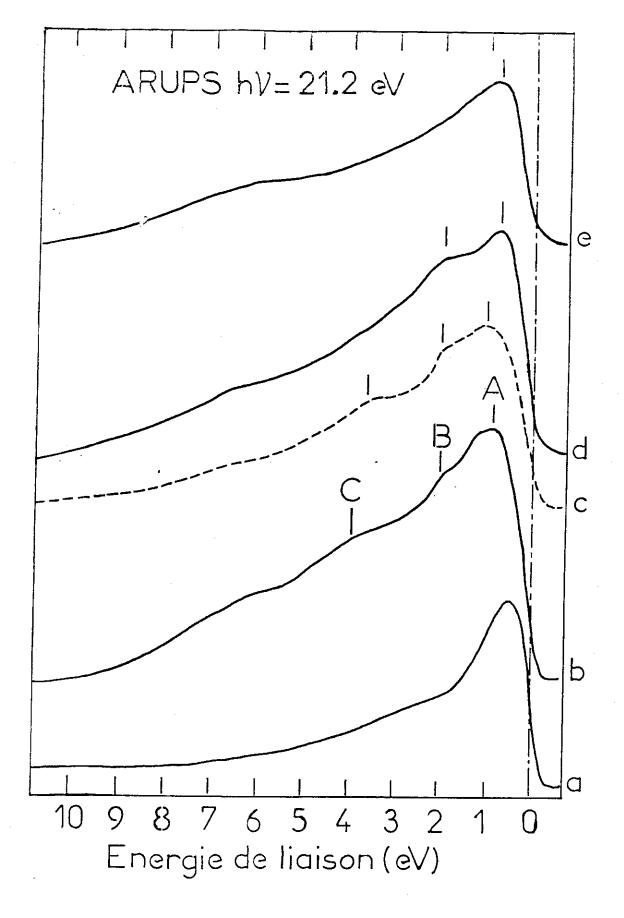


Fig.V.29) Spectres de photoémission angulaire : a) Fe massif, b) FeSi<sub>2</sub>-β/Si(111),

- c)  $FeSi_2$ - $\beta/Si(111)$  -template-, d) $FeSi_2$ - $\beta/Si(100)$  vicinal
- e)  $FeSi_2-\beta/Si(100)$ .

- Le spectre (b) relatif au FeSi<sub>2</sub>- $\beta$  / Si (111), met en évidence trois structures, une première (pic A) à  $\sim$  0,8 eV, une seconde (pic B) à  $\sim$  2 eV et enfin une troisième structure large (pic C) s'étalant de  $\sim$  3,5 eV à  $\sim$  4,5 eV. Ces trois structures sont aussi observées sur le spectre (c) obtenu sur une couche de FeSi<sub>2</sub>- $\beta$  préparée par template.
- Le spectre (d) relatif au FeSi<sub>2</sub>- $\beta$  / Si (100) vicinal montre deux structures A et B aux mêmes positions que dans le spectre d, par contre la troisième (pic C) est beaucoup moins visible.
- Enfin, le spectre (e) relatif au  $\text{FeSi}_2$ - $\beta$  / Si (100) plan n'a plus qu'une structure visible, le pic A, à la même énergie que dans les cas précédents. Les autres (pic B et C) sont pratiquement absents.

Nous pensons que ces différences sont dues à un effet d'orientation de la couche de FeSi<sub>2</sub>-β sur le silicium, d'autant plus que notre mesure est résolue angulairement, et aussi à des effets d'état final (rappelons qu'en UPS on est en régime de structure de bande). L'identification des différentes structures observées sera faite dans le paragraphe suivant en relation avec les mesures de photoémission X.

#### C - 2) Résultat XPS

Ces résultats sont très partiels, ils ont été fait seulement sur la face Si (100) vicinale.

#### - XPS des niveaux de coeur

Nous avons représenté sur la figure 30 les spectres des niveaux de coeur Fe2p<sub>3/2</sub> correspondant au FeSi<sub>2</sub>-β (spectre a) et au fer pur (spectre b) respectivement. Nous voyons que la dissymétrie (dues aux excitations multi-électroniques) caractérisant le spectre du fer pur vers les hautes énergies de liaison a nettement diminué dans le spectre

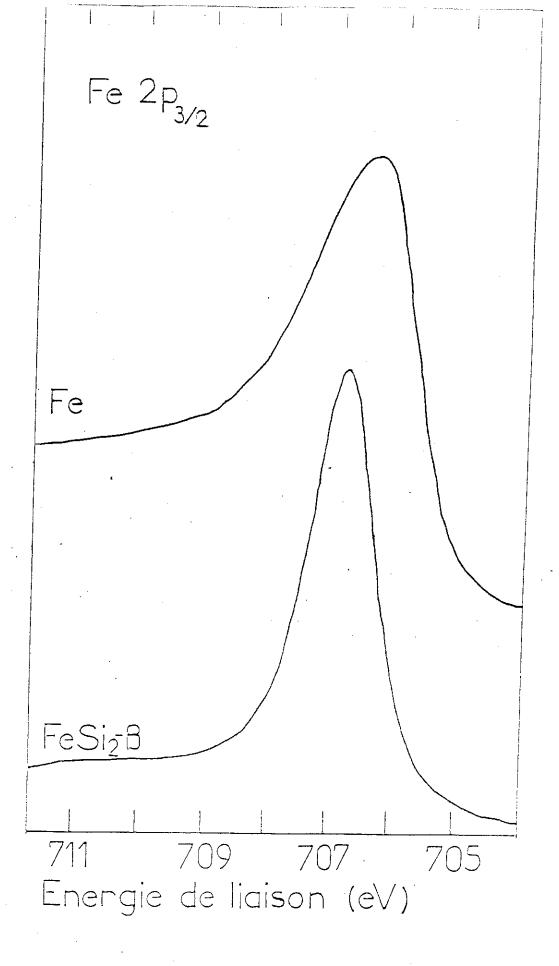


Fig.V.30) Niveaux de coeur Fe $2p_{3/2}$  de Fe massif et de FeSi $_2$ - $\beta$  /Si(100) vicinal . hv =1253.6 eV.

du FeSi<sub>2</sub>-β, ce qui reflète une diminution de la densité d'état au niveau de Fermi, en accord avec les mesures U.P.S.

La variation des énergies de liaison des niveaux de coeur, et des énergies cinétiques des transitions Auger (Si KLL) entre le FeSi<sub>2</sub>-β et le Fe (ou le Si) massif sont représentées dans le tableau 1 ci-dessous :

Energie (eV)	E <sub>L Si2p</sub>	E <sub>C SiKLL</sub>	E <sub>L Fe2P3/2</sub>	E <sub>L Fe3p</sub>	E <sub>C</sub> FeLVV
Si	99,28	1616,96			
β-FeSi <sub>2</sub>	99,52	1617,36	706,80	53,76	702,80
Fe			706,44	52,80	703,28
ΔE=E <sub>FeSi2</sub> -E <sub>Si</sub>	0,24	0,4	0,36	0,96	- 0,48

TABLEAU 1

Ces valeurs nous ont permis d'estimer la valeur du transfert de charge entre le fer et le Si dans le disiliciure, et ce en utilisant la variation du paramètre Auger défini dans le chapitre III-2. On trouve que la variation de l'énergie de relaxation extra-atomique  $\Delta R^{ea}$  (Si) est égale à 0,32 eV, et celle du potentiel chimique (qui est proportionnelle au transfert de charge)  $\Delta V$  (Si) est de - 0,56 eV. Comme on sait, d'après la calibration de Ley (11) que le déplacement chimique par électron transféré correspond à une valeur de  $\Delta V$  de 2,2 eV, dans le cas du FeSi<sub>2</sub>- $\beta$  les valeurs mesurées donnent un faible transfert de charge d'environ 0,25 électrons du fer vers le silicium.

#### - XPS en bande de valence

Dans ce cas, comme on est en mode de détection intégrée, c'est-à-dire que les photoélectrons détectés proviennent de toutes les directions de la zone de Brillouin, les spectres ne sont pas influencés par l'effet d'orientation du siliciure sur le substrat. D'autre

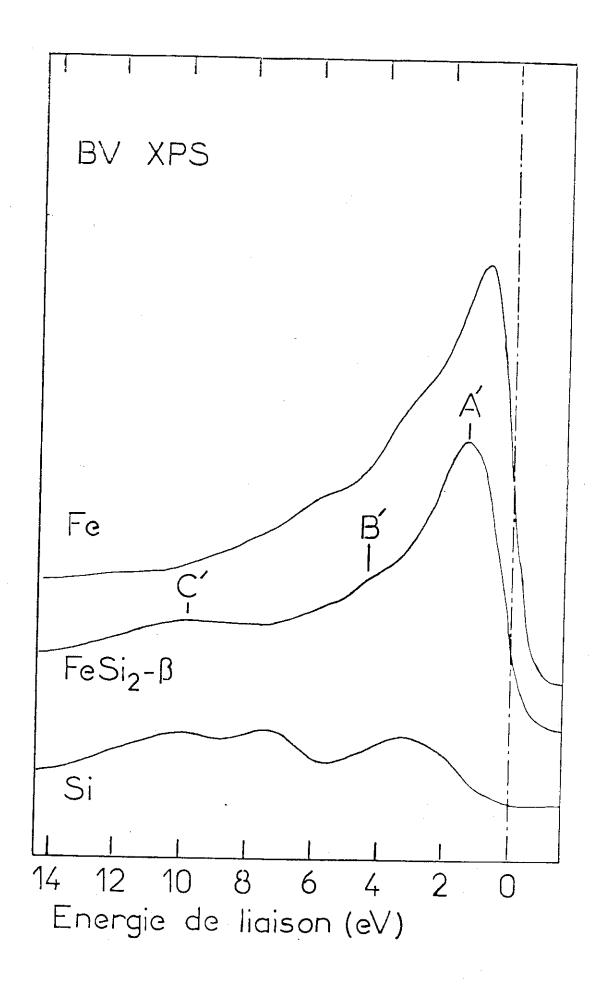


Fig.V.31) Bande de valence XPS obtenue sur une couche de FeSi<sub>2</sub>- $\beta$ /Si(100) vicinal comparée à celle du silicium et du fer massif; hv = 1253,6 eV.

part, comme hv est grand, on est en régime de densité d'état il n'y a pas d'effet d'état final. Nous pouvons donc comparer le spectre XPS obtenu sur FeSi<sub>2</sub>-β/Si (100) vicinal, avec les spectres UPS correspondant au siliciure élaboré sur les trois différentes faces de Si.

Sur la figure 31, nous avons représenté les spectres XPS relatifs au FeSi<sub>2</sub>- $\beta$  / Si (100) vicinal avec ceux relatif au silicium et au fer massif. La bande de valence XPS de FeSi<sub>2</sub>- $\beta$  est caractérisée par une première structure (A') centrée à  $E_B \sim -1.4$  eV, à la place des deux structures A et B observées en UPS. Ceci est attribuable à la différence de résolution entre l'UPS et l'XPS (cf chap. III-1), dans la première, la résolution est d'environ 0,1 eV, alors que dans la seconde elle est légèrement supérieure à 0,7 eV, ce qui pourrait expliquer le fait que les deux structures A et B observées en UPS, se transforment en un seul pic (A') en XPS. Une seconde structure de faible intensité est observée vers environ - 4 eV sous  $E_F$  (pic B'), alors qu'en UPS cette structure n'apparait que sur le FeSi<sub>2</sub>- $\beta$  / Si (111), elle est pratiquement absente sur les deux autres orientations, ce qui confirme que c'est bien dû à un effet d'orientation ou d'état final. Une troisième structure enfin est observée vers - 10 eV sous  $E_F$ .

Concernant l'origine de ces structures, le schéma général de la liaison chimique formée entre les métaux de transition (nd) et le silicium (fig. 32) donne de bonnes indications. Il montre que les spectres de densité d'états sont formés d'une bande dite non liante due aux états d du métal, entourée d'une bande d'états liants hybridés Si3p - métal (nd) vers les basses énergies et d'une bande d'états antiliants Si3p - métal (nd) vers les hautes énergies.

En se plaçant dans le cas des disiliciures, l'évolution de la densité des états occupés lorsque le numéro atomique Z du métal augmente à l'intérieur de la première série des métaux de transition peut-être décrite schématiquement de la façon suivante :

- TiSi2: seul les états liants sont occupés.
- VSi<sub>2</sub>, CrSi<sub>2</sub>, CoSi<sub>2</sub>: Remplissage progressif des états non liants à fort caractère 3d.
- NiSi2: Les états non liants sont tous occupés, les états antiliants sont partiellement

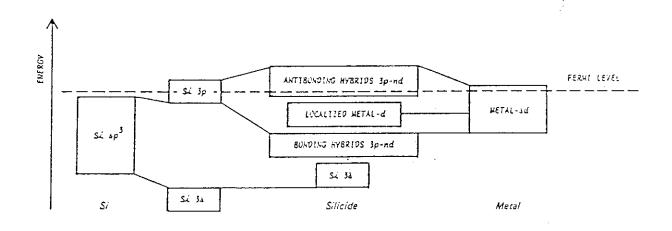


Fig.V.32) Shéma général de la liaison chimique dans les siliciures .

remplis.

Ce modèle résulte aussi bien de calculs de densités d'états (se référer à C. Calandra et al (12) pour revue) que de résultats expérimentaux (Speier et al (13); Weaver et al (14)).

Expérimentalement, l'existence d'états non-liants partiellement occupés se traduit dans les spectres de bande de valence par l'existence d'une structure au voisinage de E<sub>F</sub>, et les états liants par une large structure à quelques eV d'énergie de liaison (~ 2 eV pour VSi<sub>2</sub>; et ~ - 4 eV pour CoSi<sub>2</sub>).

Compte tenu de ces considérations, il est logique de penser que FeSi<sub>2</sub>- $\beta$  se trouve dans un cas intermédiaire entre le CrSi<sub>2</sub> et le CoSi<sub>2</sub>, d'où l'attribution de la structure A' dans le spectre XPS et des deux structures A et B en UPS, aux états 3d non liants du fer. Alors la structure B' observée en XPS (qui correspond à C en UPS de FeSi<sub>2</sub>- $\beta$  / Si (111)) est attribuée aux états hybridés Si3p - Fe3d, et enfin la structure C' en XPS et absente dans les spectres UPS (différence des sections efficaces d'ionisation) est dues aux états 3s du silicium.

En se référant au schéma de la figure 32 et vu la nature du FeSi<sub>2</sub>-β (semiconducteur), le niveau de Fermi pourrait se trouver dans un gap situé, entre les états non liants et les états antiliants. Il faut cependant être très prudent quant à ces interpolations fondées sur le numéro atomique Z du métal. N'oublions pas que le FeSi<sub>2</sub> possède deux phases, l'une métallique et l'autre semiconductrice et que cette différence de propriétés électriques et l'origine du gap dans le FeSi<sub>2</sub>-β ne sont pas claires jusqu'à présent.

Notons ici, qu'en accord avec nos spectres expérimentaux, la DOS théorique calculées pour le FeSi<sub>2</sub>- $\beta$  (15) (représentée dans le chapitre II), montre une prédominance des états 3d du fer centrés vers - 1,25 eV sous  $E_F$  et une faible contribution des états hybridés Fe3d - Si 3p située entre - 3 et -4 eV sous  $E_F$ . Ceci en dépit du fait que ce calcul ne met pas en évidence la présence d'un gap. Le problème de l'origine du gap reste donc posé

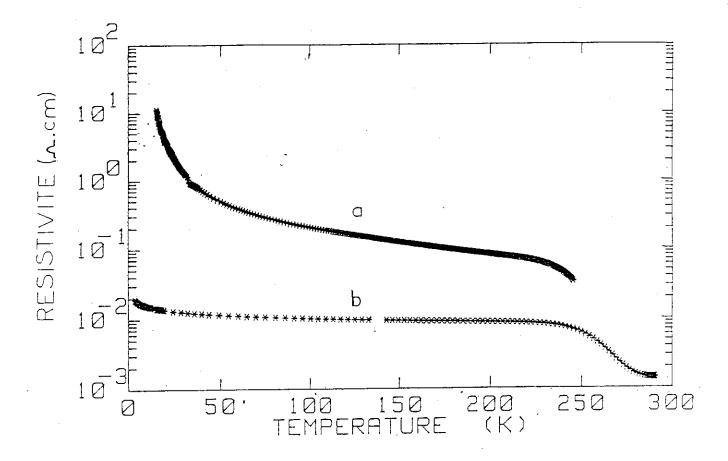


Fig.V.33) Courbes de résistivité obtenues sur des couches de 150 Å de FeSi<sub>2</sub>-β.
a) FeSi<sub>2</sub>-β/Si(111).

b)FeSi2- $\beta$ /Si(100) vicinal.

# D - Mesures électriques (16)

Les courbes de résistivité en fonction de la température obtenues sur des films de 150 Å de  $FeSi_2$ - $\beta$  épitaxié sur Si (111) et sur Si (100) vicinal sont représentées sur la figure 33 (a et b respectivement). Nous reconnaissons les deux régimes de comportement de  $\rho(T)$  dans un semiconducteur, à faible température (< 300K), qui sont le régime extrinsèque et le régime de saturation. Les mesures à plus haute température qui devraient mettre en évidence le régime intrinsèque, et donc nous permettrait d'avoir l'énergie d'activation des porteurs intrinsèques (d'où le gap Eg) ne sont pas fiables dans notre cas à cause de l'influence des porteurs du substrat (ceux-ci n'étant plus gelés à ces températures là).

Notons l'ordre de grandeur de la résistivité sur les courbes a et b à 200 K par exemple, elle est de  $0.1~\Omega$  cm pour FeSi<sub>2</sub>- $\beta$  / Si (111) et de  $0.01~\Omega$  cm pour FeSi<sub>2</sub>- $\beta$  / Si (100)vicinal. Ceci est probablement dû aux défauts cristallins qui sont plus importants dans le cas de la courbe (b) (mauvaise épitaxie du siliciure sur le Si (100) vicinal). Ces défauts cristallins seraient actifs électriquement et diminueraient donc l'ordre de grandeur de la résisitivité.

Les mesures d'effet Hall faites à l'ambiante (T = 250 - 300K) indiquent que les films sont dopés P avec une concentration de trous de  $10^{18} - 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>. Ces concentrations sont relativement élevées, le semiconducteur est donc dégénéré. Ces résultats d'effet d'Hall sont en accord avec ceux obtenus par Bost et Mahan (17) sur du FeSi<sub>2</sub>- $\beta$  polycristallin.

L'origine de ces dopants pourrait être due aux défauts cristallins (dislocations, joints de grains...) actif électriquement, d'une part, où à de très faibles écarts de stoechiométrie non détectable en XPS, d'autre part.

Les mesures électriques faites sur nos échantillons soutiennent l'hypothèse que le FeSi<sub>2</sub>-β est semiconducteur, elle ne nous ont pas permis, cependant, d'accéder à l'énergie d'activation des porteurs intrinsèques, donc au gap. Notons que des mesures

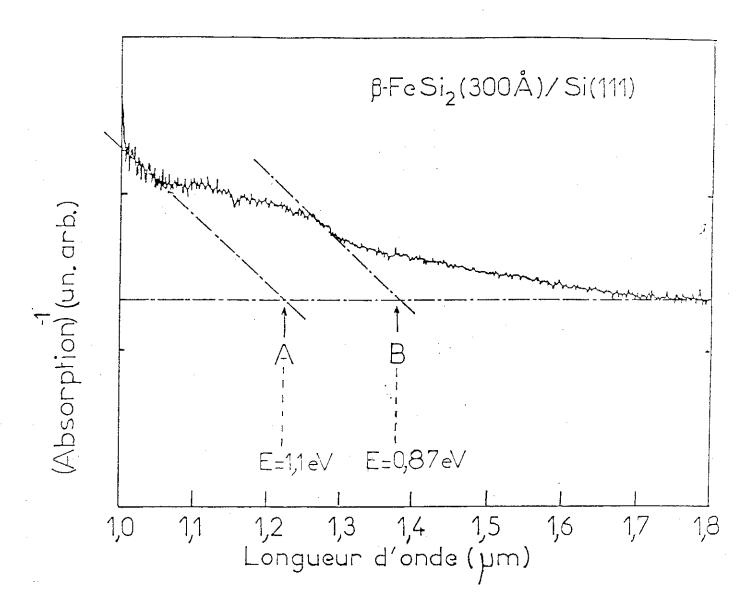


Fig.V.34) Courbe d'absorption optique (Log  $\frac{I_0}{I_t}$ ; où  $I_0$  et  $I_t$  sont les intensités incidente et transmise respectivement ) obtenue sur une couche de 300 A de FeSi2- $\beta$ / Si(111) .Les flèches A et B indiquent les seuils d'absorption du Si et du FeSi2- $\beta$  respectivement .

d'absorption optique faites par J.P. Desfour et al (18) sur nos couches suggèrent l'existence d'un gap de 0,87 eV (fig. 34).

#### CONCLUSION

Dans cette première partie de notre travail, notre but était de déterminer les conditions de formation du disiliciure de fer et de caractériser le matériau obtenu.

Nos conclusions sont les suivantes :

- Le FeSi<sub>2</sub> se forme par recuit de couches relativement fines de fer (≤ 100 Å) déposées sur silicium, propre à des température de l'ordre de 500°C.

Pour des recuits à des températures inférieures, nos mesures Auger ou XPS ne détectent pas de paliers de composition bien définis qui pourraient correspondre aux siliciures intermédiaires Fe<sub>3</sub>Si, FeSi, observés en couches épaisses. Ceux-ci existent sûrement mais de façon inhomogène et indiscernable par nos techniques.

- Les films de FeSi<sub>2</sub> obtenus semblent stables entre leur température de formation et 650°C environ, au delà il se rompent en îlots tridimentionnels et découvrent d'importantes aires de substrat nu.
- Sur la face (111) du silicium, la couche est en épitaxie complète, bien que plusieurs orientations coexistent. La microscopie électronique montre que seule la phase orthorhombique  $\beta$  est formée dans nos conditions de préparation.
- Sur la face (100) aucune orientation épitaxique n'est détectée alors que sur la face (100) vicinale, on observe une épitaxie partielle.
- La technique d'élaboration séquentielle, dite template, n'améliore pas la croissance épitaxique sur la face (111), au contraire elle amène la formation de films plus discontinus et plus contraints.

- La structure électronique, de ce matériaux, dans sa bande de valence se manifeste par la prédominance des états 3d non liants du fer vers 1,4 eV sous E<sub>F</sub>, et une faible contribution des états hybridés Fe3d-Si3p vers 4 eV.
- Le caractère semiconducteur du disiliciure formé est confirmé par le comportement de sa résistivité en fonction de la température d'une part, et par les courbes d'absorption optique d'autre part.

# 2 - Etude de l'interface Fe/Si à température ambiante

Nous avons vu dans la partie précédente, que pour former du  $FeSi_2$ - $\beta$ , nous déposions du fer à température ambiante, et nous procédions ensuite à des recuits séquentiels de cette interface.

Nous avons pensé qu'il était intéressant d'étudier la physicochimie de cette jonction Fe/Si à température ambiante.

La démarche suivie pour cela a été de faire des dépôts successifs de fer sur le Si maintenu à température ambiante, et d'enregistrer à chaque étape, les données D.E.L, Auger, UPS et XPS.

# A - Etude préliminaire

Cette étude a été faite par D.E.L, Auger et UPS sur les trois surfaces de silicium : Si (100), Si (100) vicinale et Si (111).

#### Résultats Auger

L'évolution en intensité des pics Auger Si LVV (92 eV) et Fe M<sub>23</sub>VV (48 eV) en fonction du taux de recouvrement, est représentée sur la figure 35 pour les trois types de substrat utilisés. Nous avons également représenté la courbe théorique d'atténuation du signal de silicium pour un mode de croissance couche par couche, celle-ci étant calculée avec les paramètres suivants :

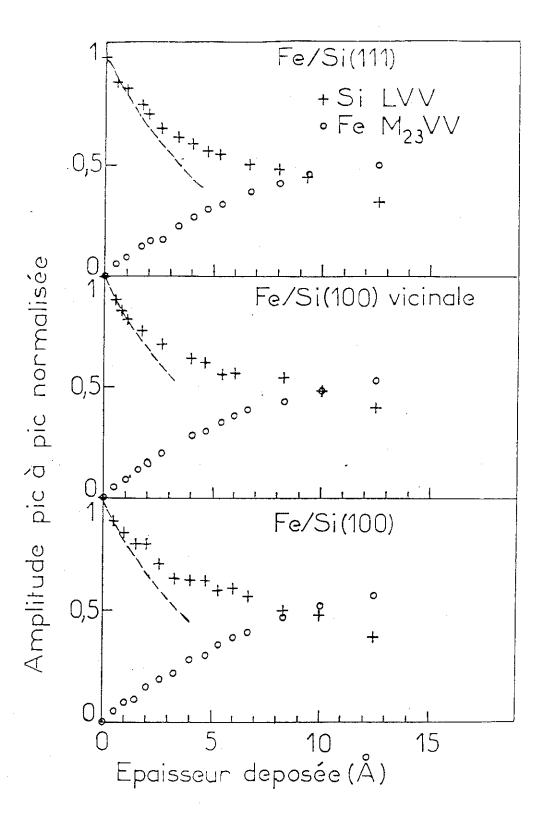


Fig.V.35) Evolution des intensités Auger  $IS_i$  LVV et  $IF_e$  MVV en fonction de l'épaisseur de fer déposée, pour les trois types de , substrat Si(111), Si(100) vicinal et Si(100). (les intensités  $I_{Si}$  et  $I_{Fe}$  ont été normalisées à celles de Si massif et de Fe massif respectivement).

---- Courbe théorique pour un mode de croissance couche par couche.

- $\lambda_{Si}$  dans le fer ~ 5 Å (cf. fig. 1 chap. III).
- Une monocouche de fer = 6.78.  $10^{14}$  et 7.8.  $10^{14}$  at/cm<sup>2</sup> pour les faces (100) et (111) du silicium respectivement c'est-à-dire 0.8 Å et 0.9Å d'épaisseur équivalente.

Une première constatation est que l'allure des courbes expérimentales est semblable quelque soit l'orientation du silicium; il ne semble pas y avoir de différence notable dans les modes de croissance sur les trois surfaces du substrat. D'autre part, l'atténuation du silicium s'écarte de la courbe théorique calculée pour une croissance couche par couche dès la première monocouche environ. Ce mode de croissance est donc à écarter. Les cas à envisager restent alors la croissance en îlots, ou l'interdiffusion. Cette possibilité n'est pas à exclure vu que le signal Auger du Si est encore détecté pour des épaisseurs supérieurs à 20 Å.

# - Observations D.E.L

Nos observations en diffraction des électrons lents peuvent se résumer de la façon suivante :

- . Sur la face (100) du silicium : les taches fractionnaires de la (2 x 1) avec les deux domaines pour la face plane, et de la (2 x 1) avec doublets pour la face vicinale disparaissent vers 5 Å et 3 Å respectivement. Au delà de ces épaisseurs, aucune structure ordonnée n'est détectée. Ces comportements permettent de déduire l'existence d'arres nues de silicium jusqu'à ces recouvrements, donc une certaine agglomération des atomes de fer en îlots. La surface vicinale est totalement recouverte par le dépôt un peu plus tôt que la face plane, ceci laisse supposer que les marches favorisent une croissance latérale des îlots.
- . Sur la face (111) du silicium : la structure (7 x 7) disparait aux environs de 1 Å de fer déposé, pour laisser place à une (1 x 1) qui se maintient jusqu'à  $\sim 20$  Å. Au delà de cette épaisseur cet ordre disparait.

La rapide disparition de la  $(7 \times 7)$  suggère que la première monocouche se forme de manière continue. Pour des épaisseurs plus importantes, le maintient du diagramme  $(1 \times 1)$  semble indiquer une épitaxie du fer sur le substrat, c'est la conclusion d'une étude effectuée par l'équipe de Hiraki sur ce système. Pour notre part, nos résultats Auger qui montrent une persistance du signal de silicium (jusqu'à 20 Å) écartent cette possibilité. Nous pensons qu'une épitaxie a bien lieu, mais que la couche est constitué d'un composé  $Fe_{1-x}$   $Si_x$   $(x \le 0,25)$  où les atomes de Si sont en sites substitutionnels dans une matrice proche de Fe, cubique centré (comme dans le cas du composé  $Fe_3Si$ ).

Notons ici, que la différence dans la morphologie du film vers les premiers stades de dépôt, dans les trois types de substrats, n'a pas pu être détectée par l'évolution des courbes d'intensités Auger.

### - Résultats UPS

L'évolution des spectres UPS en fonction de l'épaisseur déposée est quasiment identique sur les trois types de substrat. Nous avons représenté sur les figures 36 et 37 les spectres obtenus sur le Si (111) et sur le Si (100) vicinal respectivement.

Dès les premiers stades de dépôts les spectres b et b' relatifs du dépôt de ~ 1 Å de fer sur les deux surfaces présentent les mêmes structures A,B, et C aux mêmes énergies. Notons que la contribution du substrats en dessous de - 2 eV est exactement la même sur Si (111) que sur Si (100) (19), la seule différence qu'on s'attend à observer est au niveau des états de surfaces, d'autant plus que la DEL suggère une morphologie de la couche différente à cette épaisseur là sur les deux surfaces. Malheureusement, les états d du fer sont pratiquement positionnés à la même énergie que ces états de surface, d'où l'impossibilité de vérifier à quelle épaisseur exacte ils sont complètement effacés. La seule remarque que l'on puisse faire est que sur la face (100) vicinale le pic A a une intensité relative supérieur au pic correspondant sur la face (111), ce qui pourrait être attribué au fait que sur la face Si (100) vicinale il y a deux contributions : celle de l'état de surface et celle de l'état d du fer .

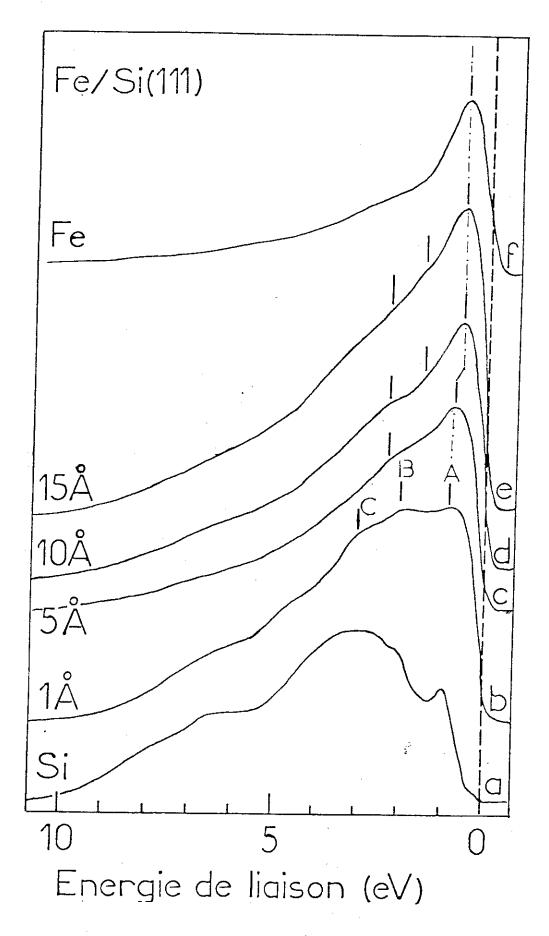


Fig.V.36) Evolution de la bande de valence UPS en fonction de l'épaisseur déposée

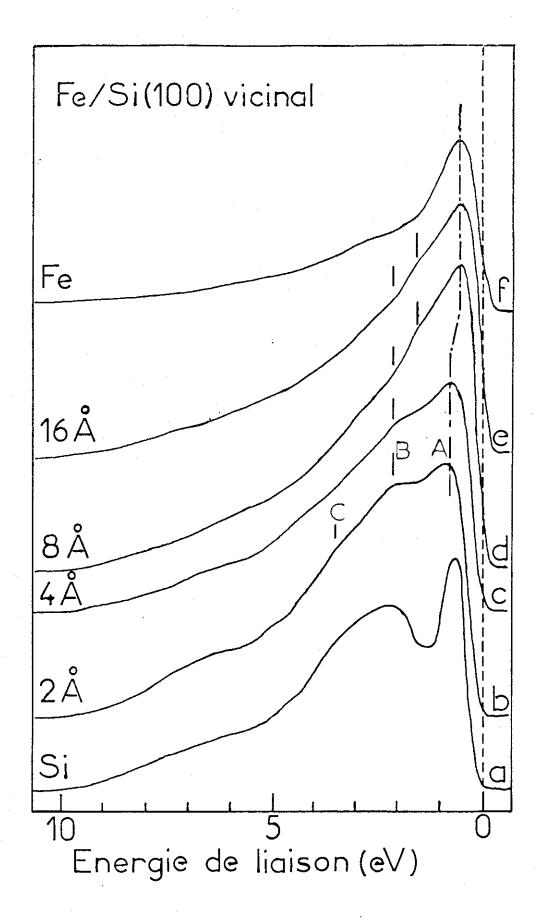


Fig.V.37) Evolution de la bande de valence UPS en fonction de l'épaisseur de fer déposée pour Fe/Si(100) vicinal .

Pour des épaisseurs plus élevées, on commence à reconnaître l'allure générale de la DOS du fer. Cependant, il existe encore de légères différences, en effet on observe de faibles structures entre 1,5 eV et 3 eV qui sont absentes dans le fer massif, et ce, même jusqu'à des épaisseurs de dépôt de l'ordre de 15 Å. Ces structures ne peuvent être dues à la contribution du substrat car à ces épaisseurs, quelque soit la morphologie de la couche, l'émission des états d du fer devient très importante (forte section efficace d'ionisation en UPS) rendant la contribution du substrat négligeable. Ces structures sont probablement dues à une interaction entre le fer et les atomes de silicium diffusés, ce qui confirme l'interdiffusion entre le fer et le silicium observée en Auger.

Ces résultats sont à comparer avec la brève étude publiée par T. Kanaji et al (20) sur les interfaces Fe/Si (111) et Fe/Si (100) à température ambiante. Ces auteurs concluent à une interface abrupte avec une croissance Stranski-Krastanov, sans l'interdiffusion que nous observons. Pour trancher cette contradiction et conclure définitivement sur le caractère abrupt ou diffus de ce type d'interface, nous avons fait une étude en ESCA, capable de nous donner des informations complémentaires.

# B - Etude approfondie par ESCA (21)

Vu la relative similitude des comportements sur les trois faces de silicium, nous n'en avons étudié qu'une seule du point de vue des propriétés physicochimiques. La face (100)vicinale a été retenue. Nous sommes conscient cependant que ceci n'est qu'un choix arbitraire et qu'une étude approfondie de l'influence de la surface sur la nature de l'interface, surtout aux premiers stade de dépôts, doit être faite sur les trois faces de silicium. Quant aux propriétés physicochimiques, nous pensons que l'essentiel des conclusions que nous avons pu tirer de cette étude sont transposables aux autres faces.

#### Résultats

Pour caractériser la nature chimique de l'interface Fe/Si par XPS, nous avons suivi l'évolution des niveaux de coeur Si2p, Fe2p<sub>3/2</sub> et Fe3p, des transitions Auger Si KLL, Si LVV et Fe LVV, et enfin de la bande de valence, et ce à chaque étape du dépôt de Fe sur Si.

#### a) Transitions Auger et niveau de coeur de Si

D'après les résultats de B. Egert et al (22) sur les différents siliciures de fer massif, les transitions Auger Si KLL et Si LVV semblent être très sensibles au changement de l'environnement chimique du silicium. En effet, ces transitions présentent un shift total d'environ 1 eV et 1,6 eV respectivement entre les différents siliciures de fer et le silicium propre. Dans notre cas, l'évolution de la raie Auger Si KLL ( $E_c \approx 1617 \; eV$ ) en fonction de l'épaisseur de fer déposée est représentée sur la figure 38-a. Au fur et à mesure que le dépôt de fer augmente cette structure présente un élargissement par rapport au silicium propre, et ce à cause de l'apparition d'un épaulement vers les hautes énergies cinétiques. Nous avons décomposé cette raie en deux composantes : la première intitulée A, dont la position en énergie cinétique est de 1617 eV, est attribuée à la contribution du substrat de silicium; la deuxième composante, intitulée B et située à 0,8 eV au dessus de la première, est attribuée à la contribution des atomes de silicium diffusés et en interaction avec le fer. Notons que pour cette décomposition, nous avons admis l'hypothèse que le pic principal (pic A) a toujours la même position en énergie cinétique, et la même largeur à mi-hauteur que le Si KLL dans le silicium propre. Nous avons représenté quelques courbes décomposées sur la figure 38-b. L'énergie cinétique du pic B (1617,8 eV) est supérieure de 0,4 eV à celle de la raie Si KLL obtenue sur le  $\beta$ -FeSi2. En se référant aux résultats de B. Egert et al (23) qui trouve que l'énergie cinétique de Si KLL dans les siliciures riches en fer est supérieure à celle trouvée dans le FeSi2 massif, il est logique de penser que la phase mixte Fe-Si formée à l'interface est plus riche en fer que le FeSi2.

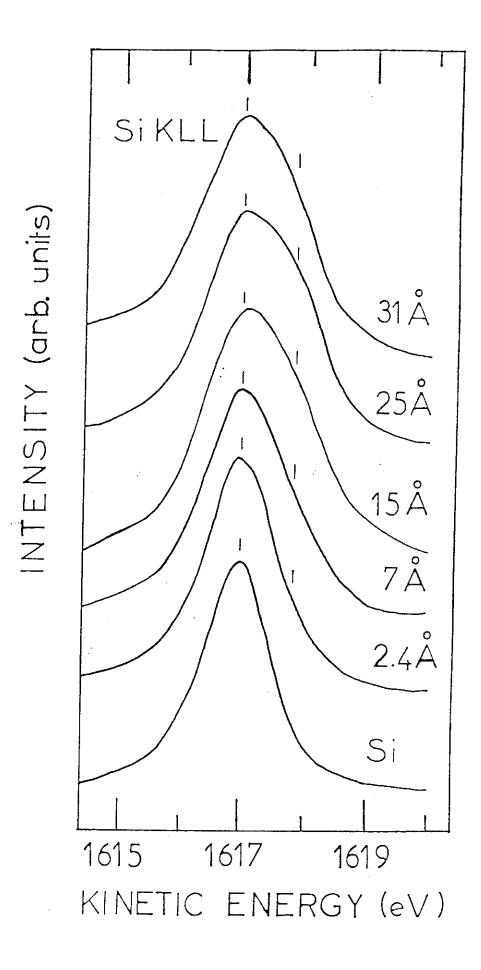


Fig.V.38.a) Evolution de la raie Auger SiKLL en fonction du dépot de fer .

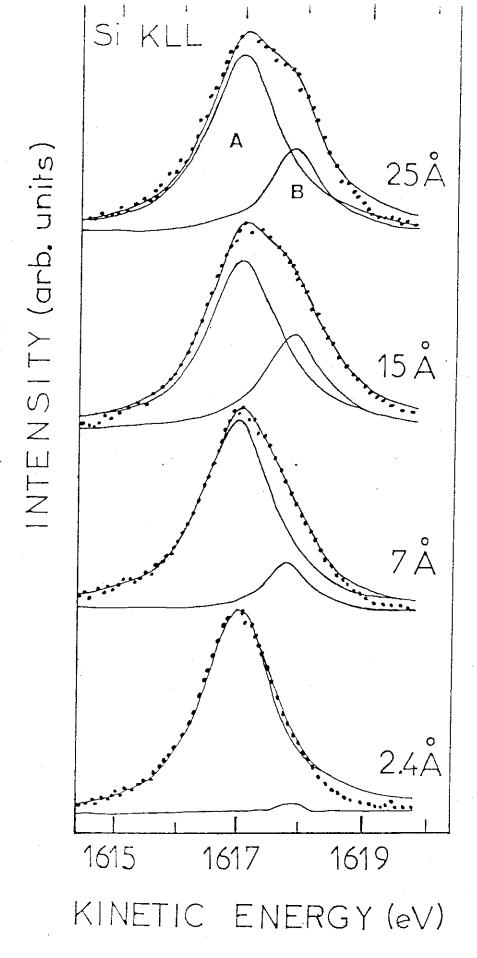


Fig.V.38.b) Décomposition des raies Auger Si KLL (—— courbe calculée et ..... courbe éxpérimentale). Pic A : contribution du Si substrat ; pic B: contribution des atomes de Si diffusés dans le fer .

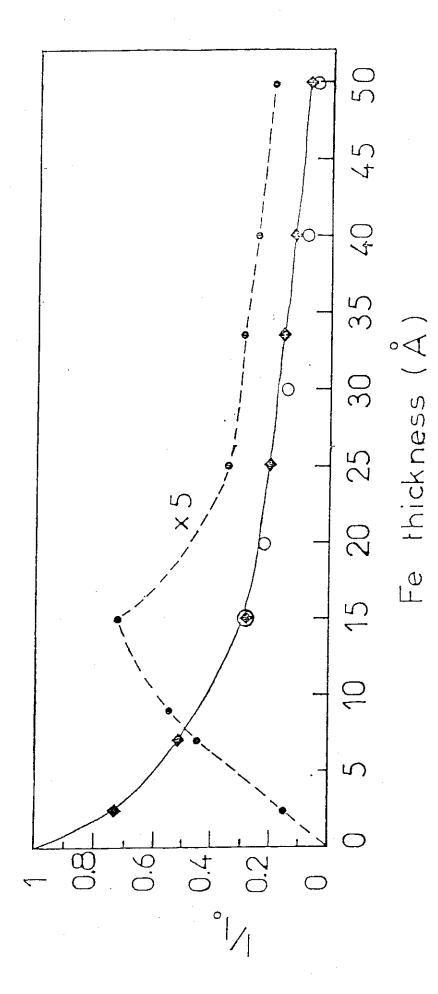


Fig. V.39) Evolution des intensités des pies A (---) et B (---) en fonction du depôt de fer. o : courbe théorique pour un mode de croissance couche par couche ( $\lambda_{Si \text{ KLL}} = 20 \text{ A}$ )

Nous avons représenté la variation des intensités (aire des pics) des pics A et B en fonction de l'épaisseur de fer déposées sur la figure 39. Entre 0 et 15 Å, l'intensité du pic A - relatif au silicium substrat - est fortement atténuée, alors que celle du pic B - relatif aux atomes de Si diffusés - croit dans cet intervalle de recouvrement. Pour les épaisseurs supérieures à 15 Å, les deux pic A et B subissent pratiquement la même atténuation, qui correspond assez bien à l'atténuation exponentielle attendue pour un mode de croissance couche par couche. Le libre parcours moyen  $\lambda_{SiKLL}$  de cette atténuation a été calculé, il est de 20 Å, valeur cohérente avec celle tabulée par Penn (23). Ces résultats nous permettent d'affirmer que l'interdiffusion entre le fer et le silicium a lieu jusqu'à 15 Å, et qu'au delà de cette épaisseur, il y a croissance de fer pur.

Nous avons estimé la composition moyenne de la phase mixte Fe + Si, pour différentes épaisseurs de fer, la méthode utilisée pour cela est exposée en annexe 2. La composition moyenne trouvée est de l'ordre de 15 % atomique de Si et 85 % atomique de Fe. Ce qui confirme donc la suggestion faite plus haut, concernant le fait que la phase interfaciale est plutôt riche en fer.

La présence d'atomes de silicium dans la couche de fer est aussi confirmée par l'évolution de la raie Auger Si LVV ( $E_c=92$  eV), en fonction de l'épaisseur de fer déposée (fig. 40). Comme le montrent les résultats obtenus dans la partie 2-A, la raie Si LVV (dont le  $\lambda$  associé est  $\sim 5$  Å) est encore détectée pour des épaisseurs de l'ordre de 15 Å, alors que pour un dépôt purement métallique et continu, cette épaisseur de 3 x  $\lambda$  aurait suffit pour l'atténuer complètement. D'autre part, et comme nous l'avons vu dans le chapitre III-2, la raie Si LVV est une autoconvolution de la densité d'état partielle du silicium. Donc toute modification dans la forme de cette raie lors du dépôt de fer indique un réarrangement dans la densité locale du silicium, à cause de son interaction avec les atomes de fer. Dans notre cas de figure il est clair que le front montant de la raie Auger Si LVV obtenue à 5 Å de Fe est différent de celui de la raie Si LVV du Si pur. Pour mieux visualiser cette modification, nous avons représenté la courbe différence entre le spectre à 5 Å de Fe et celui de Si propre, les deux spectres ayant été normalisé au maximum avant soustraction. Cette courbe différence, met en évidence une structure principale, située à

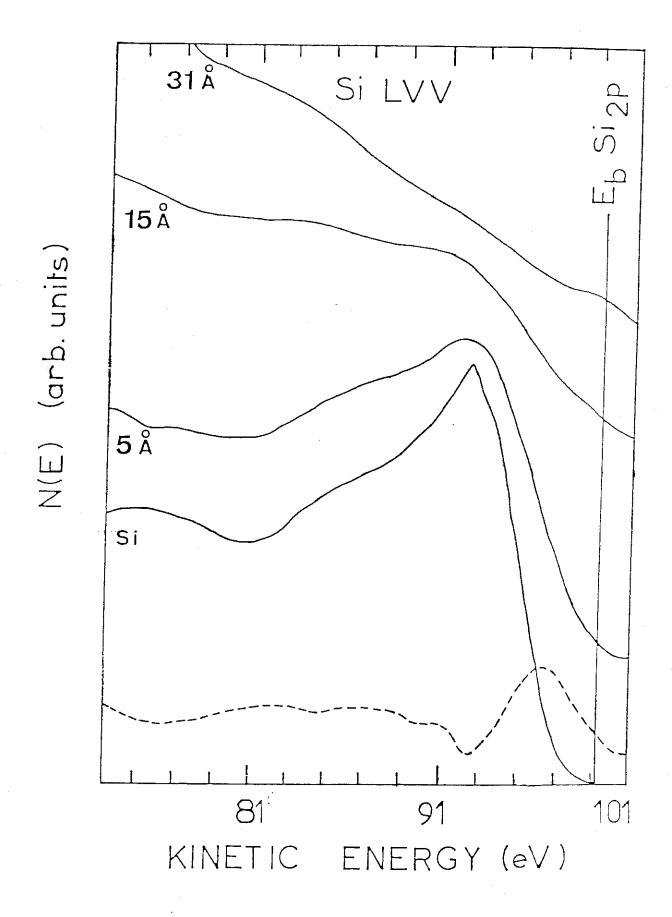


Fig.V.40) Evolution de la raie Auger Si LVV en fonction du dépôt .

---- Courbe différence entre les spectres correspondant à 5 Å de Fe et à Si pur .

96 eV en énergie cinétique, reflétant la présence de nouveaux états, près du niveau de Fermi, dans la DOS locale du silicium. Il est donc clair qu'il y a un réarrangement dans la densité d'état partielle du silicium, due à son interaction avec les atomes de Fe voisins. Nous remarquons d'autre part que la contribution de la transition Auger Fe  $M_1VV$  ( $E_c \sim 84$  eV) est très faible, elle n'a donc pas une grande influence sur la forme de la raie Si LVV.

Quant au niveau de coeur Si2p, nous n'avons détecté aucun changement de forme, ni déplacement en énergie de liaison, à la précision de nos mesures près.

# b) Transition Auger et niveaux de coeur de Fe

Les variations en énergie cinétique et énergies de liaison de la transition Auger et des niveaux de coeur du fer (Fe LVV, Fe 3p et Fe  $2p_{3/2}$ ) en fonction de l'épaisseur déposée sont représentées dans la figure 41. Celles-ci ne sont pas très importantes, en effet le Fe  $2p_{2/3}$  ne varie pratiquement pas, le Fe 3p et le Fe LVV présentent un shift de 0,64 et 0,5 eV respectivement. Cette différence de shift entre le Fe 3p et le Fe  $2p_{3/2}$  est probablement due à une plus forte interaction entre les orbitales de niveau de coeur avec les orbitales 3d de la bande de valence. La position en énergie dans le fer massif est atteinte à 50 Å pour Fe 3p et à 25 Å pour Fe LVV, cette différence est liée à la différence de libre parcours moyen ( $\sim 14$  Å pour Fe 3p et  $\sim 9$  Å pour Fe LVV)(23).

Notons que les travaux de B. Egert et al (22) sur les différents siliciures de fer, montrent eux aussi une légère variation des énergies de niveau de coeur en fonction de la concentration en silicium. La variation la plus importante a été observée sur le niveau Fe 3p, et entre le fer et le siliciure le plus riche en fer, le Fe<sub>3</sub>Si :  $\Delta E = 0.5$  eV, ce qui est dans le même ordre de grandeur que la valeur que nous avons mesurée.

Concernant la forme des pics, nous avons représenté sur la figure 42, le spectre de Fe 2p<sub>3/2</sub>, pris à une épaisseur d'environ 2,4 Å de Fe, en comparaison avec celui de FeSi<sub>2</sub>-β.

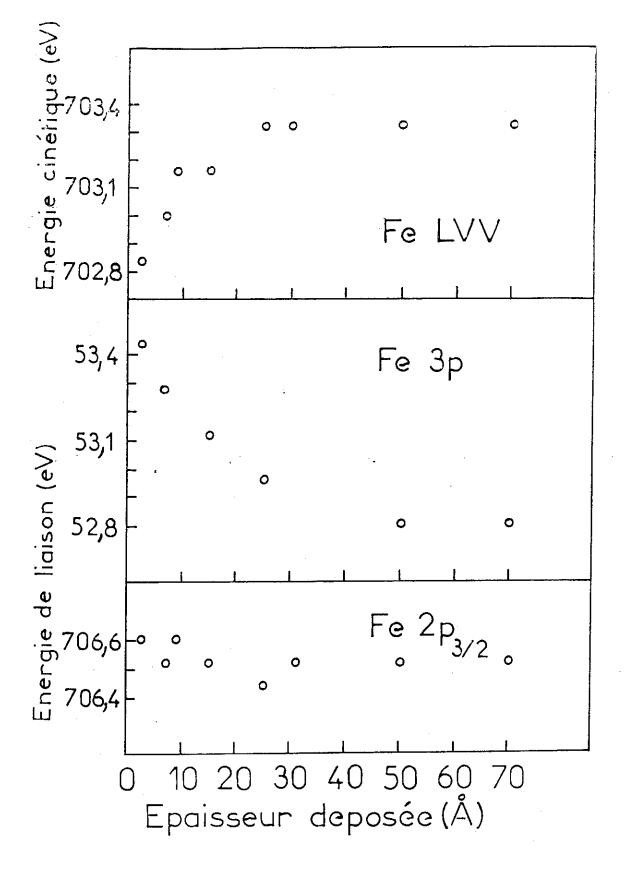


Fig.V.41) Evolution de l'énergie cinétique de la transition Auger Fe LVV, et des énergies de liaison des niveaux de coeur Fe 3p et Fe 2p<sub>3/2</sub> en fonction de l'épaisseur déposée.

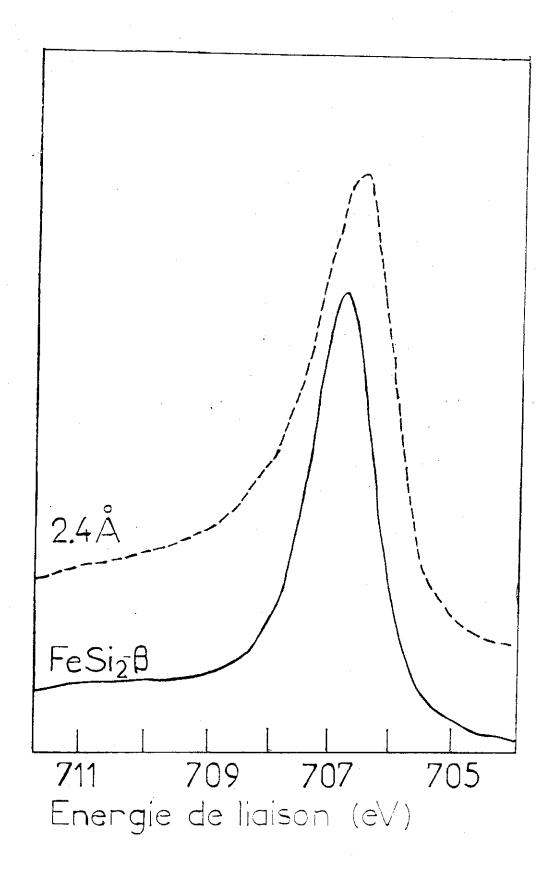


Fig.V.42) Niveaux de coeur Fe  $2p_{3/2}$  obtenus sur FeSi<sub>2</sub>- $\beta$  et sur une couche de 2,4 Å de Fe/Si(100) vicinal .

Nous remarquons que la dissymètrie du pic à haute énergie de liaison, qui rappelons le est due aux excitations multiélectroniques au voisinage du niveau de Fermi, est plus accentuée dans le spectre à 2,4 Å, ce qui confirme que la phase mixte à l'interface est plus riche en métal que le FeSi<sub>2</sub>.

La transition Auger Fe LVV ne présente pas de changement de forme particulier, à part la même dissymètrie observée sur le Fe2p.

# c) Bande de valence XPS

Les informations données par l'évolution de la bande de valence en fonction du dépôt de fer sont en accord avec les déductions obtenus des mesures précédentes. Sur la figure (43) nous avons représenté les spectres de bande de valence XPS pour différentes épaisseurs de fer. Ces spectres ont été obtenus après soustraction de la contribution de la bande de valence XPS du Si substrat. Pour cette soustraction, nous avons tenu compte de l'atténuation du signal du substrat par le dépôt, ceci en utilisant l'attenuation du Si KLL substrat et en faisant une correction sur la différence des libres parcours moyens. Il est clair qu'à faible épaisseur, ces spectres (b  $\rightarrow$  f) sont différents de la bande de valence du Fe massif, le pic A du essentiellement aux états 3d non liants a la même position en énergie de liaison entre 2,4 Å et 15 Å. Il se déplace de 0,3 eV vers E<sub>F</sub> vers 25 Å à 31 Å, et n'atteind sa valeur du Fe massif (EB ~ - 0,8 eV) qu'au bout de 50 Å d'épaisseur. Une seconde structure (pic B) située à environ EB = - 3,5 eV est plus intense dans les spectres b -> f que dans le Fe massif, ce qui semble indiquer que dans ces spectres il y a une contribution des états 3p du Si hybridés avec les états d du Fe. Nous remarquons d'autre part, une faible structure située à EB ~ - 10 eV, dans les spectres  $b \rightarrow f$  absente dans le spectre de Fe massif, cette structure est attribuée aux états 3s du silicium.

Fig V.43) Spectres de bande de valence XPS obtenus après soustraction de la contribution du substrat . - - - Spectre d (15 A) normalisé au maximum du spectre de fer .

# Discussion et modèle d'interface

Ainsi l'étude ESCA montre sans ambiguïté l'existence d'une interdiffusion entre le métal et le silicium à température ambiante, sur la face Si (100) vicinale du substrat. Avec les valeurs que nous avons mesurées, il est tentant de proposer un modèle d'interface à température ambiante :

- Dans les premiers stades de dépôt ( $\theta$  < 2,5 à 3 Å), la croissance se fait par îlots, comme l'indique l'observation du diagramme D.E.L du substrat.
- Pour les épaisseurs supérieures, le film devient continu (disparition de la (2 x 1)) et montre une composition mixte estimée à 15 % d'atomes de silicium et 85 % d'atomes de fer. Cette phase intermédiaire se forme sur une épaisseur de 15 Å environ. Au-delà, le film est purement métallique (fig. 43).

Nos mesures sont encore trop incomplètes pour avancer des modèles d'interface pour les deux autres substrats étudiés. Tout au plus on peut avancer :

- Que la similitude des courbes Auger mesurées à épaisseur de dépôt croissante, sur les trois faces, suggèrent également une interface diffuse sur le Si (100) et le Si (111).
- Sur le Si (100) la croissance initiale se fait également par îlots. Ceux-ci semblent moins plats (donc moins recouvrant à épaisseur égale) que sur le Si (100) vicinal.
- Sur le Si (111), le début de la croissance est beaucoup plus uniforme comme le révèle la très rapide disparition de la (7 x 7). La longue persistance de la (1 x 1) suggère l'épitaxie du dépôt. Celui-ci pourrait être comme sur la surface Si (100) vicinale un composé  $Fe_{1-x}$  Si<sub>x</sub> (avec  $x \le 0,25$ ) où les atomes de Si sont en position substitutionnelle dans une matrice proche du fer cubique centré comme dans le réseau de  $Fe_3Si$ .

Enfin, il est intéressant de comparer nos résultats aux prévisions de la loi empirique proposée par Azizan et al. <sup>(24)</sup>. Ceux-ci dans le but de prévoir la nature des interfaces métaux de transition-silicium (nature diffuse ou abrupte), ont défini un rapport

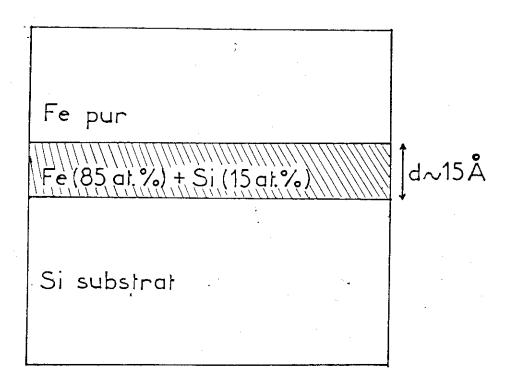


Fig.V.44) Modèle proposé pour l'interface Fe/Si(100) vicinal à température ambiante.

 $R = \frac{\Delta H_f}{\gamma}$  où  $\Delta H_f$  est l'enthalpie de formation d'un siliciure à l'interface (kcal/atomic métallique) et  $\gamma$  le coefficient de la chaleur spécifique électronique du métal (m J/mole.  $K^2$ )  $\Delta H_f$  reflète la force de la liaison chimique à l'interface qui est un frein à l'interdiffusion et  $\gamma$  reflète l'effet d'écrantage de la liaison covalente dans le silicium favorisant la fragilisation de l'édifice Si, donc l'interdiffusion. Ces auteurs ont montré que pour R > 2,6 l'interface est abrupte alors que pour R < 1,7 elle est diffuse. La majorité des métaux de transition vérifient ce modèle. Concernant l'interface Fe/Si, la phase mixte existant à l'interface a été trouvée plus riche en métal que tous les siliciures de fer connus, nous avons alors calculé le rapport R, en prenant pour  $\Delta H_f$  sa valeur dans le siliciure le plus riche en fer, le Fe<sub>3</sub>Si, où  $\Delta H_f = -5,6$  K cal / atome métallique (6),  $\gamma = 4,98$  mJ/mole (25) K², d'où R = 1,12 < 2,6. Nous avons également vérifié que R était inférieur à 2,6 pour tous les autres siliciures (FeSi, FeSi<sub>2</sub>). Le système Fe-Si vérifie donc la modèle d'Azizan qui prévoit une interface diffuse.

#### REFERENCES

- 1 Y. Dusausoy, J. Protas, R. Wandji et B. Roques. Acta Cryst. B 27, (1971), 1209.
- 2- S. Kennou, N. Cherief, R. Cinti, and T.A. Nguyen Tan Surf. Sci. 211/212, (1989), 685.
- 3 N. Cherief, R. Cinti, M. De Crescenzi, J. Derrien, T.A. Nguyen Tan and J.Y. Veuillen A paraître dans: Appl. Surf. Sci. (1989).
- 4 G. Akinci, T. Ohno and E.D. Williams
   Appl. Phys. Lett. 50 (12), (1987), 754.
- 5 N. Cherief, C. D'Anterroches, R.C. Cinti, T.A. Nguyen Tan and J. Derrien A paraître dans: Appl. Phys. Letters (1989).
- 6 M.A. Nicolet and S.S. Lau
   VLSI Electronics Editor Norman G. Einspruch Academic Press (1983).
- 7 W.B. Pearson, A. Handbook of lattice Spacings and Structures of metals and Alloys, Pergamon, New York (1958).
- 8 C. D'Anterroches Communication privée.
- 9 R.T. Tung, J.M. Gibson and J.M. Poate Phys. Rev. Lett. Vol. 50 n° 6, (1983), 429.
- 10 M. Pessa, P. Heimann and H. Neddermeyer Phys. Rev. B 14 n° 8, (1976), 3488.
- 11 L. Ley, Semiconductors and semi-metals, Vol. 21, Ed. J. Pankove (Academic Press, New York) p 385.
- 12 C. Calandra, O. Bisi and G. Ottaviani Surf. Sci. Reports 4, (1985), 271-364.
- W. Speier, E.V. Leuken, J. C. Fuggle, D.D. Sarma, K. Kumar, B. Dauth and K.H.J. Buschow
   Phys. Rev. B 39 (9), (1989), 6008.
- 14 J. H. Weaver, A. Franciosi and V.L. MoruzziPhys. Rev. B 29 (4), (1984), 3293.
- 15 L. Martinage, A. Pasturel Communication privée.
- 16 P.A. Badoz Communication privée.

- 17 M.C. Bost and J.E. MahanJ. Appl. Phys. 58 (7), (1985), 2696.
- 18 J.P. Desfour et J. Derrien Communication privée.
- 19 F.J. Himsel and T. FausterJ. Vac. Sci. Technol. A2, (1984), 814.
- 20 T. Kanaji, T. Urano, A. Hiraki and M. Iwami Proc. 8th Int. Vac. Congr. (Cannes Sept. 1980) Vol. I p 117.
- 21 N. Cherief, J. Y. Veuillen, T.A. Nguyen Tan, R. Cinti and J. Derrien Soumis à : ICSS-7 and IVC-11 Cologne Sept 89.
- 22 B. Egert and G. Panzner Phys. Rev. B 29 (4), (1984), 2091.
- 23 D.R. Penn Journal of Electron spectroscopy and related phenomena 9, 29, (1976).
- 24 M. Azizan, T.A. Nguyen Tan and J. Derrien Le vide, les couches minces, 24, (1987), 219.
- 25 C. Kittel
   "Physique de l'état solide" Dunod Université, 5ème édition, (1983) Paris.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES



Nous avons abordé le système fer-silicium à un moment où très peu d'informations étaient encore disponibles à son sujet. De ce fait, notre idée de départ a été d'explorer en priorité ses aspects les plus prometteurs : c'est-à-dire de voir s'il était possible d'obtenir la phase semiconductrice β-FeSi<sub>2</sub> pure, sur le silicium, et d'étudier la possibilité d'épitaxie sur les faces simples du Si.

Pour cela nous avons utilisé la technique S.P.E (Solid Phase Epitaxy) bien développée au laboratoire, qui consiste à déposer le métal sur le substrat à température ambiante puis à recuire l'interface obtenue pour accélérer l'interdiffusion. Nous avons eu le souci constant lors des élaborations de travailler dans les conditions les mieux définies possibles, surtout au niveau du contrôle des contaminations.

Toujours dans le même esprit, ce travail accompli, nous avons commencé l'étude plus systématique de la formation des interfaces Fe/Si à température ambiante.

Notons ici que pour l'ensemble de notre travail, nos moyens expérimentaux du laboratoire (principalement les techniques d'analyse de surface in-situ : UPS, XPS, AES et DEL), ont été utilement complétés par ceux (microscopie électronique, mesures électriques et optiques) mis en oeuvre par des collègues notamment du Centre N. Segard du CNET, qui ont bien voulu s'intéresser à nos problèmes.

En résumé nos principaux résultats sont les suivants :

- Des films minces d'environ 150 Å de FeSi<sub>2</sub>-β, peuvent être obtenus par recuit de dépôts de métal sur les surfaces simples de silicium. Le film du disiliciure se forme pour des recuits de l'ordre de 500°C. Il est stable jusqu'à ~ 650°C, au delà il se rompt, en îlots et découvre des aires de substrat présentant la reconstruction initiale.
- Dans le domaine d'épaisseur explorée (dépôt de fer < 100 Å), nos techniques d'analyse ne mettent pas en évidence des phases intermédiaires de composition bien définie (par exemple : Fe<sub>3</sub>Si, FeSi).

- La qualité cristalline des films dépend beaucoup de la face cristallographique présentée par le substrat.

#### \* Sur la face (111):

Seule la phase  $\beta$  est présente. Il coexiste deux types d'accolement épitaxiques impliquant deux plans du disiliciure très voisins cristallographiquement. Chacun de ces accolements montre trois orientations azimuthales équivalentes. Malgré ces orientations multiples l'ensemble du film est orienté. Aux épaisseurs étudiées, la couche du disiliciure n'est pas parfaitement continue, des trous y demeurent, plus nombreux pour un accolement épitaxique que pour l'autre. L'interface entre le silicium et le siliciure, observée en microscopie à haute résolution, montre une transition très abrupte et sans défauts majeurs à l'échelle de quelques angströms.

# \* Sur la face (100):

Aucune épitaxie n'est détectée, le film est totalement polycristallin. Ceci en dépit d'un plus faible désaccord paramétrique.

- \* Curieusement sur une face vicinale proche de la (100), on observe une épitaxie partielle du FeSi<sub>2</sub>-β. Les raisons de cet effet n'ont pas été déterminées.
- Bien que l'effet de l'épaisseur du dépôt initial de fer sur la cristallinité des films de FeSi2 n'ait pas été exploré de façon systématique, quelques mesures effectuées sur des films plus épais (~ 350 Å) sur la face Si (111), montrent une dégradation de qualité : ceux-ci sont plus discontinus (augmentation du nombre de trous) et présentent une orientation moins bonne. De même la méthode de dépôt séquentiel dite "template" n'améliore pas la qualité des films β-FeSi2/Si (111), au contraire les films obtenus sont beaucoup plus contraints et plus discontinus que leur semblable de même épaisseur obtenus par dépôt direct.
- Du point de vue, de la structure électronique du FeSi<sub>2</sub> formé. L'XPS montre une liaison Fe-Si avec un faible transfert de charge du Fe vers Si d'environ 0,25 électrons par atome

de silicium. La structure de la bande de valence présente une prédominance des états 3d non liants du fer centrés vers - 1,4 eV sous E<sub>F</sub>, et une faible contribution des états hybridisés Si3p-Fe 3d vers - 4 eV sous E<sub>F</sub>.

- Le caractère semiconducteur du siliciure obtenu est confirmé par le comportement de sa résistivité en fonction de la température. Les mesures d'effets Hall montrent que ce matériau est dopé P, avec une concentration de porteur relativement élevée, d'environ  $10^{18}$  cm<sup>-3</sup>. Le FeSi<sub>2</sub>-β élaboré est donc un semiconducteur dégénéré. L'origine des dopants n'a pas été étudiée, elle pourrait être due aux défauts cristallins (dislocations joints de grains...) ou à des écarts de stoechiométrie non détectables par nos moyens de mesures.
- Des mesures d'absorption optique faites sur nos couches ont révélé la présence d'un gap d'environ 0,9 eV en accord avec la valeur trouvée par Bost et Mahan sur des couches épaisses polycristallines.
- Concernant l'interface formée à température ambiante, les mesures montrent qu'elle est diffuse sans ambiguïté sur la face vicinale, jusqu'à un dépôt de fer de 15 Å environ. Au delà de cette épaisseur, c'est du métal pur qui est observé. La composition moyenne de la phase mixte intermédiaire a pu être estimée à environ 15 % at. de silicium et 85 % at. de fer. La similitude des résultats AES et UPS obtenus lors des dépôts de métal à température ambiante, suggère un phénomène d'interdiffusion semblable sur les faces (100) et (111). Sur cette dernière le dépôt étant ordonné, c'est sans doute un composé de ce type qui s'épitaxie sur le substrat.

L'ensemble des résultats que nous avons obtenus montre que ce système fersilicium est extrêmement riche et que de nombreuses voies méritent d'être approfondies. Les principales nous paraissent être les suivantes :

- Dans un premier temps, c'est l'amélioration de la qualité des films de siliciure épitaxiés sur la face Si (111), il serait utile là, de tester la technique de coévaporation utilisée avec succès dans les cas de CoSi<sub>2</sub> et NiSi<sub>2</sub> sur silicium.
- Une voie semble intéressante également, elle découle de nos résultats concernant l'épitaxie sur la face vicinale. Il serait utile là, de déterminer le rôle exact des marches sur ce phénomène, de voir si sur une face (111), elles seraient susceptibles de modifier la répartition des orientations épitaxiques trouvées.
- Concernant les propriétés électroniques du siliciure β, il est nécessaire d'en faire une caractérisation expérimentale plus fine. Ceci en utilisant le rayonnement synchrotron d'une part et les techniques d'exploration des états vides (IPE, BIS) d'autre part, pour les corréler aux calculs de bandes qui sont en cours d'affinement, actuellement.
- Enfin, sur des couches de bonne qualité, il sera important d'étudier très complètement les propriétés électriques du matériau β-FeSi<sub>2</sub> et de sa jonction au silicium pour évaluer ses applications possibles en microélectronique.

ANNEXES



### Annexe 1

Dans cette annexe, nous présenterons les valeurs du facteur de structure calculé pour quelques plans h k l de la structure  $\beta$ -FeSi $_2$ .

Nous avons:

$$F_{hkl} = \sum_{i} f_{j} \exp 2\pi i(hx_{j} + ky_{j} + lz_{j})$$

fj: facteur de forme atomique.

x<sub>j</sub>, y<sub>j</sub>, z<sub>j</sub>: positions des atomes dans la maille.

Dans FeSi<sub>2</sub>-β:

$$F_{hkl} = f_{Fe} \sum_{j1} \exp 2\pi i \ (hx_{j1} + ky_{j1} + lz_{j1}) + f_{Si} \sum_{j2} \exp 2\pi i \ (hx_{j2} + ky_{j2} + lz_{j2})$$

les indices  $j_1$  et  $j_2$  portent sur les atomes de Fe et de Si respectivement, dans la maille  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> il y a 16 atomes de Fe et 32 atomes de Si.F<sub>hkl</sub> peut s'exprimer sous la forme suivante :

Fhkl peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$F_{hkl} = f_{Fe} (FAR + i FAI) + f_{Si} (FBR + i FBI)$$

où:

FAR et FAI: sont, respectivement, la partie réelle et imaginaire du facteur de structure dû aux atomes de fer.

FBR et FBI: sont, respectivement, la partie réelle et imaginaire du facteur de structure dû aux atomes de silicium.

En pratique, on s'intéresse à la valeur de  $|F_{hkl}|^2$ , car c'est elle qui est proportionnelle à l'intensité des noeuds.

 $|F_{hkl}|^2 = (f_{Fe} FAR + f_{Si} FBR)^2 + (f_{Fe} FAI + f_{Si} FBI)^2$ 

Les valeurs de FAR, FBR, FAI et FBI sont données ci-dessous pour certaines valeurs de hkl:

hkl	FAR	FBR	FAI	FBI
100	- 6,2.10-3	- 1,84.10-2	6,38.10-3	1,18.10-4
010	- 5,94.10-3	- 1,6.10-2	6,38.10-3	2,46.10-5
001	- 5,84.10 <sup>-3</sup>	- 0,01	6,38.10-3	4,5.10-4
200	0,77	- 1,13	1,02.10-2	3,6.10-3
020	2,07	- 1,74	6,14.10-3	5,54.10-3
002	2,52	- 2,49	4,7.10-3	7,14.10-3
110	-3,5.10-7	-1.10-4	- 1.10 <sup>-5</sup>	5,97.10-5
101	0,88	1,42.10-4	- 2,8.10-3	3,67.10-4
011	2,1.10-3	- 1,19.10-2	- 4,52.10-6	- 1,93.10-4
220	-13,15	0,23	6,28.10-2	-1,33.10-3
202	- 12,7	- 0,07	- 0,06	- 4,71.10-6
022	- 12,05	- 25,07	- 5,13.10-2	0,16
300	1,51.10-2	- 5,13.10-2	0,019	- 3,7.10-5
400	13,04	- 31,9	- 5,76.10-2	0,20
040	8,78	19,8	- 3,04.10-2	- 0,12
004	7,49	17,6	- 2,23.10-2	- 0,11

Quelques applications numériques :

. 
$$|F(001)|^2 = [5,84.10^{-3} \text{ f}_{Fe} + 0.01 \text{ f}_{Si}]^2 + [6,38.10^{-3} \text{ f}_{Fe} + 4.5.10^{-4} \text{ f}_{Si}]^2$$

. 
$$|F(002)|^2 = [2,52 \text{ f}_{Fe} - 2,49 \text{ f}_{Si}]^2 + [4,7 \text{ f}_{Fe} + 7,14 \text{ f}_{Si}]^2 \times 10^{-6}$$

. 
$$|F(004)|^2 = [7,49 \text{ f}_{Fe} - 17,6 \text{ f}_{Si}]^2 + [2,23.10^{-2} \text{ f}_{Fe} + 0,11 \text{ f}_{Si}]^2$$

Ceci nous permet de voir que les noeuds (001) et (002) seront beaucoup moins intenses que les (004), voire même éteints.

#### Annexe 2

Estimation de la composition moyenne de la phase mixte Fe+Si formée à température ambiante sur l'interface Fe/Si (100) vicinal.

- L'intensité Iosi du substrat est donnée par :

$$Io_{Si} = \int_{0}^{\infty} i_{0Si} C_{Si} \exp{-\frac{x}{\lambda}} dx = i_{oSi} C_{Si} \lambda \quad (1)$$

ioSi: contribution d'un atome de Si

C<sub>Si</sub>: concentration atomique de Si (at/cm<sup>3</sup>)

 $\lambda$ : libre parcours moyen des électrons de silicium dans le Si ( $\lambda$  SiKLL = 28 Å)

- L'intensité I'os; sur une couche d'épaisseur e est donnée par :

$$I'_{Si} = \int_{0}^{\infty} i_{oSi} C'_{Si} \exp{-\frac{x}{\lambda}} dx = i_{oSi} C'_{Si} \lambda' \left[ 1 - \exp{-\frac{x}{\lambda'}} \right]$$
 (2)

avec

C'Si : concentration atomique de Si dans la couche réagie.

 $\lambda'$  = libre parcours moyen des électrons de silicium dans la couche réagie.

La relation (2) est vraie dans le cas où la couche est continue est homogène.

Nous avons donc:

$$\frac{I_{oSi}}{I'_{Si}} = \frac{C_{Si} \lambda}{C'_{Si} \lambda' (1 - exp - \frac{e}{\lambda'})}$$

$$\Rightarrow C'_{Si} = \frac{I'_{Si} C_{Si} \lambda}{I_{oSi} \lambda' (1 - exp - \frac{e}{\lambda'})}$$
(3)

\* Pour une couche fine :  $e << \lambda$  on peut écrire :

$$C'_{Si} = \frac{I'_{Si} C_{Si} \lambda}{I_{OSi} e}$$
 (4)

\* Pour des couches plus épaisses, on utilise la relation (3).

### A.N:

En faisant l'hypothèse que la phase mixte est riche en fer, on prend  $\lambda'_{SIKLL} \sim 17$  Å, qui est la valeur de  $\lambda_{SIKLL}$  dans le fer massif, nous obtenons compte tenu de nos valeurs :

\* Pour  $d_{Fe} = 2.4 \text{ Å}$ :

$$C'_{Si} = 1,6.10^{22}$$
 at / cm<sup>3</sup>

en prenant pour la concentration volumique du fer sa valeur dans le massif on a :

$$\frac{C'_{Si}}{C_{Fe}} = \frac{1.6}{8.5} = 0.19$$

Ce qui correspond à une composition moyenne d'environ ~ 16 at. % de Si.

\* Pour  $d_{Fe} = 15 \text{ Å}$ :

$$C'_{Si} = 1,53.10^{22} \text{ at / cm}^3 \Rightarrow \frac{C'_{Si}}{C_{Fe}} = 0,18$$

Ce qui correspond à une concentration moyenne d'environ 15 at. % de Si.

Notons que les concentrations de Si trouvées sont systématiquement inférieures à celles calculées dans le Fe<sub>3</sub>Si (25 %).

## RESUME

Nous avons exploré les conditions de formation du siliciure semiconducteur FeSi<sub>2</sub>-Bêta, à partir de films minces de fer (d≈ 40 Å) déposés, sous ultra-vide, sur trois différentes faces de silicium : Si (111), Si (100) et Si (100) vicinale. Les techniques de caractérisation in-situ (A.E.S, X.P.S, U.P.S, L.E.E.D), auxquelles sont associées des techniques ex-situ qui sont la microscopie électronique à transmission et les mesures électriques (résistivité et effet Hall), ont montré que le FeSi<sub>2</sub> est obtenu à partir d'une température de recuit de 500 °C. Le film est stable jusqu'à 650 °C, température au delà de laquelle il se rompt en îlots.

La qualité cristalline des films obtenus dépend beaucoup de l'orientation du substrat utilisé. Sur la face Si (111) tout le film est épitaxié. Sur la face Si (100) aucune épitaxie n'a été obtenue, et sur une face Si (100) vicinale une épitaxie partielle a été observée.

Le caractère semiconducteur des films formés a été vérifié par le comportement de leur résistivité en fonction de la température. Ils présentent cependant un dopage P fort élevé (10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>).

## MOTS CLES

Interface Fe - Si
Siliciure de fer semiconducteur
Epitaxie
Microscopie électronique à transmission
Photoémission X et UV
Structure électronique

R E P CNRS

