

50376
1988
131

Numéro d'ordre:259

50376
1988
131

THESE

présentée à

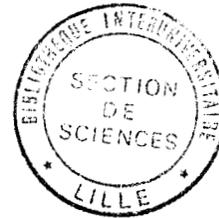
L'Université des Sciences et Techniques de Lille
Flandres-Artois

pour obtenir le grade de

Docteur en Science des Matériaux

par

Xavier WALLART
Ingénieur ISEN



**CARACTERISATION DE LA FORMATION
DES INTERFACES SILICIUM-TITANE
ET SILICIUM-SILICIURES DE TITANE**

Soutenu le 6 Juillet 1988 devant la commission d'Examen

Président	M. FOURET
Rapporteurs	M. SEBENNE M. LANNOO
Examineurs	M. FRIEDEL M. PINARD M. TORRES Mme DALMAI



A Nathalie,

à mes proches,

*"Science sans conscience
n'est que ruine de l'âme"*

Rabelais

Que toutes les personnes qui ont contribué à la réussite de cette étude trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.

Mme G. DALMAI, tout en me guidant efficacement durant ce travail, a su me laisser une liberté d'action créatrice et formatrice.

La compétence technique de M. J.P. NYS joua un rôle moteur dans l'élaboration et l'utilisation des systèmes ultra-vide. Il fut pour moi un compagnon de tous les instants qui m'apporta un soutien efficace et sans faille.

Par l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire et les encouragements qu'il m'a prodigués, M. M. LANNOO fut un soutien actif dans ce travail .

Mlle I. LEFEBVRE, par ses calculs théoriques et M. A. ROCHER, par ses photos de microscopie de grande qualité, ont contribué au niveau scientifique de ce travail.

L'ambiance sympathique créée par les membres du laboratoire m'a aidé chaque jour à accomplir ma tâche avec enthousiasme.

L'I.S.E.N. (Institut Supérieur d'Electronique du Nord) a mis à ma disposition tous les moyens matériels et humains nécessaires à la réussite de cette entreprise et m'a permis d'effectuer cette thèse dans les meilleures conditions.

M. R. FOURET m'a fait le plaisir de présider le jury .

MM. C. SEBENNE et M. LANNOO, malgré leurs nombreuses occupations, ont assumé avec diligence le rôle ingrat de rapporteurs.

MM. P. FRIEDEL, P. PINARD, J. TORRES, en tant qu'examineurs, me témoignent leur sympathie et l'intérêt qu'ils portent à cette étude.

Mme A. STIEVENARD n'a pas ménagé sa peine pour dactylographier ce mémoire et la qualité de la présentation lui est en grande partie redevable.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : LE SYSTEME Ti-Si	7
I.1. - GENERALITES	7
I.2. - MICROELECTRONIQUE ET SYSTEME Ti-Si	8
I.2.1. - Formation et cinétique de croissance de $TiSi_2$..	8
I.2.2. - Stabilité thermique de $TiSi_2$	10
I.2.3. - Oxydation de $TiSi_2$	11
I.2.4. - Conclusion	11
I.3. - PHYSIQUE DES INTERFACES DANS LE SYSTEME Ti-Si	12
I.3.1. - Formation de l'interface Ti-Si	13
I.3.2. - Recuit d'un film de Ti sur Si	15
I.4. - CONCLUSION	16
CHAPITRE II : SPECTROSCOPIE D'ELECTRONS AUGER - SPECTROSCOPIE DE PERTES CARACTERISTIQUES	
II.1. - LA SPECTROSCOPIE AUGER	23
II.1.1. - L'effet Auger dans l'atome libre	23
a - Aspect énergétique	24
b - Probabilité de transition	26

II.1.2.	- L'effet Auger dans les solides	27
a	- Généralités	27
b	- Transitions impliquant des électrons de valence : type ABV ou AVV' : modèle simple	28
c	- Transitions de type ABV ou AVV' : corrections à apporter au modèle simple	30
II.1.3.	- La spectroscopie Auger	32
a	- De l'émission Auger au spectre Auger	32
b	- Analyse quantitative	34
b.1.	- Section efficace d'ionisation	35
b.2.	- Facteur de rétrodiffusion	35
b.3.	- Profondeur d'échappement	36
b.4.	- Application de l'analyse quantitative	38
c	- Analyse chimique	39
II.2.	- SPECTROSCOPIE DE PERTES D'ENERGIE DES ELECTRONS MOYENNE RESOLUTION	40
II.2.1.	- Excitations électroniques dans les solides ..	41
a	- Plasmas de volume	41
a.1.	- Pulsation propre des oscillations de plasma	42
a.2.	- Oscillations de plasma et fonction diélectrique	42
a.3.	- Relation de dispersion	44
a.4.	- Domaine d'existence	44
b	- Plasmons de surface	45
c	- Transitions électroniques individuelles	45
c.1.	- Généralités	45
c.2.	- Transitions électroniques individuelles et fonction diélectrique	46
c.3.	- Transitions électroniques individuelles et pulsations de plasma	47
II.2.2.	- Diffusion inélastique des électrons	47
a	- Théorie diélectrique	48
b	- Théorie quantique	49
II.2.3.	- Spectroscopie de pertes d'énergie	50
a	- Spectres E.L.S.	50
b	- Analyse des spectres E.L.S.	51

CHAPITRE III : DISPOSITIF EXPERIMENTAL - TRAITEMENT DES DONNEES 58

III.1. - DISPOSITIF EXPERIMENTAL 58

III.1.1. - Présentation de l'appareillage	58
<i>a</i> - Enceinte ultra-vide et dispositif de pompage	59
<i>b</i> - Source d'excitation - analyse	60
<i>c</i> - Appareillage spécifique	61
III.1.2. - Mise au point - Choix des conditions expérimentales	62
<i>a</i> - Analyse	62
a.1. - Analyseur à potentiel retardateur ...	62
a.2. - Analyseur hémisphérique VSW MA 50 ...	65
<i>b</i> - Evaporation	70
b.1. - Mise au point du four	70
b.2. - Mesure d'épaisseur	71
<i>c</i> - Mesure de température	71

III.2. - ANALYSE ET TRAITEMENT DES SPECTRES 72

III.2.1. - Introduction	72
III.2.2. - Programmes réalisés sur l'I.B.M. PC XT.	73
<i>a</i> - Acquisition des spectres	73
<i>b</i> - Traitement des spectres	74
III.2.3. - Analyse et traitement quantitatifs	74
<i>a</i> - Analyse quantitative des spectres Auger	74
a.1. - Choix des raies	74
a.2. - Critères appliqués sur les raies	75
<i>b</i> - Traitement	78
b.1. - Cas des croissances	78
b.2. - Cas de la diffusion	81
III.2.4. - Traitement relatif à l'analyse chimique :	
obtention de la raie d'émission Auger	82
<i>a</i> - Retrait du fond continu de secondaires	83
<i>b</i> - Déconvolution	84
b.1. - Méthode de MADDEN	84
b.2. - Méthode de TOUGAARD	86
<i>c</i> - Analyse de la raie d'émission Si $L_{23}VV$	88
c.1. - Obtention des densités d'états électroniques	89
c.2. - Synthèse de la raie Auger théorique	91

IV.1. - OBTENTION ET CARACTERISATION D'UNE SURFACE DE SILICIUM (111) OU (100) PROPRE ET D'UN FILM DE TITANE MASSIF ...	99
IV.1.1. - Choix de la procédure de nettoyage du silicium	99
a - Généralités	99
b - Nettoyage de type hydrophobique	100
c - Nettoyage chimique hydrophylque	101
IV.1.2. - Caractérisation des surfaces Si(100) et Si(111) propres	102
a - Diffraction d'électrons lents	102
b - Caractérisation Auger	102
c - Caractérisation E.L.S.	103
IV.1.3. - Caractérisation d'un film de titane pur	105
a - Caractérisation Auger	105
b - Caractérisation E.L.S.	106
IV.2. - DEPOT DE TITANE SUR SILICIUM A 25°C	106
IV.2.1. - Cas du système sans impuretés	106
a - Résultats expérimentaux	106
a.1. - Spectroscopie Auger	106
a.2. - E.L.S.	108
a.3. - Cristallographie - Morphologie	108
b - Interprétation	108
b.1. - Forme de la raie Si L ₂₃ VV	109
b.2. - Spectres E.L.S.	110
b.3. - Analyse quantitative	111
IV.2.2. - Influence des impuretés	117
a - Influence d'une contamination résiduelle de carbone sur le substrat initial	117
b - Influence de la pollution lors de l'évaporation	119
IV.3. - RECUITS DE DEPOTS REALISES A TEMPERATURE AMBIANTE	119
IV.3.1. - Recuits progressifs	120
IV.3.2. - Recuits pour 200 ≤ T ≤ 300°C	121
a - Mécanisme de diffusion	122

<i>b</i>	- <i>Etat final du système</i>	123
<i>b.1.</i>	- Spectres Auger	124
<i>b.2.</i>	- Spectres E.L.S.	124
<i>b.3.</i>	- Interprétation	125
IV.3.3.	- Recuits pour $400 \leq T \leq 500^{\circ}\text{C}$	127
<i>a</i>	- <i>Résultats expérimentaux</i>	129
<i>a.1.</i>	- Spectroscopie Auger	129
<i>a.2.</i>	- Spectres E.L.S.	129
<i>a.3.</i>	- Diffraction d'électrons lents	129
<i>b</i>	- <i>Conclusion</i>	130
IV.4.	- DEPOT DE TITANE SUR SUBSTRATS DE SILICIUM CHAUFFES	132
IV.4.1.	- Dépôt de titane sur un substrat chauffé à 200°C	132
<i>a</i>	- <i>Résultats expérimentaux</i>	132
<i>a.1.</i>	- Spectroscopie Auger	132
<i>a.2.</i>	- Spectres E.L.S.	134
<i>a.3.</i>	- Diffraction d'électrons lents	134
<i>b</i>	- <i>Interprétation</i>	134
IV.4.2.	- Dépôt de titane sur un substrat chauffé à 300°C	138
<i>a</i>	- <i>Résultats expérimentaux</i>	138
<i>a.1.</i>	- Spectroscopie Auger	138
<i>a.2.</i>	- Spectres E.L.S.	139
<i>b</i>	- <i>Interprétation</i>	139
IV.4.3.	- Dépôt de titane sur un substrat chauffé à 400°C	144
<i>a</i>	- <i>Résultats expérimentaux</i>	144
<i>a.1.</i>	- Spectroscopie Auger	144
<i>a.2.</i>	- Spectres E.L.S.	144
<i>a.3.</i>	- Cristallographie - Morphologie	145
<i>b</i>	- <i>Interprétation</i>	145
IV.4.4.	- Influence de la vitesse de dépôt - Paramètres essentiels de la formation de l'interface ...	146
IV.4.5.	- Conclusion	148
IV.5.	- COMPARAISON ENTRE LES DEUX METHODES DE FORMATION DES SILICIURES	149
CONCLUSION GENERALE	155

LISTE DES ABBREVIATIONS

- A.E.S. : Auger Electron Spectroscopy
Spectroscopie d'électrons Auger
- D.A.P.S. : Disappearance Potential Spectroscopy
Spectroscopie du potentiel de disparition
- D.E.L. : Diffraction d'électrons lents
- E.L.S. : Electron Energy Loss Spectroscopy
Spectroscopie de pertes d'énergie des électrons
- E.S.C.A. : Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
Spectroscopie d'électrons pour l'analyse chimique
- M.E.I.S. : Medium Energy Ion Scattering
Rétrodiffusion d'ions de moyenne énergie
- R.F.A. : Retarding Field Analyser
Analyseur à potentiel retardateur
- S.E.M. : Scanning Electron Microscopy
Microscopie électronique à balayage
- U.P.S. : Ultraviolet Photoemission Spectroscopy
: Spectroscopie de photoémission excitée par ultra-violet
- X.P.S. : X-ray Photoemission Spectroscopy
: Spectroscopie de photoémission excitée par rayons X

INTRODUCTION

Durant ces dernières années, l'effort de l'industrie des semi-conducteurs s'est porté sur l'intégration à très grande échelle des circuits intégrés afin d'en augmenter la vitesse et d'en réduire l'encombrement et l'on aborde aujourd'hui l'ère des technologies submicroniques (VLSI-ULSI). Cette évolution a deux conséquences principales : la nécessité de trouver de nouveaux matériaux d'interconnexion et l'importance croissante du rôle des interfaces.

Dans la structure classique d'un transistor MOS en technologie 2-3 μm (LSI), l'aluminium sert aux contacts de source et drain tandis que le polysilicium fortement dopé sert au contact de grille. Avec la diminution des dimensions, ce schéma de métallisation est remis en question aussi bien au niveau de la grille que des zones source et drain [1,4]. Concernant ces dernières, le problème vient de la dissolution du silicium dans l'aluminium [2] qui pénètre ainsi dans la jonction. Cette pénétration engendre des courants de fuite importants et peut, dans certains cas, court-circuiter la jonction. La solution consistant à employer de l'aluminium contenant 1% de silicium est inefficace [1,3]. Au niveau de la grille, la résistivité du polysilicium, typiquement 500 à 1000 $\mu\Omega\text{cm}$, devient trop importante et conduit à des constantes de temps RC élevées qui détériorent la vitesse du dispositif [5,6,7].

Ces deux problèmes ont amené les technologues à utiliser les siliciures de métaux réfractaires. Ceux-ci sont le plus souvent formés par recuit thermique d'un film de métal déposé sur un substrat de silicium. Dans ce cas, la quantité de silicium consommée et donc le profil du contact source ou drain peuvent être contrôlés par le temps et la température de recuit [1]. D'autre part, la résistivité des siliciures, dans la plupart des cas inférieure ou égale à 100 $\mu\Omega\text{cm}$ [8], est beaucoup plus faible que celle du polysilicium de grille. De plus, leur utilisation est compatible avec les procédés de fabrication existants et ils peuvent notamment être

oxydés. L'utilisation de siliciures au niveau de la grille et des contacts source et drain a conduit au développement du procédé "salicide" (self-aligned-silicide) [4,6,9].

Parmi les siliciures de métaux réfractaires, le disiliciure de titane, $TiSi_2$ semble prometteur car il a la plus faible résistivité : $15\mu\Omega\text{cm}$. D'autre part, il commence à être utilisé avec succès en procédé "salicide" [6,9]. Le type de structure ainsi formée est représentée sur la figure 1.

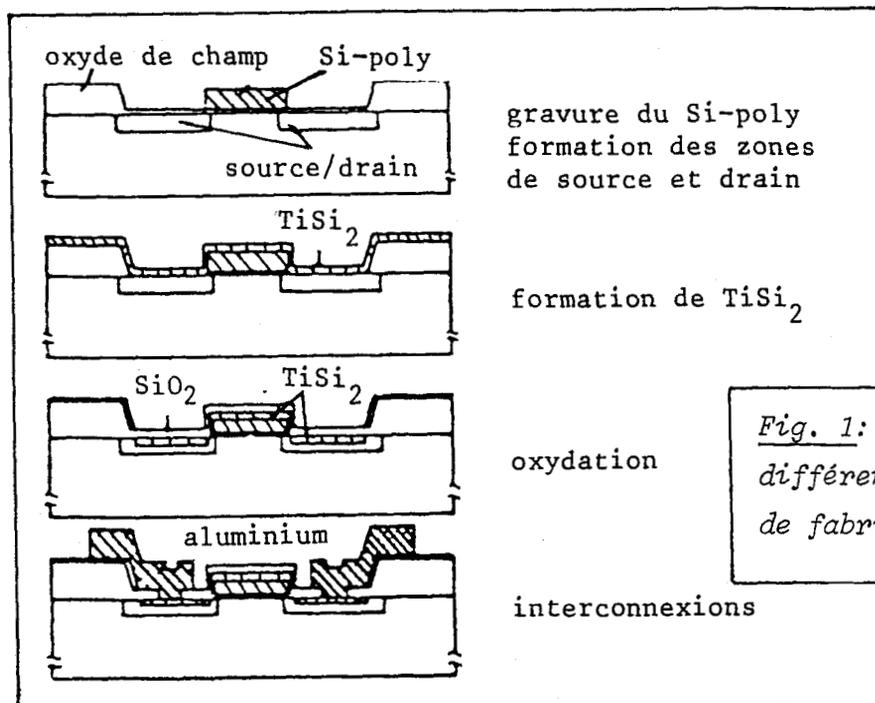


Fig. 1: Schéma de coupe illustrant différentes étapes de la procédure de fabrication utilisant $TiSi_2$.

La figure 1, outre l'utilisation de $TiSi_2$, met également en évidence un nombre important d'interfaces. Ces régions d'interface, compte tenu de la diminution des dimensions, occupent une fraction sans cesse croissante du volume de la structure. A terme, les caractéristiques électriques des circuits dépendront pour une très large part des propriétés de ces interfaces. Dans les applications microélectroniques, l'interface métal-silicium ou siliciure-silicium est considérée comme un contact. Ce dernier est caractérisé par ses propriétés électriques, contact ohmique ou redresseur (barrière de Schottky), résistance de contact, mais également par son comportement lors des étapes de procédé ultérieures à sa formation, notamment les recuits ou les oxydations qui peuvent causer des problèmes de stabilité thermique et d'adhésion.

Ces caractéristiques macroscopiques découlent cependant directement des propriétés physiques microscopiques de l'interface telles sa morphologie, sa cristallographie, sa composition chimique comme en témoignent les travaux relatifs à la barrière de Schottky [10,11,12]. Ces

propriétés physiques des interfaces jouent également un rôle prépondérant dans les super-réseaux parmi lesquels on peut citer les super-réseaux Ti-Si amorphes [13] promis à des applications dans le domaine des capteurs. La caractérisation physique et la compréhension de la formation des interfaces sont donc d'une importance capitale et, si l'on en croit Weaver [14], l'un des principaux thèmes d'étude de la physique des solides des années à venir.

Dans ce contexte, utilisation des siliciures de métaux réfractaires notamment $TiSi_2$ et importance croissante des interfaces, il nous a paru intéressant d'entreprendre une étude visant la caractérisation microscopique de la formation des interfaces Ti-Si et siliciure de titane-silicium. Comme nous le verrons dans le premier chapitre, bien qu'un grand nombre de travaux aient été consacrés au système Ti-Si, il reste pourtant encore mal connu de par la forte réactivité du titane qui, souvent, modifie le système binaire Ti-Si en un système ternaire, voire quaternaire, dont l'approche n'est guère aisée. En particulier, dans la plupart des cas, la fabrication d'un film de $TiSi_2$ requiert la formation d'une interface titane-silicium suivie d'un recuit ou la réaction directe du titane lors de son dépôt sur un substrat chauffé. Il s'avère cependant que ces étapes fondamentales sont mal caractérisées tant au niveau des conditions expérimentales à utiliser que des phases formées et des phénomènes physiques mis en jeu. Nous nous attacherons donc à l'étude de l'interface lors de ces différentes opérations en précisant les aspects chimiques, cristallographiques et morphologiques.

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé les quatre techniques suivantes :

- la diffraction d'électrons lents (DEL)
- la spectroscopie Auger (AES)
- la spectroscopie de pertes d'énergie caractéristiques moyenne résolution (ELS)
- la microscopie électronique à balayage (SEM).

Les trois premières techniques sont particulièrement adaptées à l'étude des surfaces et des interfaces puisque, du fait de la forte interaction des électrons avec la matière, elles analysent une profondeur allant de 10 à 100 Å à partir de la surface. La DEL nous renseignera sur la cristallographie des interfaces tandis que l'ELS nous donnera des informations sur leur structure électronique. L'AES nous servira à étudier

la physico-chimie de ces interfaces. Nous avons particulièrement mis l'accent sur l'utilisation de l'AES. Nous nous en sommes servis comme sonde quantitative, ce qui est son domaine d'utilisation courant, mais aussi comme sonde de la structure électronique, information potentiellement contenue dans les spectres Auger impliquant des électrons de valence. Enfin, la microscopie électronique nous aidera à préciser la morphologie des surfaces et interfaces étudiées.

Ce mémoire s'organise de la façon suivante :

- dans le Chapitre I, à partir d'une présentation des principaux travaux réalisés sur le système titane-silicium faisant ressortir les lacunes et les contradictions, nous définissons de façon plus détaillée les aspects sur lesquels porte notre étude ;
- les fondements physiques des spectroscopies Auger et ELS sont rappelés dans le Chapitre II ;
- le Chapitre III est consacré à la description du dispositif expérimental utilisé, à sa mise au point ainsi qu'à l'explication des traitements de spectres effectués ;
- les résultats obtenus sont présentés et discutés dans le Chapitre IV.

BIBLIOGRAPHIE

1. P.S. HO, "VLSI Science and Technology 1985", ed. W.M. BULLIS
S. BROYDO, The Electrochemical Society, Inc 1985, 146
2. T.M. REITH, J.D. SCHICK
Appl. Phys. Lett. 25, 524 (1974)
3. J.L. VOSSEN
J. Vac. Sci. Technol. 19, 761 (1981)
4. S.P. MURARKA
J. Vac. Sci. Technol. B4, 1325 (1986)
5. F.M. D'HEURLE
"Solid State Devices 1985", ed. P. Balk, O.G. Folberth, Elsevier
Science Publishers (1986)
6. R.A. HAKEN
J. Vac. Sci. Technol. B3, 1657 (1985)
7. A. WANG, J. LIEN
"VLSI Science and Technology 1985", ed. W.M. BULLIS
8. S.P. MURARKA
"Silicides for VLSI applications", Academic Press (1983)
9. T. YACHI, S. SUYAMA
J. Vac. Sci. Technol. B3, 992 (1985)
10. W.E. SPICER, I. LINDAU, P. SKEATH, C.Y. SU, P. CHYE
Phys. Rev. 44, 420 (1980)

11. M. SCHLUTER
Thin Solid Films 93, 3 (1982)
12. J. TERSOFF
J. Vac. Sci. Technol. B3, 1157 (1985)
13. D. BRASEN, R.H. WILLENS, S. NAKAHARA, T. BOONE
J. Appl. Phys. 60, 3527 (1986)
14. J.H. WEAVER
Physics Today, Janvier 1986, 24

CHAPITRE I

LE SYSTEME Ti-Si

I.1. - GENERALITES

Le système Ti-Si est largement utilisé en microélectronique et a donc donné lieu à une littérature abondante. Notre but n'est pas ici de faire une revue exhaustive des publications sur le sujet mais plutôt, à partir des papiers les plus marquants, de dégager des thèmes d'étude importants et de préciser, pour chacun d'entre eux, les aspects connus et ceux qui posent encore question.

Pour ce faire, il paraît adéquat de scinder la littérature en deux catégories. La première regroupe les études de type "microélectronique", c'est-à-dire celles qui ont pour but l'étude du comportement du système Ti-Si lors d'une étape de fabrication afin d'en déterminer les conditions optimales. Ces études sont réalisées à l'aide d'équipements industriels ou quasi-industriels. La deuxième catégorie est consacrée aux études de type "physique", à savoir celles qui visent la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu lors des différentes opérations réalisées sur le système Ti-Si. Ces études sont menées à l'aide d'équipements de laboratoire. Les deux types d'études diffèrent par les buts visés mais également par les conditions expérimentales qui, comme on le verra plus tard, ont une grande importance.

Cependant, les deux approches sont complémentaires. En effet, le microélectronicien, lors de la fabrication de composants, rencontre des difficultés et est confronté bien souvent à des problèmes physiques qu'il n'a, en général, pas les moyens (temps, matériel) de résoudre, sinon empiriquement. Une approche physique, plus fine, s'avère donc intéressante

pour permettre une meilleure compréhension et maîtrise des phénomènes rencontrés.

Dans ce chapitre, notre démarche sera donc la suivante :

- 1 - recenser les problèmes physiques importants concernant le système Ti-Si à partir de la littérature microélectronique ;
- 2 - examiner comment ces problèmes sont traités dans les études "physiques" en relevant les manques et les contradictions ;
- 3 - préciser alors notre contribution.

I.2 - MICROELECTRONIQUE ET SYSTEME Ti-Si

En microélectronique, le technologue est principalement intéressé par l'obtention d'un film de TiSi_2 de résistivité minimale et compatible avec la suite des opérations de fabrication. Plus précisément, il désire connaître les conditions de formation du disiliciure, sa stabilité thermique et son comportement vis-à-vis de l'oxydation. C'est sur ces trois points principaux que portent les études dédiées au système Ti-Si.

I.2.1. - FORMATION ET CINETIQUE DE CROISSANCE DE TiSi_2

C'est le point le plus abondamment traité dans la littérature [1 à 19]. De façon générale, la formation du disiliciure de titane se fait en deux étapes : dépôt d'un film de titane sur silicium mono ou polycristallin par pulvérisation ou par évaporation par faisceau électronique puis recuit thermique à l'aide d'un four classique ou d'un laser ou d'un procédé R.T.A. [1-17]. Cette procédure implique successivement la formation d'une interface titane-silicium durant le dépôt du film de titane et les mécanismes d'interdiffusion titane-silicium conduisant à la formation du disiliciure lors du recuit.

La qualité de l'interface titane-silicium et du film de titane déposé est d'une importance cruciale, notamment du point de vue de la

propreté chimique [18]. L.S. HUNG et al. [2] attribuent aux impuretés situées à l'interface les différences qu'ils enregistrent lors de la formation de $TiSi_2$ sur silicium mono ou polycristallin. Plus précisément, c'est l'influence de l'oxygène comme contaminant qui a été la plus étudiée. L'oxygène peut se trouver à l'interface sous forme d'oxyde interfacial formé à la suite du nettoyage de la surface de silicium [19]. Dans ce cas, PRAMANIK et al. [5] ont montré que cet oxyde a pour effet d'élever la température de formation du disiliciure et d'augmenter la rugosité de l'interface siliciure-silicium. Par contre, VAN HOUTEM et al. [14] affirment que l'oxyde ne fait que retarder le début de la formation de $TiSi_2$ sans en altérer la vitesse de croissance. L'oxygène peut également se trouver en solution dans le film de titane déposé, la solubilité maximum de l'oxygène dans le titane étant de 33%. BENTINI et al. [8, 9 et 11] ont montré que pour des films de titane saturés en oxygène, la vitesse de réaction peut diminuer d'un ordre de grandeur. Par contre, VAN HOUTEM et al. [14] trouvent que le rythme de croissance du $TiSi_2$ est indépendant de la concentration initiale en oxygène du film de titane tant que celle-ci est inférieure à 23%.

Lors de la formation du $TiSi_2$, le silicium est l'espèce diffusante dominante [20]. D'après plusieurs études [2,6,7,11], la croissance de $TiSi_2$ suit une loi en \sqrt{t} correspondant à une formation du siliciure gouvernée par la diffusion. Cependant, cette cinétique est contredite par AUMANN et al. [21] tandis que BENTINI et al. [9] soulignent qu'en présence d'oxygène dans le film de titane, la formation du $TiSi_2$ est contrôlée par des phénomènes de nucléation. Ceci met en évidence le rôle prépondérant de l'interface initiale. D'autre part, les mécanismes favorisant la diffusion restent mal expliqués bien que l'importance de la diffusion par joints de grains soit souvent évoquée [22].

L'ordre d'apparition et l'identification des phases formées lors du recuit diffèrent selon les auteurs et restent incertains. Le seul fait acquis est la formation du disiliciure comme phase finale obtenue à une température de l'ordre de 700°C. Précédant cette phase finale, MURARKA et al. [6] ne détectent que $TiSi$ alors que BENTINI et al. [8,9] identifient également Ti_5Si_3 . Le diagramme des phases du système Ti-Si [23] est relativement de peu d'utilité lors de l'étude du début de réaction où les critères d'équilibre thermodynamique sont mal remplis. Ceci peut d'ailleurs donner lieu à des phases métastables comme la structure C49 du $TiSi_2$ [4]. Celle-ci est orthorhombique comme la structure C54 de la phase stable avec

des paramètres de maille légèrement différents mais apparaît à une température plus basse. De plus, comme le remarquent BEYERS et SINCLAIR [24,25], dans le cas de présence d'oxygène, l'équilibre des phases doit être prédit à l'aide du diagramme ternaire Ti-Si-O.

La cinétique de croissance, la température de formation du $TiSi_2$ ainsi que la qualité du film obtenu dépendent en grande partie des impuretés présentes à l'interface et dans le film de Ti déposé. Dans un procédé microélectronique où les impuretés sont inévitables compte tenu des vides utilisés, ceci pose un problème de reproductibilité, de fiabilité et éventuellement de faisabilité. Suivant leur nature, leur localisation initiale et leur mobilité, les impuretés peuvent élever la température de formation du siliciure, dégrader la microstructure du film en modifiant localement les phénomènes de diffusion et donc la réaction et altérer les caractéristiques électriques en augmentant la résistance de contact et la résistivité du film [18]. Dans ce contexte, les travaux de TANELIAN et BLACKSTONE semblent particulièrement intéressants [26,27]. Leur méthode consiste à fabriquer le disiliciure par réaction directe d'un film de Ti déposé sur un substrat de silicium chauffé. De cette façon, les impuretés sont expulsées de la couche au fur et à mesure de la réaction qui produit donc un film plus pur et à température plus basse (550°C).

I.2.2. - STABILITE THERMIQUE DE $TiSi_2$

Dans un processus de fabrication de circuits intégrés, il y a de nombreuses étapes exigeant des traitements à haute température : diffusion et activation des dopants après implantation, oxydation, Il est donc important que le siliciure utilisé ne se dégrade pas lors des traitements thermiques.

Il s'avère pourtant que $TiSi_2$ ne soit pas très résistant aux traitements thermiques [28,31]. KUIPER [28] constate un enrichissement de la surface du siliciure en Si dès 650°C. D'autres auteurs [29,31] situent à environ 850°C la température à partir de laquelle le film de siliciure se dégrade, devient inhomogène avec l'interface Si-siliciure, au départ abrupte, devenant très rugueuse.

Les phénomènes de diffusion et de ségrégation ainsi que l'état initial de l'interface sont certainement prépondérants pour expliquer les

résultats expérimentaux mais aucune étude ne précise effectivement le rôle de ces facteurs et les mécanismes de dégradation.

I.2.3. - OXYDATION DE $TiSi_2$

Lorsque le siliciure est utilisé comme matériau de connexion de grille, son oxydation est intéressante pour former une couche d'oxyde isolant la grille [32]. Dans ce cas, on souhaite obtenir une couche de SiO_2 sans oxyde métallique et sans dégrader le siliciure [36]. Ceci impose donc que le silicium servant à la construction de la couche d'oxyde provienne du substrat après avoir diffusé dans le siliciure. Une étude de l'oxydation doit donc s'attacher à définir les conditions expérimentales permettant d'aboutir à ce résultat. Pour cela, il faut pouvoir prédire les produits de l'oxydation et les mécanismes mis en jeu dans des conditions d'oxydation données. On ne trouve cependant pas d'accord sur ces deux points dans la littérature [33,34,35]. D'HEURLE [33] constate deux comportements suivant la température, oxydation du titane à $700^\circ C$, formation de SiO_2 à $1100^\circ C$ tandis que CROS et YANG [34,35] relèvent la présence de SiO_2 à basse température. De même, D'HEURLE [33] affirme l'importance des considérations cinétiques alors que CROS [35] tente d'expliquer ses résultats par la thermodynamique.

L'importance relative des phénomènes mis en jeu est délicate à estimer [36] mais de plus, le rôle joué par la diffusion du Si à travers le siliciure met l'accent sur l'importance de l'interface initiale silicium-siliciure. D'autre part, comme le souligne TU [32], le flux de lacunes accompagnant en sens inverse la diffusion du silicium peut dégrader l'interface silicium-siliciure avec comme conséquences principales une détérioration de l'adhésion et une augmentation de la rugosité.

I.2.4. - CONCLUSION

Le système Ti-Si a fait l'objet de nombreuses études dans le domaine microélectronique portant essentiellement sur la formation du disiliciure, sa stabilité thermique et son oxydation. Ces études mettent en évidence l'importance des phénomènes liés aux interfaces. Compte tenu de la forte réactivité du titane et des conditions expérimentales utilisées, la maîtrise de ces interfaces et, à fortiori de leurs propriétés, est

difficile à assurer. Ceci explique sans doute pour une large part les désaccords enregistrés entre les différents résultats qui n'apportent pas de réponses claires aux problèmes soulevés.

A ce stade, quatre questions essentielles restent posées. Premièrement, comment se forme l'interface initiale Ti-Si? Cette interface a un rôle primordial puisqu'elle déterminera, en grande partie, les phénomènes d'interdiffusion lors des recuits thermiques. Deuxièmement, quels sont les processus de diffusion dominants conduisant à la formation du $TiSi_2$ et quelles sont les caractéristiques du film formé et de l'interface résultante? La réponse à cette question doit permettre d'optimiser les conditions d'obtention du $TiSi_2$ et de prévoir son comportement lors des traitements ultérieurs. Troisièmement, que peut-on attendre de la formation du $TiSi_2$ par dépôt de titane sur le silicium chauffé? Cette solution permet apparemment d'opérer à température plus basse et d'obtenir un film plus pur, mais il reste à préciser la morphologie de l'interface et du film obtenus. Enfin, étant donné les conditions de vide en fabrication, se pose une quatrième question : quelle est l'influence des impuretés situées aux interfaces, sur les surfaces initiales ou dans les films (principalement C et O) sur les phénomènes précédemment décrits?

Pour répondre à ces questions, il est nécessaire d'utiliser des conditions expérimentales optimales c'est-à-dire d'opérer sous ultra-vide en utilisant les techniques d'analyse de surfaces qui s'y rapportent. De cette façon, la réponse aux trois premières questions concernant le couple Ti-Si le plus pur possible peut être envisagée. La réponse à la quatrième nécessite ensuite l'introduction de doses contrôlées d'impuretés afin d'en déterminer l'influence.

I.3. - PHYSIQUE DES INTERFACES DANS LE SYSTEME Ti-Si

L'étude des interfaces dans le système Ti-Si est abordée en relation avec les phénomènes d'interdiffusion, la réactivité et la nature des liaisons Ti-Si. Pour ce faire, le suivi d'un dépôt de titane sur silicium à température ambiante et l'étude de l'évolution de l'interface lors de recuits thermiques sont les deux procédures expérimentales utilisées.

1.3.1. - FORMATION DE L'INTERFACE Ti-Si

La caractérisation de la formation de l'interface Ti-Si par suivi du dépôt de Ti sur Si à température ambiante a été réalisée par de nombreux auteurs [37 à 43]. Cependant, les résultats obtenus ainsi que leur interprétation divergent largement.

BUTZ et al. [38], par des mesures UPS et AES, ne trouvent aucun mélange entre Ti et Si de même que VAHAKANGAS [39] par DAPS et AES. Ces derniers ont de plus utilisé deux techniques de nettoyage (chauffage, bombardement - recuit) et deux types de surface (Si(100) et Si(111)). Cependant, ils constatent, par LEED, la forte perturbation du réseau de silicium engendré par un film de titane, même très peu épais. M.A. TAUBENBLATT [43] constate la modification des structures électroniques du silicium et du titane mais sans mélange important.

Par contre, RUBLOFF [40], par MEIS, observe la formation d'un film de TiSi, observation confirmée par VAN LOENEN [42] avec la même technique et par CHAMBERS [41] avec l'XPS haute résolution. IWAMI [37], par ELS, détecte également un composé d'interface et l'existence d'une épaisseur critique séparant des liaisons à caractère métallique des liaisons à caractère covalent.

RUBLOFF [40] tente d'expliquer les désaccords par les techniques employées, en laissant sous entendre que le composé serait visible en MEIS, plus sensible, et non en Auger. Cette supposition ne semble pas très convaincante compte tenu de l'épaisseur de la couche réagie constatée par certains auteurs [41,42] (entre 5 et 10 Å) et de la faible profondeur d'échappement des électrons Auger de la transition Si $L_{23}VV$ [39]. Signalons de même l'ambiguïté de l'interprétation de IWAMI [37] basée sur la différence des énergies de plasmons entre Ti, TiSi et TiSi₂, ces énergies étant comprises dans un intervalle de 2eV et les spectres enregistrés avec une résolution de 0,5 à 1 eV.

Les causes des divergences entre les résultats sont sans doute à rechercher ailleurs, dans les méthodes utilisées :

- lors du nettoyage de l'échantillon
- lors du dépôt du film de titane : vitesse, pureté
- lors de l'interprétation des résultats.

Concernant le premier point, VAHAKANGAS [39] a montré que le changement de procédure de nettoyage in-situ (chauffage ou bombardement-recuit) n'induisait pas de modification de la réactivité mais changeait seulement la mobilité en surface. Il faut également considérer l'influence du nettoyage chimique préalable ex-situ. En effet, bien souvent, il laisse sur la surface, outre un oxyde natif, une contamination résiduelle de carbone [44,45,46] qui s'avère difficile à éliminer. Dans ce cas, il a été montré par l'analyse de la forme de la raie Auger du carbone [44] que le titane réagit avec le carbone pour former du TiC. Le diagramme de phases ternaire Ti-Si-C permet de déduire la présence des carbures SiC et TiC pouvant faire barrière à l'interdiffusion Ti-Si [44].

La pureté du film de titane déposé sous ultra-vide est à priori optimale. Néanmoins, les techniques d'analyse utilisées peuvent requérir un temps d'acquisition des spectres plus ou moins long, ce qui, dans les premières phases du dépôt, peut entraîner une contamination parasite modifiant la suite de la croissance.

L'influence de la vitesse de dépôt est un paramètre mal connu. D'une façon générale, si l'on se réfère à la littérature concernant la croissance d'un matériau sur un autre [47,48,49], la vitesse de dépôt a une influence sur le mode de croissance du matériau. Dans le cas d'un mélange et/ou d'une réaction à l'interface, on ne peut pas à priori exclure l'importance de la vitesse de dépôt qui, de façon évidente, influe sur l'équilibre entre les différents phénomènes possibles à l'interface. Cependant, nous n'avons relevé aucune étude sur ce sujet.

Enfin, VAHAKANGAS [39] a clairement montré que l'interprétation en termes de croissance couche par couche donnée par BUTZ et al. [38] était inexacte et conduisait à une valeur erronée de la profondeur d'échappement. Ceci montre que les mêmes résultats expérimentaux peuvent, dans certains cas, donner lieu à différentes interprétations dépendant notamment du paramétrage effectué et des valeurs des paramètres utilisées.

Nous terminerons ce paragraphe par une remarque. Seul VAHAKANGAS [39] étudie l'aspect cristallographique et morphologique du dépôt. Le film déposé est polycristallin et son mode de croissance (bi ou tri-dimensionnel) dépend du nettoyage de la surface de silicium.

I.3.2. - RECUIT D'UN FILM DE Ti SUR Si

Le principe de l'expérience est directement issu des procédés microélectroniques : après dépôt d'un film de titane sur un substrat de silicium, un recuit thermique est effectué. Cependant, la complexité des phénomènes physiques impliqués ainsi que la variété des conditions expérimentales utilisées (épaisseur initiale, température de recuit, temps de recuit) rendent délicate l'interprétation des résultats. En particulier, l'identification des phases formées et des phénomènes de diffusion prépondérants suivant la température de recuit reste controversée.

Pour une température de recuit inférieure à 250°C, certains auteurs [38,40,50] n'observent aucune réaction et attribuent à la couche de siliciure interfaciale formée lors du dépôt un rôle de blocage. Lorsque la température est supérieure à 500°C, les mêmes auteurs constatent la formation de TiSi puis de TiSi₂. Dans ce cas, ils identifient qualitativement la manière dont se forment ces siliciures avec un processus classique de réaction à l'interface. Dans la même gamme de températures, TAUBENBLATT [43] parle d'une phase TiSi + Si et illustre ainsi la difficulté à préciser les phases obtenues. Pour les températures comprises entre 250 et 500°C, la situation est encore plus complexe. Il semble y avoir formation de TiSi [38,40,41,50] mais le film est très inhomogène [38,41]. RUBLOFF tente une explication par l'importance de la diffusion aux joints de grain qui conduirait à un film inhomogène avec réaction à partir de ces joints. CHAMBERS [41], par une interprétation originale et simple des intensités XPS a déterminé les coefficients de diffusion à 275 et 340°C. Il obtient une énergie d'activation de $1\text{eV} \pm 0,4\text{eV}$. L'incertitude sur cette valeur ne permet pas de trancher clairement en faveur de la diffusion par joints de grain et l'auteur reconnaît lui-même le manque de points de mesure.

Enfin, il faut relever les points délicats liés à ce type d'expérience. Outre les aspects mentionnés plus haut, nettoyage de surface et pureté du dépôt, le problème qui se pose ici est lié à l'identification des phases présentes et à leur homogénéité. Compte tenu des épaisseurs utilisées et de la réactivité complexe du système dans certains cas, il faut être très prudent dans l'identification des composés, d'autant que ceux formés à l'interface sont en quelque sorte "vus" au travers du film de titane.

TAUBENBLATT [43], pour tenter de faciliter cette identification a

recours à des considérations thermodynamiques. Dans le cas du système Ti-Si, les énergies de formation des 3 siliciures principaux sont très voisines ($\approx 30k$ cal/mole) et on ne peut donc pas en tirer de conclusion. Rappelons également que la validité des résultats thermodynamiques établis pour des films épais est discutable dans le cas des films ultra-minces, où des paramètres tels que les énergies d'interfaces deviennent importants. Enfin, l'approche de TAUBENBLATT n'utilisant pas de diagrammes ternaires pour étudier le système Ti-Si-O a été remise en cause par BEYERS [24,25].

WALSER et BENE [51] ont eux tenté de déterminer la première phase nucléant dans les systèmes silicium-métaux de transition, mais leur "règle" n'est pas universelle et en particulier ne s'applique pas au système Ti-Si [52] où elle prédit $TiSi_2$ comme première phase alors que c'est $TiSi$ qui est observé.

I.4. - CONCLUSION

Aux problèmes physiques soulevés, aucune réponse précise n'a pu être apportée. En particulier, la connaissance du système Ti-Si pur, sans impuretés, n'est pas acquise et trois questions essentielles restent posées.

D'abord, comment se forme l'interface Ti-Si à température ambiante ? Est-elle abrupte [38,39] ou existe-t-il un composé d'interface [40,41,42] ? Suivant les auteurs et les techniques utilisées, la réponse varie. Nous nous efforcerons donc d'étudier les aspects chimiques, cristallographiques et morphologiques de cette interface. Ceci nous amènera, auparavant, à discuter les méthodes de nettoyage in situ et ex situ (chimiques) utilisées pour l'obtention d'une surface initiale propre.

Ensuite quelles sont les phases formées et comment se forment elles lors du recuit d'un film de titane déposé sur le silicium ? Nous porterons notre attention sur l'identification des phases finales formées et tenterons de quantifier les mécanismes de diffusion prépondérants.

Enfin, que se passe-t-il lors du dépôt de titane sur un substrat de silicium chauffé ? Cette approche, intéressante du point de vue technologique, n'a fait l'objet d'aucune étude sous UHV. Nous allons donc suivre l'évolution de l'interface au cours du dépôt en nous attachant à

préciser les phases formées suivant la température du substrat et leur mode de croissance (bi ou tri-dimensionnelle).

De plus, nous décrirons, dans certains cas, l'influence d'impuretés sur les phénomènes décrits.

BIBLIOGRAPHIE

1. R.J. NEMANICH, R.T. FULKS, B.L. STAFFORD, H.A. VANDER PLASS
Appl. Phys. Lett. 46, 670 (1985)
2. L.S. HUNG, J. GYULAI, J.W. MAYER, S.S. LAU, M.A. NICOLET
J. Appl. Phys. 54, 5076 (1983)
3. P. REVESZ, J. GYIMESI, E. ZSOLDOS
J. Appl. Phys. 54, 1860 (1983)
4. R. BEYERS, R. SINCLAIR
J. Appl. Phys. 57, 5240 (1985)
5. D. PRAMANIK, A.N. SAXENA, O.K. WU, G.G. PETERSON, M. TANELIAN
J. Vac. Sci. Technol. B2, 775 (1984)
6. S.P. MURARKA, D.B. FRASER
J. Appl. Phys. 51, 342 (1980)
7. R.W. BOWER, J.W. MAYER
J. Appl. Phys. Lett. 20, 359 (1972)
8. G.G. BENTINI, M. SERVIDORI, C. COHEN, R. NIPOTI, A.V. DRIGO
J. Appl. Phys. 53, 1525 (1982)
9. M. BERTI, A.V. DRIGO, C. COHEN, J. SIEJKA, G.G. BENTINI, R.
NIPOTI, S. GUERRI
J. Appl. Phys. 55, 3558 (1984)
10. G.G. BENTINI, R. NIPOTI, M. BERTI, A.V. DRIGO, C. COHEN
J. Appl. Phys. 58, 1234 (1985)

11. G.G. BENTINI, R. NIPOTI, A. ARMIGLIATO, M. BERTI, A.V. DRIGO, C. COHEN
J. Appl. Phys. 57, 270 (1985)
12. T. OKAMOTO, K. TSUKAMOTO, M. SHIMIZU, T. MATSUKAWA
J. Appl. Phys. 57, 5251 (1985)
13. M.S. FUNG, H.C. CHENG, L.J. CHEN
Appl. Phys. Lett. 47, 1312 (1985)
14. H.J.W. VAN HOUTEM, I.J.M.M. RAIJMAKERS
Preprint
15. T.P. CHOW, W. KATZ, G. SMITH
Appl. Phys. Lett. 46, 41 (1985)
16. R.J. NEMWICH, R.T. FULKS, B.L. STAFFORD, H.A. VANDER PLAS
J. Vac. Sci. Technol. A3, 938 (1985)
17. C.A. MOORE, J.J. ROCCA, G.J. COLLINS
Appl. Phys. Lett. 45, 169 (1984)
18. C.D. LIEN, M.A. NICOLET
J. Vac. Sci. Technol. B2, 738 (1984)
19. Les nettoyages utilisés en microélectronique se terminent en général par un rinçage dans HF, ce qui laisse un oxyde natif sur la surface.
20. W.K. CHU, H. KRAUTLE, J.W. MAYER, H. MULLER, M.A. NICOLET, K.N. TU
Appl. Phys. Lett. 25, 454 (1974)
21. C.E. AUMANN, J.R. JACOBS, M.S. PHILIPPS, C. PICO, N.C. TRAU, M.G. LAGALLY
IEEE VLSI Multilevel Conference, IEEE Catalog N°85CH2197-2, 363 (1985)

22. J.M. POATE, K.N. TU, J.W. MAYER
"Thin Films - Interdiffusion and reactions", éd. J.M. Poate,
K.N. Tu, J.W. Mayer, John Wiley & Sons Inc. 1978, P1
23. "Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and
Alloys"
R. HULTGREN, R.L. ORR, P.D. ANDERSON, K.K.KELLEY, John Wiley
and Sons, Inc. (1963)
24. R. BEYERS
J. Appl. Phys. 56, 147 (1984)
25. R. BEYERS, R. SINCLAIR, M.E. THOMAS
J. Vac. Sci. Technol. B2, 781 (1984)
26. M. TANELIAN, S. BLACKSTONE
J. Vac. Sci. Technol. A3, 714 (1985)
27. M. TANELIAN, S. BLACKSTONE
Appl. Phys. Lett. 45, 673 (1984)
28. A.E.T. KUIPER, G.C.J. VAN DER LIGHT, W.M. VAN DE WYGERT, M.F.C.
WILBERNSEN, F.H.P.M. HABRAKEN
J. Vac. Sci. Technol. B3, 830 (1986)
29. L.R. ZHENG, L.S. HUNG, S.Q. FENG, P. REVESZ, J.W. MAYER
Appl. Phys. Lett. 48, 767 (1986)
30. P. REVESZ, L.R. ZHENG, L.S. HUNG, J.W. MAYER
Appl. Phys. Lett. 48, 1591 (1986)
31. C.Y. WONG, L.K. WANG, P.A. Mc FARLAND, C.Y. TING
J. Appl. Phys. 60, 243 (1986)
32. K.N. TU
J. Vac. Sci. Technol. A2, 216 (1984)
33. F. D'HEURLE, E.A. IRENE, C.Y. TING
Appl. Phys. Let. 42, 361 (1983)

34. W.Y. YANG, H. IWAKURO, T. KURODA, S. NAKAMURA
Jap. Journ. Appl. Phys. 23, 1560 (1984)
35. A. CROS, C. PIRRI, J. DERRIEN
Surf. Sci 152/153, 1113 (1985)
36. F.M. D'HEURLE
"Solid State Devices 1985", ed. P. Balk, O.G. Folberth, Elsevier
Science Publishers 1986
37. M. IWAMI, S. HASHIMOTO, A. HIRAKI
Solid State Commun. 49, 459 (1984)
38. R. BUTZ, G.W. RUBLOFF, T.Y. TAN, P.S. HO
Phys. Rev. B30, 5421 (1984)
39. J. VAHAKANGAS, Y.U. IDZERDA, E.D. WILLIAMS, R.L. PARK
Phys. Rev. B33, 8716 (1986)
40. G.W. RUBLOFF, R.M. TROMP, E.J. VAN LOENEN
Appl. Phys. Lett. 48, 1600 (1986)
41. S.A. CHAMBERS, D.M. HILL, F. XU, J.H. WEAVER
Phys. Rev. B35, 634 (1987)
42. E.J. VAN LOENEN, A.E.M.J. FISCHER, J.F. VAN DER VEEN
Surf. Sci. 155, 65 (1985)
43. M.A. TAUBENBLATT, C.R. HELMS
J. Appl. Phys. 53, 6308 (1982)
44. M.A. TAUBENBLATT, C.R. HELMS
J. Appl. Phys. 59, 1992 (1986)
45. M.A. TAUBENBLATT, D. THOMSON, C.R. HELMS
Appl. Phys. Lett. 44, 895 (1984)
46. Y. ISHIKAWA, N. IKEDA, M. KENMSCHI, T. ICHINOKAWA
Surf. Sci. 159, 256 (1985)

47. J.A. VENABLES
J. Vac. Sci. Technol. B4, 870 (1986)

48. J.A. VENABLES
Proc. IXIVC-V, I.C.S.S. MADRID (1983), p26

49. G. EHRLICH
Proc. IXIVC-V, I.C.S.S. MADRID (1983), p3

50. R.M. TROMP, G.W. RUBLOFF, E.J. VAN LOENEN
J. Vac. Sci. Technol. A4, 865 (1986)

51. R.M. WALSER, R.W. BENE
Appl. Phys. Lett. 28, 624 (1976)

52. K.N. TU, J.W. MAYER
"Thin Films - Interdiffusion and reactions", ed. J.M. Poate, K.N. Tu, J.W. Mayer, John Wiley & Sons Inc. 1978, Chap. 10.

CHAPITRE II

SPECTROSCOPIE D'ELECTRONS AUGER

SPECTROSCOPIE

DE PERTES CARACTERISTIQUES

II.1. - LA SPECTROSCOPIE AUGER

L'effet Auger, découvert en 1925 par Pierre AUGER, ne connut d'applications véritables que dans les années 50 avec l'avènement des techniques du vide et de l'ultra-vide. Depuis, la spectroscopie Auger est utilisée dans de nombreux laboratoires aussi bien de recherche qu'industriels. Néanmoins, si elle fournit des informations qualitatives presque instantanément, son utilisation dans un domaine plus quantitatif et scientifique est plus délicate et pose des problèmes encore mal résolus.

Le but de ce paragraphe est de rappeler les fondements physiques de l'effet Auger avant de montrer les possibilités de la spectroscopie Auger et les problèmes liés à son utilisation.

II-1.1. - L'EFFET AUGER DANS L'ATOME LIBRE

Le principe de l'émission Auger dans un atome pour une transition ABC est symbolisé sur la figure II.1. Une excitation extérieure (rayons X, faisceau d'électrons) arrache un électron de la couche A. L'atome passe alors de son état d'énergie fondamental à un état d'énergie excité

correspondant à l'ionisation de la couche A. La désexcitation peut alors se faire de deux manières, soit par émission d'un photon, soit par émission d'un électron Auger, cette dernière étant la plus probable dans la gamme d'énergie 0-3 keV [1]. Dans ce cas, un électron de la couche B comble le trou de la couche A et l'énergie ainsi libérée est communiquée à un électron de la couche C qui est alors émis : c'est l'électron Auger.

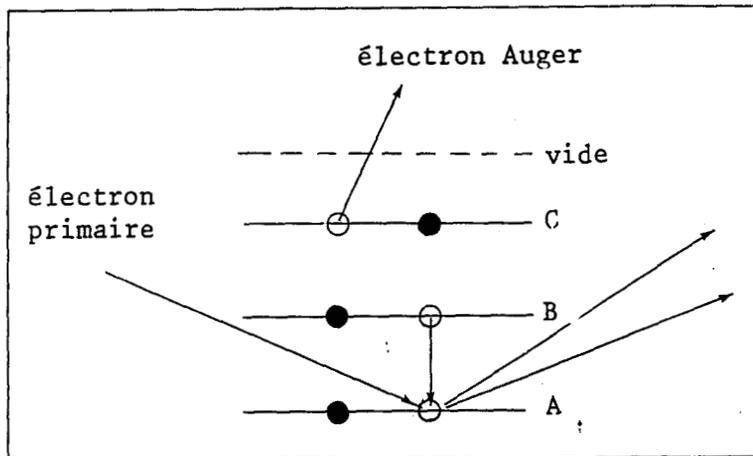


Fig. II.1 : Représentation schématique d'une transition Auger ABC dans l'atome libre.

Comme on le voit, l'électron Auger est caractéristique de l'atome qui l'a émis. Ajoutons que pour caractériser une transition, outre les trois niveaux d'énergie de l'atome impliqués, il faut donner la configuration électronique finale de l'atome soit : ABC;X [2].

**a - Aspect énergétique*

L'énergie de l'électron Auger correspond à la différence d'énergie entre l'état initial de la transition à un trou sur le niveau A et l'état final à deux trous sur les niveaux B et C dans la configuration X :

$$E_{Cin} (ABC;X) = E_i (A) - E_f (BC;X) \quad (II.1)$$

Pour expliciter la formule II.1, nous utiliserons l'approche de HOOGEWIJS et al. [3,4]. L'équation peut se réécrire :

$$E_{Cin} (ABC;X) = E_L (A) - E_L (B) - E_L^* (C;X) \quad (II.2)$$

- où :
- $E_L (A)$ et $E_L (B)$ sont les énergies de liaison respectivement de l'électron A et de l'électron B.
 - $E_L^* (C;X)$ est l'énergie nécessaire à l'émission de l'électron C quand il y a déjà un trou sur le niveau B et donnant la configuration X.

D'après le théorème de KOOPMANS [5] :

$$E_L(A) = -\varepsilon(A)$$

où $\varepsilon(A)$ est l'énergie monoélectronique de l'orbitale A.

Ceci suppose que pendant l'émission de l'électron A, les autres orbitales restent dans leur état original (approximation des "orbitales gelées"). Dans la réalité, cependant, les autres électrons de l'atome vont relaxer vers le trou A créé et en conséquence l'électron émis va se trouver dans un milieu plus répulsif : son énergie de liaison va donc diminuer d'un montant $E_R(A)$ correspondant à cette relaxation dite dynamique soit :

$$\begin{aligned} E_L(A) &= -\varepsilon(A) - E_R(A) \\ E_L(B) &= -\varepsilon(B) - E_R(B) \end{aligned} \quad (\text{II.3})$$

De même, on peut écrire :

$$E_L^*(C,X) = -\varepsilon(C,B;X) - E_R^*(C) \quad (\text{II.4})$$

Enfin,

$$-\varepsilon(C,B;X) = -\varepsilon(C) + \mathcal{F}(B,C;X) - R(B,C) \quad (\text{II.5})$$

où :

- $\mathcal{F}(B,C;X)$ est l'énergie d'interaction des deux trous dans l'état final;
- $R(B,C)$, appelée relaxation statique, décrit le fait que tous les électrons ont déjà relaxé vers le premier trou.

L'expression finale de l'énergie cinétique de l'électron Auger est donc :

$$\begin{aligned} E_{Cin}(ABC;X) &= -\varepsilon(A) - E_R(A) + \varepsilon(B) + E_R(B) \\ &+ \varepsilon(C) - \mathcal{F}(BC;X) + R(B,C) + E_R^*(C) \end{aligned} \quad (\text{II.6})$$

ou encore :

$$E_{C_{in}}(ABC;X) = E_L(A) - E_L(B) - E_L(C) - \mathcal{F}(BC;X) + R(B,C) + \Delta E_R(C) \quad (II.7)$$

avec : $\Delta E_R = E_R^*(C) - E_R(C)$

**b - Probabilité de transition*

Nous explicitons ici une forme simplifiée de la probabilité de transition, c'est-à-dire que nous négligeons tous les phénomènes de relaxation et d'interaction entre les deux trous finaux. Dans ce cas, l'énergie de l'électron Auger s'exprime par :

$$E_{C_{in}}(ABC) = E_L(A) - E_L(B) - E_L(C)$$

Le processus Auger résulte de l'interaction électrostatique entre deux électrons dans un atome initialement ionisé. La théorie des perturbations permet d'écrire la probabilité d'une telle transition :

$$\omega_{\varphi_i}(ABC) = \left(\frac{2\pi}{\hbar}\right) \sum_{\text{états finaux}} \left| \int \Phi_{\varphi}^*(1,2) \frac{e^2}{r_{12}} \Phi_i(1,2) d\tau_1 d\tau_2 \right|^2 \delta(E - E_{ABC}) \quad (II.8)$$

Dans l'état initial, l'atome a un trou sur le niveau de coeur A, $\Phi_i(1,2)$ est donc construite comme un déterminant de Slater des fonctions du niveau de coeur φ_A et du continuum φ_f . L'état final, dans lequel l'atome est laissé avec 2 trous dans les états B et C est représenté par un déterminant de Slater $\Phi_f(1,2)$ des fonctions d'onde des trous φ_B et φ_C . Dans ces conditions et en distinguant les deux configurations de spins possibles pour les trous B et C (spins semblables ou opposés) on montre [6] que :

$$\left| \iint \Phi_f^*(1,2) \frac{e^2}{r_{12}} \Phi_i(1,2) d\tau_1 d\tau_2 \right|^2 = 2|\langle BC/AF \rangle|^2 + 2|\langle CB/AF \rangle|^2$$

$$\begin{aligned} & - \langle BC/AF \rangle^* \langle CB/AF \rangle \\ & - \langle BC/AF \rangle \langle CB/AF \rangle^* \end{aligned} \quad (\text{II.9})$$

où l'on a noté :

$$\langle BC/AF \rangle = \iint \varphi_B^*(1) \varphi_C^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_A(1) \varphi_f(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (\text{II.10})$$

Dans(II.8), la sommation sur les états finaux revient à sommer toutes les façons de créer un électron Auger d'énergie E_{ABC} ou encore de créer deux trous dans les états B et C. Il faut donc prendre en compte tous les états B et C initialement occupés, d'où :

$$\omega_{fi}(E_{ABC}) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_B^{\text{occ.}} \sum_C \quad |M_{BC}|^2 \delta(E_{ABC} - E_A + E_B + E_C) \quad (\text{II.11})$$

où M_{BC} est l'élément de matrice de transition.

II.1.2 - L'EFFET AUGER DANS LES SOLIDES

**a - Généralités*

Le paragraphe précédent relatif à l'atome avait pour but d'introduire les principes physiques de base de l'émission Auger. Dans la pratique cependant, les électrons Auger ne sont pas émis par des atomes libres mais par des solides. Dans ce cas, il faut prendre en compte les propriétés et spécificités de l'état solide. En particulier, les transitions Auger pourront également se produire avec des électrons de la bande de valence du solide, donnant lieu à des transitions de type ABV (1 électron de valence) ou AVV (2 électrons de valence).

Pour une transition ABC;X ne faisant pas intervenir d'électrons de valence, on a [4,7] :

$$E_{Cin} (ABC;X) = E_L^F (A) - E_L^F (B) - E_L^F (C) - \mathcal{F}(BC;X) + R (BC) + \Delta E_R (C) \quad (II.12)$$

Les énergies de liaison E_L^F sont comptées par rapport au niveau de Fermi et obtenues expérimentalement par photoémission. Les termes $R(BC)$ et $\Delta E_R(C)$ contiennent une contribution atomique et une contribution extra-atomique.

Dans la littérature, on trouve souvent une forme plus réduite de l'équation (II.12), à savoir [8,9] :

$$E_{Cin} (ABC;X) = E_L^F (A) - E_L^F (B) - E_L^F (C) - U_{BC} \quad (II.13)$$

où U_{BC} encore noté U_{eff} est appelé interaction trou-trou dans l'état final.

Moyennant les mêmes approximations, le calcul de la probabilité de transition est le même que dans le cas de l'atome (II.11), mais cette fois, les fonctions d'ondes atomiques sont remplacées par des fonctions d'onde de Bloch. Ces dernières peuvent alors être développées suivant une base de fonctions atomiques (méthode CLOA) [6]. Cependant, dans le calcul des éléments de matrice, on ne retient que les termes intra-atomiques. En effet, MATTHEW et KOMNINOS [10] ont montré que, sauf dans les composés fortement ioniques, la contribution extra-atomique est négligeable.

**b - Transitions impliquant des électrons de valence : type ABV ou AVV : modèle simple*

En négligeant les effets de relaxation et d'interaction trou-trou dans l'état final, l'énergie de ces transitions est donnée par :

$$E_{Cin} (ABV) = E_L (A) - E_L (B) - E_L (V) \quad (II.14)$$

$$E_{Cin} (AVV') = E_L (A) - E_L (V) - E_L (V') \quad (II.14bis)$$

où A représente le niveau de coeur et V,V' deux états dans la bande de valence.

Dans cette approximation, pour écrire la probabilité de transition, il faut introduire dans l'équation (II.11) la densité d'états dans la bande de valence et remplacer les sommes discrètes par des intégrales sur la bande de valence, soit :

$$\omega_{fi}(E_{ABV}) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_B^{\text{occ.}} \int_{BV} dE_V \rho(E_V) |M_{BV}|^2 \delta(E_{ABV} - E_A + E_B + E_V) \quad (\text{II.15})$$

$$\omega_{fi}(E_{AVV'}) = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{BV} dE_V \rho(E_V) \int_{BV} dE_{V'} \rho(E_{V'}) |M_{VV'}|^2 \delta(E_{AVV'} - E_A + E_V + E_{V'}) \quad (\text{II.15 bis})$$

Si, de plus, on considère l'élément de matrice constant à travers la bande de valence, on a [8,11] :

$$\omega_{fi}(E_{ABV}) = \left(\frac{2\pi}{\hbar}\right) \sum_B |M_{BV}|^2 \rho(-E_{ABV} + E_A - E_B) \quad (\text{II.16})$$

$$\omega_{fi}(E_{AVV'}) = \left(\frac{2\pi}{\hbar}\right) (M_{VV'})^2 \int_{BV} dE \rho(E) \rho(-E_{AVV'} + E_A - E) \quad (\text{II.16 bis})$$

Les équations (II.16) et (II.16bis) montrent donc que le signal Auger est proportionnel à la densité d'états dans la bande de valence pour une transition de type ABV et à l'autoconvolution de cette densité d'états pour une transition de type AVV' [12]. Cependant, ces expressions ne tiennent pas compte :

- des effets de polarisation
- de l'interaction trou-trou dans l'état final
- de la variation de l'élément de matrice de transition à travers la bande de valence.

C'est l'importance de ces trois approximations que nous allons maintenant discuter.

**c - Transitions de type ABV ou AVV' : corrections à apporter au modèle simple*

Les effets de polarisation interviennent surtout pour les transitions de type ABV. En effet, l'état final étant constitué d'un trou de coeur et d'un trou dans la bande de valence, le spectre Auger reflètera la densité d'états au voisinage du trou de coeur $[9]\rho_C(E)$. Celle-ci sera distordue par rapport à la densité d'états en absence de trou, $\rho(E)$, par le transfert de charge vers le site du trou de coeur. RAMAKER et al. [13] ont relié $\rho_C(E)$ et $\rho(E)$ en utilisant un paramètre de polarisation \mathcal{E} :

$$\rho_C(E) = \frac{\rho(E)}{[1 - \mathcal{E}G(E)]^2 + \mathcal{E}^2 \pi^2 \rho^2(E)} \quad (\text{II.17})$$

$$\text{où } G(E) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\rho(E') dE'}{E - E'}$$

L'importance du terme d'interaction trou-trou fut mise en évidence par les spectres Auger LMM de Cu, Zn, Ge et Ga [14]. En effet, il s'est avéré que ces spectres étaient quasi-atomiques et ne pouvaient s'interpréter en termes d'auto-convolution de la densité d'états de la bande de valence.

Ce comportement quasi-atomique a été expliqué par SAWATZKY et al. [15a], s'appuyant sur les travaux de HUBBARD [15b]. Si l'interaction trou-trou (U_{eff}) est supérieure à la largeur de la bande de valence monoélectronique (W), la densité d'états à deux particules est très différente de l'auto-convolution de la densité d'états à une particule. Pour des valeurs importantes de U_{eff} , la bande à deux trous se sépare en deux régions :

- 1) une région à basse énergie de largeur $2W$ contenant $N(N-1)$ états et correspondant au cas où les deux trous sont sur des sites différents;
- 2) une région à haute énergie de caractère atomique contenant N états et correspondant au cas où les deux trous sont sur le même site.

Le spectre Auger étant donné par la densité d'états "locale" des deux trous, dans le cas des U_{eff} importants, il sera dominé par la deuxième région (caractère atomique) dont l'intensité relative est environ $1 - \frac{W^2}{U_{eff}^2}$.

Pour tenir compte de l'influence de U_{eff} , CINI [16,17] a dérivé une expression approchée du courant Auger :

$$I(E) \propto \frac{N(E)}{[1 - U_{eff} H(E)]^2 + \pi^2 [U_{eff} N(E)]^2} \quad (\text{II.18})$$

où $N(E) = \rho(E) * \rho(E)$

$$H(E) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{N(E')}{E - E'} dE'$$

L'importance des éléments de matrice de transition Auger est illustré par la transition $Si L_{23}VV$. Dans ce cas, FEIBELMAN et al. [18,19] ont montré que l'élément de matrice Auger n'est pas constant à travers la bande de valence. Leurs calculs ont démontré la prépondérance de l'émission Auger avec deux trous de caractère p dans l'état final (processus pp) sur les processus ss ou sp. Ceci implique que l'interprétation des spectres Auger de type AVV doit se faire non pas en fonction de la densité d'états locale mais des densités d'états locales partielles soit [13] :

$$I(E) \propto a_{ss} \rho_s(E) * \rho_s(E) + b_{sp} \rho_s(E) * \rho_p(E) + a_{pp} \rho_p(E) * \rho_p(E) \quad (\text{II.19})$$

avec :

- $\rho_s(E)$: densité d'états partielle de type s
- $\rho_p(E)$: densité d'états partielle de type p
- a_{ss}, a_{sp}, a_{pp} : coefficients faisant intervenir les éléments de matrice Auger.

Concernant la raie Si L_{23} VV, l'inclusion des variations de l'élément de matrice ne donne pas encore un bon accord avec le spectre expérimental. JENNISON [20] a contribué à améliorer cet accord en distinguant les charges électroniques atomiques et les charges sur la liaison. Le processus Auger étant principalement intra-atomique [10], c'est la charge atomique qui y participera principalement. Or, ce sont les états p qui contribuent surtout à la charge sur l'atome contrairement aux états s qui fournissent la charge sur la liaison. De ce fait, le processus Auger, pour le silicium, impliquera donc essentiellement des états p.

Remarquons enfin que RAMAKER et al. [13] attribuent en partie la faiblesse des contributions ss et sp à des processus de "shake off" dans l'état final dus à la relaxation importante des états s vers le trou de coeur initial.

II.1.3. - LA SPECTROSCOPIE AUGER

Avant de détailler les caractéristiques de la spectroscopie Auger, il nous faut préciser la forme sous laquelle sera enregistré le "pic" Auger dans la pratique.

** a - De l'émission Auger au spectre Auger*

Dans le cas de l'excitation par faisceau électronique, le matériau est bombardé par un faisceau d'électrons dits "primaires" et les électrons provenant de l'échantillon sont analysés en énergie. On obtient alors un spectre schématisé sur la figure II.2.

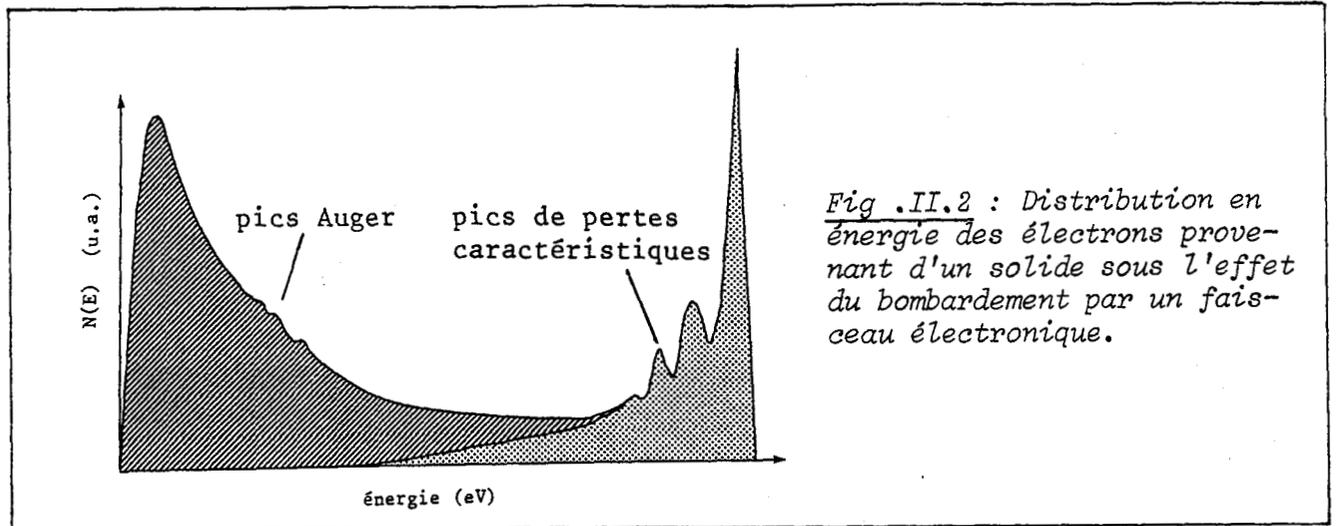


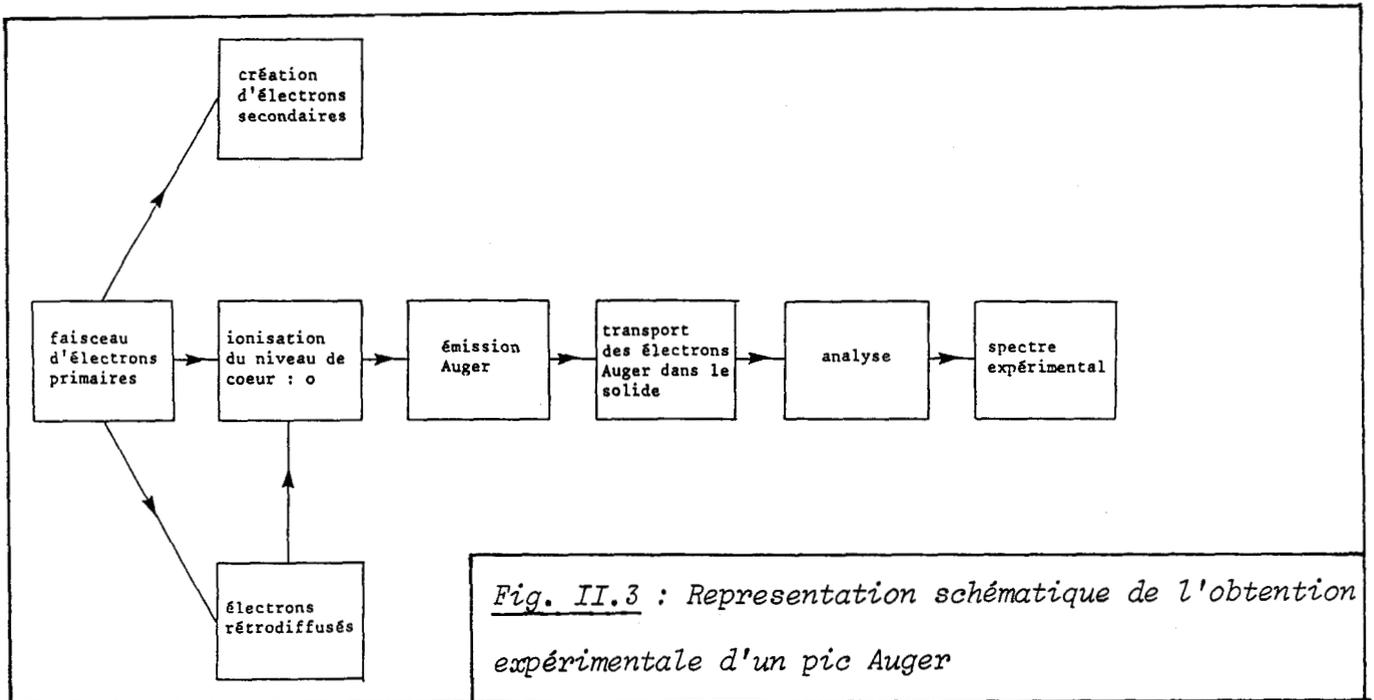
Fig .II.2 : Distribution en énergie des électrons provenant d'un solide sous l'effet du bombardement par un faisceau électronique.

La partie hachurée correspond aux électrons dits "secondaires" c'est-à-dire ceux ayant été émis par le solide sous l'effet du faisceau incident : elle comprend les électrons Auger ainsi que tous les électrons arrachés au solide par les électrons incidents. La partie non hachurée représente les électrons primaires rétrodiffusés par le solide, soit élastiquement, soit après avoir subi des pertes d'énergie caractéristiques, soit après un grand nombre de collisions inélastiques.

Suite à son émission, l'électron Auger doit sortir du solide et ce faisant subir des collisions élastiques et inélastiques. Ce transport de l'électron est décrit à l'aide d'une longueur caractéristique, la profondeur d'échappement D , qui permet de relier l'intensité de l'émission Auger à la profondeur z , $I_0(E)$, à l'intensité mesurée expérimentalement, $I(E)$:

$$I(E) = I_0(E) \exp\left(\frac{-z}{D}\right)$$

Le reste de l'intensité est redistribué à d'autres énergies. Le transport des électrons Auger dans le solide agit sur le pic d'émission Auger comme une fonction de redistribution en énergie. En tenant compte du processus initial d'ionisation, l'obtention expérimentale d'un pic Auger peut être schématisée comme suit :



Sur la figure II.3, nous avons représenté l'ionisation du niveau de coeur par les électrons primaires incidents mais aussi par les électrons rétrodiffusés les plus énergétiques qui peuvent également contribuer à cette ionisation. Le terme "analyse" symbolise la fonction de transfert de l'analyseur.

Le pic Auger expérimental obtenu a trois caractéristiques principales : son intensité, sa forme et son énergie. L'étude de l'intensité sera l'objet de l'analyse quantitative, tandis que forme et énergie permettront une analyse chimique.

** b - Analyse quantitative*

L'analyse quantitative ou semi-quantitative est l'utilisation la plus répandue de la spectroscopie Auger. Pour mettre en évidence les facteurs mis en jeu, nous commencerons par écrire une formule générale du courant Auger puis passerons rapidement en revue les différents termes importants.

Considérons un solide uniforme contenant N atomes/unité de volume irradié par un faisceau d'électrons primaires d'intensité I_p et d'énergie E_p . Si l'élément i a une concentration C_i , le courant Auger total provenant de l'ionisation du niveau d'énergie E_A est [21,22] :

$$I_i = K I_p C_i N \sigma_i(E_A, E_p) (1 - w_i(E_A)) r_i D_i \quad (\text{II.20})$$

avec :

- K : constante relative aux conditions d'analyse
- $\sigma_i(E_A, E_p)$: section efficace d'ionisation par atome
- $\omega_i(E_A)$: rendement de fluorescence : d'après l'expression empirique de BURHOP [23], il est négligeable pour des transitions d'énergie inférieure à quelques keV [2]
- r_i : facteur de rétrodiffusion
- D_i : profondeur d'échappement.

b.1. - Section efficace d'ionisation

Il n'existe pas de formule théorique universelle mais seulement des formules semi-empiriques [24] de la forme :

$$\sigma(E_A, E_p) \propto \frac{1}{E_A^2} f\left(\frac{E_p}{E_A}\right) \quad (\text{II.21})$$

La forme de la fonction f variant plus ou moins suivant les auteurs a néanmoins comme caractéristique de croître fortement à partir de $\frac{E_p}{E_A} = 1$,

de passer par un maximum pour $3 < \frac{E_p}{E_A} < 5$, puis de décroître très lentement.

Il s'ensuit donc que pour avoir une bonne section efficace d'ionisation, il faut choisir E_p aux environs de $3 - 5 E_A$.

b.2. - Facteur de rétrodiffusion

L'ionisation du niveau de coeur E_A peut se produire par les électrons primaires incidents d'énergie E_p mais également par les électrons rétrodiffusés les plus énergétiques. Ceci conduit alors à une augmentation du rendement Auger décrite par le facteur r_i . SHIMIZU al. [22,25] donnent une expression approchée du facteur r en fonction du rapport $\frac{E_p}{E_A}$ et du nombre atomique Z de l'élément :

$$r = 1 + (2,34 - 2,10 Z^{0,14}) \left(\frac{E_p}{E_A} \right)^{-0,35}$$

(II.22)

$$+ (2,58 Z^{0,14} - 2,98) \text{ pour une incidence normale}$$

$$r = 1 + (1,21 - 1,39 Z^{0,13}) \left(\frac{E_p}{E_A} \right)^{-0,33}$$

(II.22bis)

$$+ (1,94 Z^{0,13} - 1,88) \text{ pour une incidence à } 45^\circ$$

b.3. - Profondeur d'échappement

C'est certainement le paramètre le moins bien connu. Distinguons dès maintenant, à l'instar de POWELL [26], profondeur d'échappement D , longueur d'atténuation λ et libre parcours inélastique moyen λ_i . Ce dernier est la distance moyenne parcourue par un électron ayant une certaine énergie entre deux collisions inélastiques successives. La longueur d'atténuation est la distance moyenne parcourue par un électron ayant une certaine énergie entre deux collisions inélastiques successives mais dérivée à partir d'un modèle où l'on néglige la diffusion élastique : on suppose que l'électron décrit une trajectoire rectiligne. Enfin, la profondeur d'échappement est la distance normale à la surface à laquelle la probabilité qu'a un électron de sortir suivant une direction donnée est réduite d'un facteur $\frac{1}{e}$ de sa valeur originale. Dans le cas d'une atténuation exponentielle du signal avec la profondeur, D et λ sont reliées par un facteur géométrique rendant compte des conditions d'analyse comme le souligne SEAH [27] et ce sont ces paramètres qui interviennent et non λ_i . SEAH et DENCH [28] ont publié l'une des compilations les plus complètes et les plus utilisées de longueur d'atténuation. Ils en ont déduit une forme analytique "universelle" :

$$\lambda = 538 a E^{-2} + 0,41 a^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \eta m$$

pour les éléments

$$\lambda = 2170 a E^{-2} + 0,72 a^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \eta m \quad (\text{II.23})$$

pour les composés inorganiques

$$\lambda = \left(\frac{10^3}{\rho} \right) (49 E^{-2} + 0,11 E^{\frac{1}{2}}) \eta m$$

pour les composés organiques

avec :

- a : épaisseur moyenne d'une couche en ηm
- ρ : densité volumique en kg/m^3
- E : énergie de l'électron en eV

Ces formules approchées ne rendent compte que de la dépendance en énergie de λ et négligent les effets de matrice pouvant intervenir d'un composé à un autre.

Les formules dérivées par SEAH et DENCH n'ont pas de fondement théorique. Au contraire POWELL [26,29] a tenté, à partir de l'équation de BETHE pour la section efficace de diffusion inélastique, une approche plus théorique qui conduit à :

$$\frac{AE\Delta E_a}{\pi e^4 N N_a \rho \lambda} = b \text{Ln} \left(\frac{E}{\Delta E_a} \right) + b \text{Ln} c \quad (\text{II.24})$$

avec :

- A : masse molaire (en g)
- E : énergie de l'électron (en eV)
- N : nombre d'électrons de valence
- N_a : nombre d'Avogadro
- ρ : densité (g/cm^3)
- ΔE_a : énergie correspondant à la perte principale typiquement le plasmon de volume
- b et c sont des paramètres valant environ 1.

Là encore, seule la dépendance en énergie est décrite. Récemment, POWELL [30,31] et PENN [32] ont tenté d'analyser la dépendance en énergie du libre parcours inélastique moyen λ_1 en se servant de la fonction diélectrique. Ceci conduit à des formules assez complexes, délicates à utiliser. De plus, pour la spectroscopie, il faudrait pouvoir, à partir de ces valeurs de λ_1 , calculer des valeurs de λ , ce qui pose le problème mal résolu actuellement de la description du transport de l'électron dans le solide.

b.4. - Application de l'analyse quantitative

L'une des applications principales de la spectroscopie Auger est la détermination des concentrations d'éléments dans un échantillon supposé homogène. Dans ce cas, il semble que la meilleure manière de procéder soit d'utiliser des standards. A partir du signal Auger mesuré pour les éléments pris dans des conditions standards, il est possible de déterminer pour chaque élément un facteur de sensibilité S_i par rapport à un élément de référence arbitraire tel que [33,34,35] :

$$I_i = S_i I_r \quad (\text{II.25})$$

avec :

- I_i : signal Auger de l'élément
- S_i : facteur de sensibilité
- I_r : signal Auger de l'élément de référence.

Dans ce cas, lors de l'analyse d'un échantillon, la concentration de l'élément i est donnée par :

$$C_i = \frac{\frac{I_i}{S_i}}{\sum_j \frac{I_j}{S_j}} \quad (\text{II.26})$$

où j couvre tous les éléments présents dans l'échantillon.

Cette méthode néglige tous les effets provenant du changement de matériau : effets chimiques, cristallographiques...

Une autre application de l'analyse quantitative qui nous intéresse directement concerne l'étude du dépôt d'un matériau sur un substrat. En effet, l'évolution des signaux Auger de l'adsorbat et du substrat en fonction de la quantité déposée est caractéristique du mode de croissance de l'adsorbat [36 à 42]. En particulier, il est possible de déterminer si la croissance est bi ou tri-dimensionnelle et d'obtenir ainsi une information sur la morphologie de l'interface. Ces courbes d'évolution permettent également d'identifier la formation d'un composé dans le cas des interfaces réactives.

*c - Analyse chimique

La spectroscopie Auger permet une analyse chimique du matériau étudié grâce à l'étude de la position en énergie et de la forme des pics Auger. L'énergie de l'électron Auger est caractéristique de l'atome dont il provient et de l'environnement chimique de cet atome. Si cet environnement chimique est modifié, l'énergie du pic Auger doit également s'en trouver modifiée et l'on peut alors tenter de mesurer le changement de cette énergie, encore appelé déplacement chimique pour caractériser l'environnement chimique. Le déplacement Auger s'exprime par [43] :

$$\Delta E_{C_{1n}}(ABC;X) = \Delta E_L(A) - \Delta E_L(B) - \Delta E_L(C) + \Delta R(B,C) + \Delta^2 E_R(C) \quad (II.27)$$

L'équation (II.27) fait intervenir de nombreux termes et leur valeur ne peut être connue qu'en corrélation avec des mesures de déplacements ESCA [43]. Cependant, à défaut d'une identification précise de chaque terme, l'existence d'un déplacement est le signe de modifications chimiques dans l'échantillon. Il est possible de relier les valeurs de ce déplacement à la formation de tel ou tel composé moyennant une calibration préalable sur des échantillons de référence et c'est de cette façon que nous procéderons dans notre étude sur les interfaces réactives.

L'analyse de la forme des raies Auger concerne plus particulièrement les transitions de type ABV ou AVV' impliquant des électrons de valence. Dans ce cas, elle permet d'obtenir des informations

sur la densité d'états locale dans la bande de valence. Ce caractère local est l'apanage de la spectroscopie Auger, les spectres de photoémission ne donnant qu'une image de la densité d'états totale. Les liaisons chimiques impliquant les électrons de valence, tout changement de ces liaisons se répercutera sur la forme des raies. Ceci est vrai dans le cas des transitions où les phénomènes de polarisation ou d'interaction trou-trou dans l'état final sont assez faibles (Cf. §II.1.2.b, c).

Cette analyse de la forme des raies Auger n'est cependant pas triviale et c'est sans doute pour cette raison que peu d'équipes de chercheurs l'on pratiquée. En effet, seules deux équipes semblent avoir poursuivi un effort dans ce domaine : celle de RAMAKER [44] et surtout celle de HOUSTON et MADDEN [45,46]. Pour mesurer la difficulté de la tâche, reportons nous au spectre de la figure II.2. On remarque que les pics Auger obtenus expérimentalement sont d'une part superposés à un fond continu important de secondaires et de primaires rétrodiffusés et d'autre part qu'ils sont modifiés, par rapport aux pics Auger d'émission, par les pertes d'énergie subies lors du transport des électrons Auger dans l'échantillon. La procédure communément admise [44,45] pour retrouver le pic Auger d'émission est la suivante :

- 1 - Soustraire du spectre original la contribution du fond continu
- 2 - Déconvoluer le spectre ainsi obtenu par une fonction caractéristique des processus de pertes subis (comprenant la fonction d'appareillage).

Le spectre alors obtenu peut être comparé à des densités d'états calculées théoriquement ou obtenues par d'autres spectroscopies [45]. A titre d'exemple, citons l'analyse de forme de la raie Auger Si $L_{23}VV$ réalisée par HOUSTON et al. [46] qui a permis, par comparaison avec les calculs théoriques de FEIBELMAN et al. [48,19], de mettre en évidence l'effet des variations des éléments de matrice Auger.

II.2. - SPECTROSCOPIE DE PERTES D'ENERGIE DES ELECTRONS MOYENNE RESOLUTION (E.L.S.)

La spectroscopie de pertes d'énergie des électrons utilise l'interaction d'un faisceau électronique avec un solide pour sonder les

modes d'excitation caractéristiques de ce solide. Les premières expériences furent menées par transmission d'un faisceau électronique d'environ 50 keV d'énergie primaire et s'intéressaient surtout aux propriétés de volume. Plus récemment, l'étude des surfaces et interfaces a conduit à opérer avec des énergies primaires inférieures à 1 keV et donc en mode réfléchi [47], ce qui est notre cas.

D'autre part, on distingue deux types d'excitations : celles relatives aux vibrations de réseau caractérisées par des énergies de l'ordre de 10 meV, exigeant un appareillage haute résolution et celles relatives à la structure électronique mettant en jeu des énergies de l'ordre de quelques eV à quelques dizaines d'eV et accessibles à un analyseur moyenne résolution. C'est cette seconde catégorie d'excitations que nous avons étudiée.

Nous nous sommes limités à une utilisation qualitative de l'E.L.S. Aussi, nous rappellerons simplement la physique des phénomènes mis en jeu sans détailler les aspects quantitatifs. Nous commencerons par décrire les excitations électroniques existant dans un solide puis nous décrirons leur contribution dans les spectres E.L.S. Pour cela, nous nous baserons essentiellement sur la théorie diélectrique.

II.2.1. - EXCITATIONS ELECTRONIQUES DANS LES SOLIDES

Les excitations électroniques dans les solides sont soit collectives correspondant à des oscillations de plasma, soit individuelles dans le cas de la transition d'un électron vers un état de la même bande ou d'une autre bande.

**a - Plasmons de volume*

D'une manière générale, on appelle plasma un gaz fortement ionisé, c'est-à-dire un système composé d'ions positifs et d'électrons libres, de charge totale nulle. Pour les solides, cette situation est réalisée dans le cas des métaux où le gaz d'électrons libres est constitué des électrons de conduction mais aussi dans le cas des semi-conducteurs où les électrons de valence peuvent être considérés comme quasi libres.

Dès lors, si dans une région, la densité du gaz d'électrons descend en dessous de sa valeur moyenne, la charge positive des ions ne sera plus

neutralisée et exercera une force de rappel qui créera alors des oscillations longitudinales de la densité électronique que l'on appelle oscillations de plasma.

a.1. - Pulsation propre des oscillations de plasma

Si l'on appelle n la densité du gaz électrons et u le déplacement d'ensemble de ce gaz, l'équation du mouvement d'une unité de volume du gaz est [48] :

$$n m \frac{d^2 u}{dt^2} = - n e E \quad (\text{II.28})$$

où E est le champ électrique créé par le déplacement du gaz.

$$E = 4 \pi n e u \quad (\text{II.29})$$

soit :

$$\frac{d^2 u}{dt^2} + \frac{4 \pi n e^2}{m} u = 0 \quad (\text{II.30})$$

L'équation (II.30) est l'équation du mouvement d'un oscillateur harmonique de pulsation propre ω_p appelée pulsation de plasma :

$$\omega_p = \left(\frac{4 \pi n e^2}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{unités C.G.S.}) \quad (\text{II.31})$$

a.2. - Oscillations de plasma et fonction diélectrique

L'existence d'ondes longitudinales d'oscillation de la densité électronique peut être établie à partir des équations de Maxwell [49]. Ces dernières imposent :

$$\epsilon(\omega, \vec{q}) \vec{E}_L(\omega, \vec{q}) = \vec{0} \quad (\text{II.32})$$

où $\vec{E}_L(\omega, \vec{q})$ est la composante longitudinale du champ électrique.

Le champ électrique devant rester fini, il vient :

$$\epsilon(\omega, \vec{q}) = 0 \quad (\text{II.33})$$

Pour un gaz d'électrons libres, la fonction diélectrique a été calculée par LINDHARD :

$$\epsilon(\omega, \vec{q}) = 1 - \frac{e^2}{\epsilon_0 q^2} \sum_{\vec{k}} \frac{f(\vec{k} + \vec{q}) - f(\vec{k})}{E(\vec{k} + \vec{q}) - E(\vec{k}) - \hbar\omega + \frac{i\hbar}{\tau}} \quad (\text{II.34})$$

avec $\tau \rightarrow \infty$ et où f est la fonction de distribution de Fermi-Dirac.

Dans le cas où la perturbation $\hbar\omega$ est supérieure à toute transition $\vec{k} \rightarrow \vec{k} + \vec{q}$ possible et en négligeant l'amortissement ($\tau \rightarrow \infty$), l'expression (II.34) se réduit à [48] :

$$\epsilon(\omega, \vec{q}) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (\text{II.35})$$

La condition (II.33) appliquée à l'équation (II.35) conduit à :

$$\omega = \omega_p \quad (\text{II.36})$$

Dans le cas des solides, l'interaction du gaz d'électrons libres avec le solide est introduite phénoménologiquement par le temps de relaxation τ . Dans ce cas, la fonction diélectrique (II.35) se transforme en [49] :

$$\epsilon(\omega, \vec{q}) = \epsilon'(\omega, \vec{q}) + i \epsilon''(\omega, \vec{q}) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \frac{1}{1 - \frac{1}{i\omega\tau}} \quad (\text{II.37})$$

La condition (II.33) appliquée à (II.37) donne alors pour $\omega = \omega' + i\omega''$:

$$\begin{aligned} \omega' &= \omega_p \left[1 - \frac{1}{(2\omega\tau)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \\ \omega'' &= -\frac{1}{2\tau} \end{aligned} \quad (\text{II.38})$$

Dans (II.38), ω'' décrit l'amortissement de l'amplitude des oscillations. Pour $\tau \rightarrow \infty$, $\omega' \rightarrow \omega_p$, soit le résultat de (II.36). La figure II.4 illustre l'allure des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique d'un gaz d'électrons libres en tenant compte de l'amortissement.

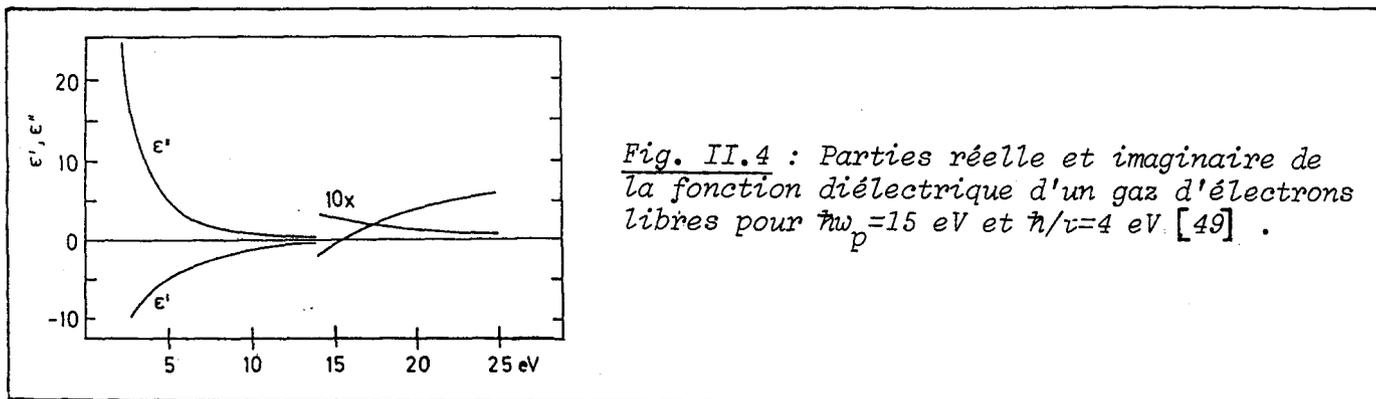


Fig. II.4 : Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique d'un gaz d'électrons libres pour $\hbar\omega_p = 15$ eV et $\hbar/v = 4$ eV [49] .

a.3. - Relation de dispersion

En négligeant les interactions avec le solide ($\tau \rightarrow \infty$), on montre [49] que :

$$\omega^2(\vec{q}) = \omega_p^2 + \frac{3}{5} V_F^2 q^2 + \dots \quad (\text{II.39})$$

où V_F est la vitesse de l'électron au niveau de Fermi.

a.4. - Domaine d'existence

Au-delà d'un vecteur d'onde critique \vec{q}_c , les oscillations de plasma sont fortement atténuées puis annulées par création de paires électron-trou. Ce vecteur d'onde \vec{q}_c correspond au vecteur d'onde pour lequel la courbe de dispersion des plasmons rencontre le continuum des excitations individuelles du gaz d'électrons libres (fig. II.5). En première approximation, on a [49,50] :

$$|\vec{q}_c| = \frac{\omega_p}{V_F} \quad (\text{II.40})$$

Les oscillations de plasma représentent un mode propre d'excitation d'un gaz d'électrons libres pour $|\vec{q}| < |\vec{q}_c|$. On aura donc un comportement collectif du gaz d'électrons pour les grandes longueurs d'onde ($\lambda > \lambda_c$).

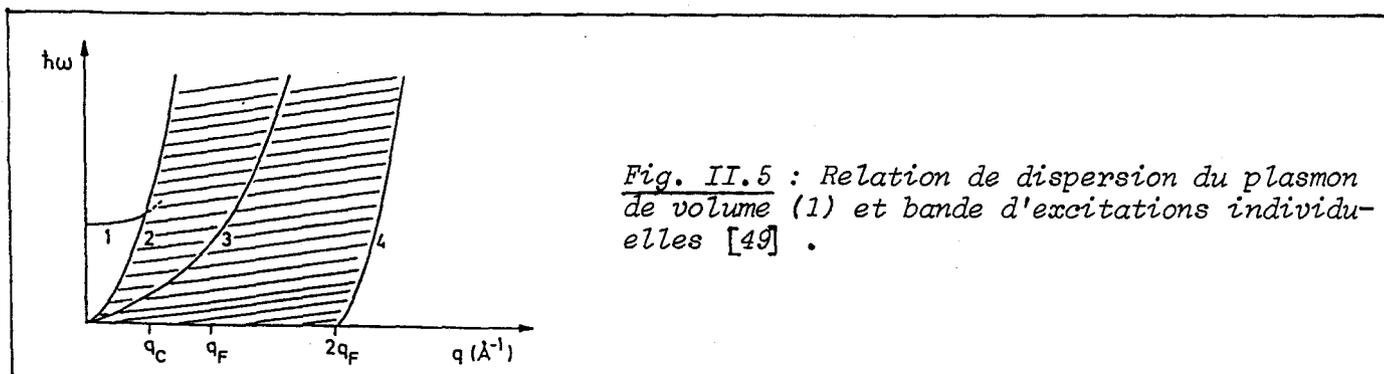


Fig. II.5 : Relation de dispersion du plasmon de volume (1) et bande d'excitations individuelles [49] .

**b - Plasmons de surface*

Les excitations collectives d'électrons n'existent pas seulement dans le volume du plasma mais également à sa surface [51].

Si l'on considère l'interface entre deux milieux de fonctions diélectriques ϵ_1 et ϵ_2 , les composantes normales des vecteurs déplacements électriques doivent être continues, soit :

$$\epsilon_1 \vec{E}_1^n(0) = \epsilon_2 \vec{E}_2^n(0) \quad (\text{II.41})$$

En l'absence de champ électrique extérieur et par raison de symétrie, on a [51] :

$$\vec{E}_1^n(0) = - \vec{E}_2^n(0) \quad (\text{II.42})$$

De (II.41) et (II.42), il vient :

$$\epsilon_1 + \epsilon_2 = 0 \quad (\text{II.43})$$

Dans le cas de l'interface entre un gaz d'électrons libres et le vide, on a :

$$\epsilon_1 = \epsilon_0 \quad (\text{II.44})$$

$$\epsilon_2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

En insérant les expressions (II.44) dans (II.43), on obtient la pulsation propre ω_s des plasmons de surface [51] :

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}} \quad (\text{II.45})$$

**c - Transitions électroniques individuelles*

c.1. - Généralités

La figure II.6 présente les trois types de transitions possibles :

- 1 - Transition interbande directe ou transition verticale. C'est le cas de l'excitation par un photon : c'est une transition à \vec{k} constant.

- 2 - Transition interbande indirecte : cette fois, il n'y a plus conservation de \vec{k} .
- 3 - Transition intrabande : c'est l'excitation d'un électron sous le niveau de Fermi vers un état au dessus du niveau de Fermi.

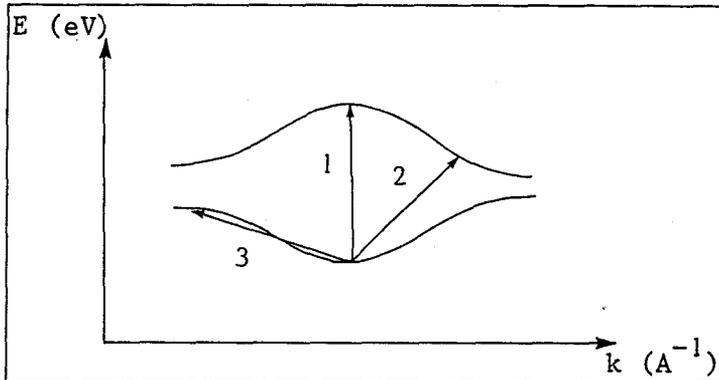


Fig. II.6 : Représentation schématique des trois types de transitions électroniques individuelles.

c.2 - Transitions électroniques individuelles et fonction diélectrique

Dans la fonction diélectrique de LINDHARD (éq. II.34). Pour le cas d'une transition inter ou intrabande, on a :

$$E(\vec{k} + \vec{q}) - E(\vec{k}) = \hbar\omega \quad (\text{II.46})$$

pour l'un des vecteurs particulier de la sommation. Le terme correspondant dans la somme sera imaginaire pur et tendra vers l'infini : on aura alors un maximum de la partie imaginaire ϵ'' de la fonction diélectrique (fig. II.7)

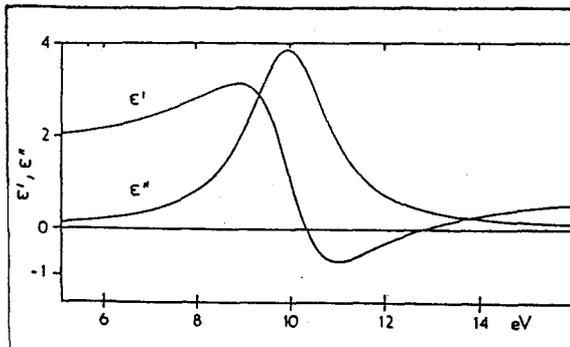


Fig. II.7 : Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour une transition électronique individuelle avec $\hbar\omega_n = 10$ eV et $\hbar/\tau = 4$ eV [55].

c.3 - Transitions électroniques individuelles et pulsations de plasma

Les expressions (II.35) et (II.37) de la fonction diélectrique d'un gaz d'électrons ont été dérivées à partir de la fonction de Lindhard en négligeant les transitions électroniques individuelles. Si l'on prend en compte leur contribution à la fonction diélectrique, cette dernière peut se mettre sous la forme [52,53,54] :

$$\varepsilon(\omega, \vec{q}) = 1 - \frac{f_0 \omega_p^2}{\omega^2 + i\hbar \frac{\omega}{\tau}} - \sum_{i=1} \frac{f_i \omega_p^2}{\omega^2 - \omega_i^2 + i\hbar \frac{\omega}{\tau}} \quad (\text{II.47})$$

avec $\sum_{i=0} f_i = 1$.

Dès lors, la condition $\varepsilon(\vec{q}, \omega) = 0$ donnera pour la pulsation de plasma une valeur différente de celle obtenue par les équations (II.35) ou (II.37). En considérant une transition prédominante de pulsation ω_1 , il a été montré [53,55] que la pulsation des oscillations de plasma diminue si $\omega_1 > \omega_p$ et augmente dans le cas contraire. Dans le cas du silicium, la fréquence de plasma due aux électrons de la bande de valence est déplacée vers les plus hautes fréquences du fait de la bande interdite.

II.2.2. - DIFFUSION INELASTIQUE DES ELECTRONS

Les spectres obtenus par rétrodiffusion d'électrons de basse énergie (< 1KeV) par un solide sont la somme de deux contributions. La première est une contribution de surface et reflète les pertes subies par les électrons n'ayant pas pénétré dans le solide. La seconde représente les pertes subies par les électrons dans le solide et est une contribution de volume. Cette dernière a été calculée principalement pour les expériences de transmission d'électrons rapides à travers un film.

Nous décrirons ces deux composantes des spectres dans le cadre de la théorie diélectrique puis de calculs de mécanique quantique.

*a - Théorie diélectrique

On utilise la fonction diélectrique du solide pour décrire sa réponse à la perturbation causée par l'électron incident [47]. Dans un milieu de fonction diélectrique $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$, l'amplitude du champ créé par un électron est écrantée suivant $\frac{1}{\epsilon}$ et son intensité par $\frac{1}{|\epsilon|^2}$. Lors de sa propagation, le champ est atténué proportionnellement à ϵ'' .

Dès lors, si l'on définit $\frac{d^3P}{d\Delta E d^2\Omega}$ comme la probabilité pour un électron de perdre l'énergie ΔE par unité de longueur et d'être diffusé dans l'angle solide $d^2\Omega$, on a [47] :

$$\frac{d^3P}{d\Delta E d^2\Omega} \propto \frac{\epsilon''}{|\epsilon|^2} = - \operatorname{Im} \left(\frac{1}{\epsilon} \right)$$

Plus précisément, on montre que [56] :

$$\frac{d^3P}{d\Delta E d^2\Omega} = \frac{1}{(e\pi \alpha a_0)^2} \frac{D}{q^2} \operatorname{Im} \left(- \frac{1}{\epsilon} \right) \quad (\text{II.48})$$

où D est la distance parcourue par l'électron dans le solide.

Dans le cas de la réflexion de l'électron par un milieu diélectrique semi-infini, l'amplitude du champ dans le solide créé par l'électron à l'extérieur est écrantée par $\frac{1}{\epsilon + 1}$. Dans ce cas, il vient :

$$\frac{d^3P_s}{d\Delta E d^2\Omega} \propto \frac{\epsilon''}{|\epsilon + 1|^2} = - \operatorname{Im} \left(\frac{1}{\epsilon + 1} \right)$$

l'indice "s" identifiant la contribution de surface.

On montre que [51] :

$$\frac{d^3P_s}{d\Delta E d^2\Omega} = \left(\frac{e}{\hbar\pi v} \right)^2 k_1^2 \frac{8 |\vec{q}_s|}{\cos \alpha q''} \operatorname{Im} \left(- \frac{1}{\epsilon + 1} \right) \quad (\text{II.49})$$

avec :

- \vec{k}_1 : vecteur d'onde de l'électron incident
- α : angle d'incidence par rapport à la normale

- \vec{q}_s : projection sur la surface du vecteur d'onde transféré \vec{q} .

* b - Théorie quantique

Concernant la contribution de volume, le calcul quantique fait apparaître le facteur de structure dynamique $S(\omega, \vec{q})$ tel que [57] :

$$\frac{d^3P}{d\Delta E d^2\Omega} = \frac{4\hbar}{a_0^2 q^4} S(\omega, \vec{q}) \quad (\text{II.50})$$

La connaissance de $S(\omega, \vec{q})$ n'est cependant pas indispensable car il est relié à la fonction $\text{Im} \left(-\frac{1}{\epsilon} \right)$ par [58] :

$$S(\omega, \vec{q}) = \frac{q^2}{4\pi e^2} \text{Im} \left(-\frac{1}{\epsilon} \right) \quad (\text{II.51})$$

Le résultat quantique corrobore donc le résultat classique. En particulier, la probabilité de pertes est inversement proportionnelle à q^2 ce qui implique que l'essentiel de la contribution de volume reflètera les pertes à $|\vec{q}| \sim 0$. Dans ce cas, on peut utiliser pour $\epsilon(\omega, \vec{q})$ les mesures obtenues par absorption optique et donnant $\epsilon(\omega, 0)$.

Le calcul quantique de la contribution de surface a été réalisé par EVANS et MILLS [59]. Ils ont détaillé la cinématique de la diffusion par des processus à 2 étapes : diffraction puis pertes ou pertes puis diffraction. On a alors :

$$\frac{d^3P_s}{d\Delta E d^2\Omega} = \frac{2m^2 e^2 V_1^2}{\pi} \frac{R^2}{\cos \alpha} \frac{V_1^2 q_s}{\left[V_1^2 q_s^2 + (\omega - V_1/q_s)^2 \right]^2} Q(\omega, \vec{q}_s) \quad (\text{II.52})$$

avec :

- R : coefficient de réflexion pris égal pour les deux processus

- $Q(\omega, \vec{q}_s)$: analogue pour la surface du facteur de structure dynamique $S(\omega, \vec{q})$ et peut s'écrire :

$$Q(\omega, \vec{q}_s) = \frac{2}{\pi} \operatorname{Im} \left(-\frac{1}{1 + \varepsilon} \right) \quad (\text{II.53})$$

Dès lors, le résultat quantique est analogue au résultat classique. La dépendance en $\frac{q_s}{q^4}$ montre que l'intensité inélastique est concentrée dans la direction de la réflexion spéculaire ou d'une réflexion de Bragg.

II.2.3. - SPECTROSCOPIE DE PERTES D'ENERGIE

**a - Les spectres E.L.S.*

Les spectres E.L.S. sont entièrement décrits par les fonctions $\operatorname{Im} \left(\frac{1}{\varepsilon} \right)$ (fonction de pertes de volume) et $\operatorname{Im} \left(\frac{1}{\varepsilon + 1} \right)$ (fonction de pertes de surface). Ces fonctions de pertes présentent des maxima relatifs au maxima du numérateur ou au minima du dénominateur. Dans ce dernier cas, les maxima auront lieu pour $\varepsilon = 0$ ou $\varepsilon = -1$ correspondant à l'excitation d'oscillations collectives de plasma de volume ou de surface. Les maxima du numérateur sont ceux de ε'' dus à l'excitation de transitions électroniques individuelles. Leur intensité sera cependant atténuée d'un facteur

$\frac{1}{|\varepsilon|^2}$ ou $\frac{1}{|\varepsilon + 1|^2}$ et leur position légèrement déplacée par rapport à la

courbe de ε'' . Les figures II.8 et II.9 représentent la fonction $\operatorname{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon} \right)$ dans le cas de l'excitation de plasmons ($\varepsilon = 0$) et de transitions électroniques individuelles. Sur un spectre réel, excitations collectives et individuelles coexistent : ces dernières peuvent alors déplacer de façon significative la pulsation d'oscillations collectives [53].

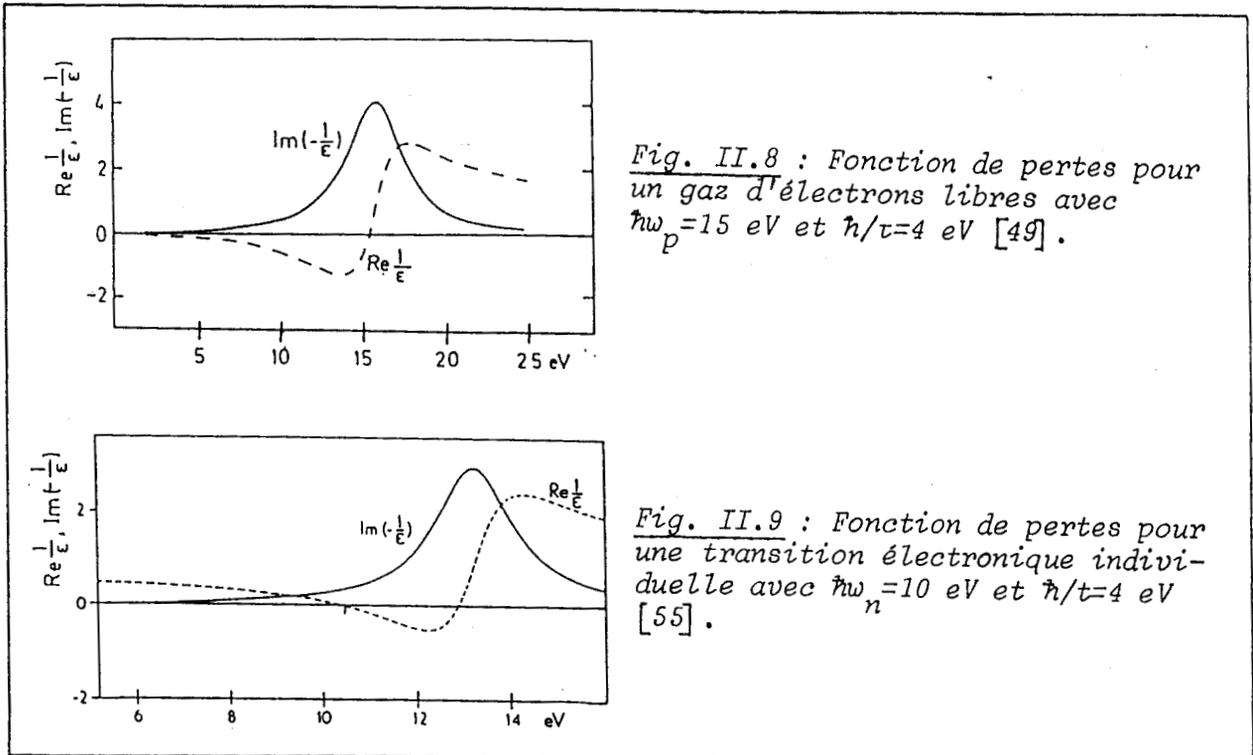


Fig. II.8 : Fonction de pertes pour un gaz d'électrons libres avec $\hbar\omega_p = 15$ eV et $\hbar/\tau = 4$ eV [49].

Fig. II.9 : Fonction de pertes pour une transition électronique individuelle avec $\hbar\omega_n = 10$ eV et $\hbar/\tau = 4$ eV [55].

*b - Analyse des spectres E.L.S.

Les spectres E.L.S. reflètent la structure électronique de la surface ou de l'interface étudiée. En particulier, l'étude des transitions électroniques individuelles renseigne sur la densité d'états finaux vides si l'on connaît la densité d'états initiaux remplis. Les spectres E.L.S. peuvent donc être considérés comme des "signatures" de la structure électronique des surfaces et interfaces.

Lorsque l'énergie primaire du faisceau incident varie, les électrons peuvent sonder une zone plus ou moins profonde à partir de la surface et donc tester l'homogénéité du matériau en faisant varier les contributions relatives de la surface et du volume ("tunable E.L.S" [60]).

Dans notre étude, nous testerons les interfaces réactives à l'aide de la "tunable E.L.S." et nous porterons plus particulièrement notre attention sur les variations d'énergie des pertes associées à la création de plasmons.

BIBLIOGRAPHIE

1. J.C. TRACY
"Electron Emission Spectroscopy", éd. W. Dekeyser, L. Fiermans,
G. Vanderkelen, J. Vennik, Dordrecht, Netherlands (1973)
2. L. FIERMANS, J. VENNIK
"Advanced in Electronics and Electron Physics", 43, Academic
Press 1977
3. R. HOOGEWIJS, L. FIERMANS, J. VENNIK
Chem. Phys. Lett. 38, 192 (1976)
4. R. HOOGEWIJS, L. FIERMANS, J. VENNIK
J. Microsc. Spectrosc. Electron. 1, 109 (1976)
5. T. KOOPMANS
Physica 1, 104 (1934)
6. D.R. JENNISON
Phys. Rev. B18, 6865 (1978)
7. R. HOOGEWIJS, L. FIERMANS, J. VENNIK
Chem. Phys. Lett. 38, 471 (1976)
8. G.A. SAWATZKY, A. LENSELINK
Phys. Rev. B21, 1790 (1980)
9. D.E. RAMAKER
Phys. Rev. B21, 4608 (1980)

10. J.A.D. MATTHEW, Y. KOMNINOS
Surf. Sci. 53, 716 (1975)
11. R. WEISSMANN, K. MULLER
Surf. Sci. Rept. 1, 251 (1981)
12. J.J. LANDER
Phys. Rev. 91, 1382 (1953)
13. D.E. RAMAKER, F.L. HUTSON, N.H. TURNER, W.N. MEI
Phys Rev. B33, 2574 (1986)
14. E. ANTONIDES, E.C. JANSE, G.A. SAWATZKY
Phys. Rev. 15, 1669 (1977)
- 15a. G.A. SAWATZKY
Phys. Lett. 39, 504 (1977)
- 15b. J. HUBBARD
Proc. R. Soc. London, Ser. A 276, 238 (1963)
16. M. CINI
Solid State Commun. 20, 605 (1976)
17. M. CINI
Solid State Commun. 24, 681 (1977)
18. P.J. FEIBELMAN, E.J. Mc GUIRE, K.C. PANDEY
Phys. Rev. B15, 2202 (1977)
19. P.J. FEIBELMAN, E.J. Mc GUIRE
Phys. Rev. B17, 690 (1978)
20. D.R. JENNISON
Phys. Rev. Lett. 40, 807 (1978)
21. T.E. GALLON
"Electron and Ion Spectroscopy of Solids", éd. L. Fiermans, J. Vennik, W. Dekeyser, Plenum Press 1977

22. R. SHIMIZU
J. Journ. Appl. Phys. 22, 1631 (1983)
23. E.H.S. BURHOP
"The Auger Effect and other Radiationless Transitions",
Cambridge Univ. Press, London, New-York (1952)
24. M. GRYZINSKI
Phys. Rev. 138, 336 (1965)
25. S. ICHIMURA, R. SHIMIZU, J.P. LANGERON
Surf. Sci. 124, 49 (1983)
26. C.J. POWELL
J. Vac. Sci. Technol. A4, 1532 (1986)
27. M.P. SEAH
Surf. Sci. 32, 703 (1972)
28. M.P. SEAH, W. DENCH
Surf. Int. An. 1, 2 (1979)
29. C.J. POWELL
Surf. Int. An. 7, 256 (1985)
30. C.J. POWELL
Surf. Int. An. 7, 263 (1985)
31. C.J. POWELL
J. Vac. Sci. Technol. A3, 1338 (1985)
32. D.R. PENN
Phys. Rev. B 35, 482 (1987)
33. C.C. CHANG
Surf. Sci. 48, 9 (1975)

34. L.E. DAVIS, N.C. MAC DONALD, P.W. PALMBERG, G.E. RIACH,
R.E. WEBER
"Handbook of Auger Electron Spectroscopy", 2nd ed., Physical
Electronic Industries Inc., Eden Prairie, Minnesota (1976)
35. P.W. PALMBERG
J. Vac. Sci. Technol. 13, 214 (1976)
36. T.E. GALLON
Surf. Sci. 17, 486 (1969)
37. R.A. ARMSTRONG
Surf. Sci. 50, 615 (1975)
38. D.C. JACKSON, T.E. GALLON, A. CHAMBERS
Surf. Sci. 36, 381 (1973)
39. F. LONDRY, A.J. SLAVIN
J. Vac. Sci. Technol. A1, 44 (1983)
40. J. WERCKMANN, A. MOSSER, J.P. DEVILLE
Analysis 9, 213 (1981)
41. J.P. BIBERIAN, G.A. SOMORJAI
Appl. Surf. Sci. 2, 352 (1979)
42. F. CICCACCI, S. SELCI, P. CHIARADIA, A. CRICENTI, Z. HABIB
Solid State Commun. 55, 1105 (1985)
43. G. HOLLINGER
Thèse, Lyon 1979
44. D.E. RAMAKER
Appl. Surf. Sci. 21, 243 (1985)
45. H.H. MADDEN
Surf. Sci. 126, 80 (1983)
46. J.E. HOUSTON, G. MOORE, M.G. LAGALLY
Solid State Commun. 21? 879 (1977)

47. H. FROITZHEIM
Electron Spectroscopy for Surface Analysis, éd. M. Ibach,
Springer-Verlag 1977, p 205
48. C. KITTEL
Physique de l'Etat Solide, Dunod Université
49. H. RAETHER
Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons,
Springer-Verlag 1980, Ch. 1
50. S. RAIMES
"The Wave Mechanics of Electrons in Metals" North-Holland,
Amsterdam (1967)
51. H. RAETHER
Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons,
Springer-Verlag 1980, Ch. 10
52. P. NOZIERES, D. PINES
Phys. Rev. 109, 741 (1958)

P. NOZIERES, D. PINES
Phys. Rev. 109, 762 (1958)
53. C.B. WILSON
Proc. Phys. Soc. LXXVI, 4, 21 (1960)
54. G.W. SIMMONS, E.J. SCHEIBNER
J. Appl. Phys. 43, 693 (1972)
55. H. RAETHER
Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons,
Springer-Verlag 1980, Ch. 2
56. H. RAETHER
Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons,
Springer-Verlag 1980, Ch. 3

57. S.E. SCHNATTERLY
Inelastic Electron Scattering Spectroscopy,
Solid State Physics 34, 275 (1979)
58. P. NOZIERES, D. PINES
Phys. Rev. 113, 1254 (1959)
59. E. EVANS, D.L. MILLS
Phys. Rev. B5, 4126 (1972)
- E. EVANS, D.L. MILLS
Phys. Rev. B7, 853 (1973)
60. M. IWAMI, S. HASHIMOTO, A. HIRAKI
Solid State Com. 49, 459 (1984)

CHAPITRE III

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

TRAITEMENT DES DONNEES

III.1. - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Durant cette étude, nous avons utilisé deux ensembles ultra-vide dont un équipé d'un analyseur d'électrons performant. Parallèlement, nous avons eu à résoudre les problèmes posés par l'évaporation de métal et par la mesure de température d'échantillon sous ultra-vide.

Après la description de l'appareillage utilisé, nous développerons les aspects importants de la mise au point des systèmes d'analyse, de l'évaporation et de la mesure de température.

3.1.1. - PRESENTATION DE L'APPAREILLAGE

Les photos des deux bâtis ultra-vide sont représentés sur les figures III.1 et III.2a et b. On distingue trois parties principales dans les appareillages :

- 1 - l'enceinte ultra-vide et son dispositif de pompage
- 2 - l'ensemble source d'excitation-analyse
- 3 - l'appareillage spécifique.



Fig. III.1 : Bâti N°1.

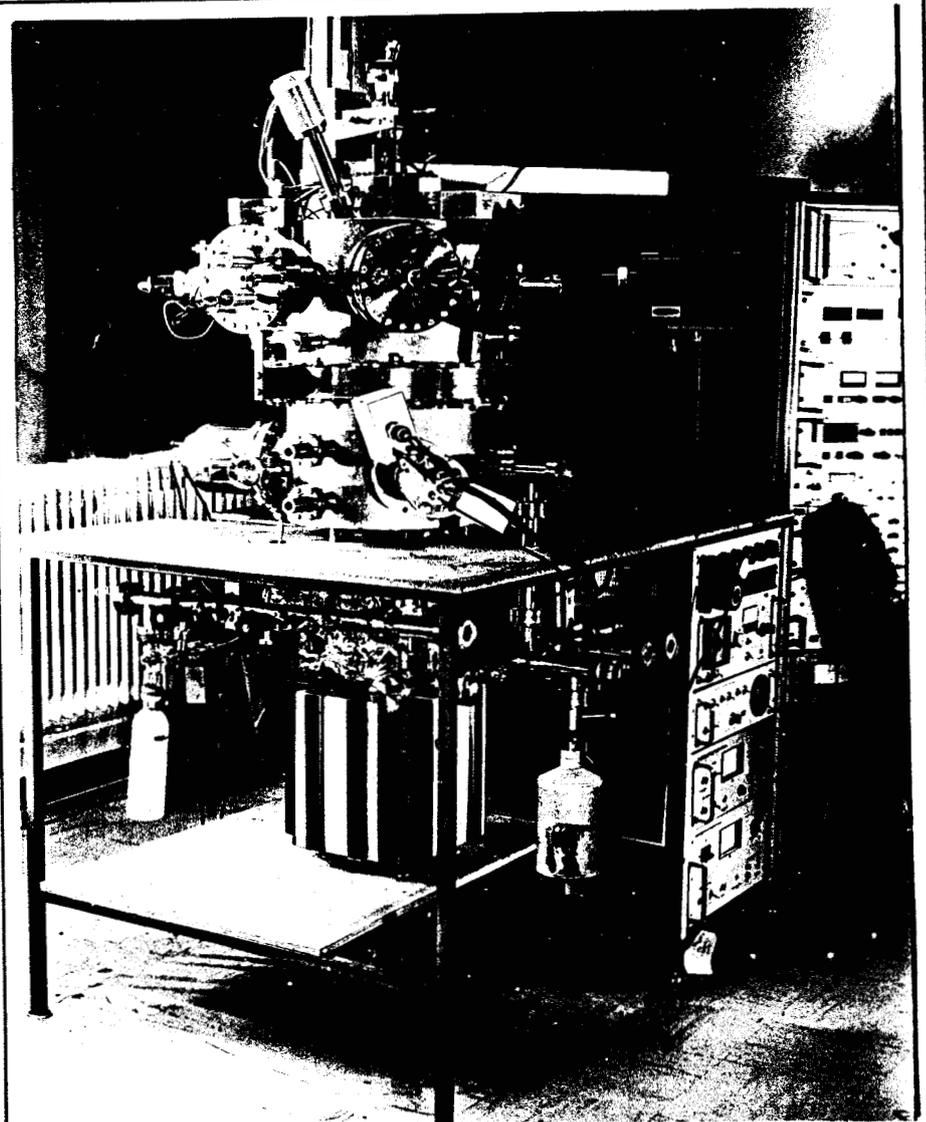


Fig. III.2a : Bâti N°2.

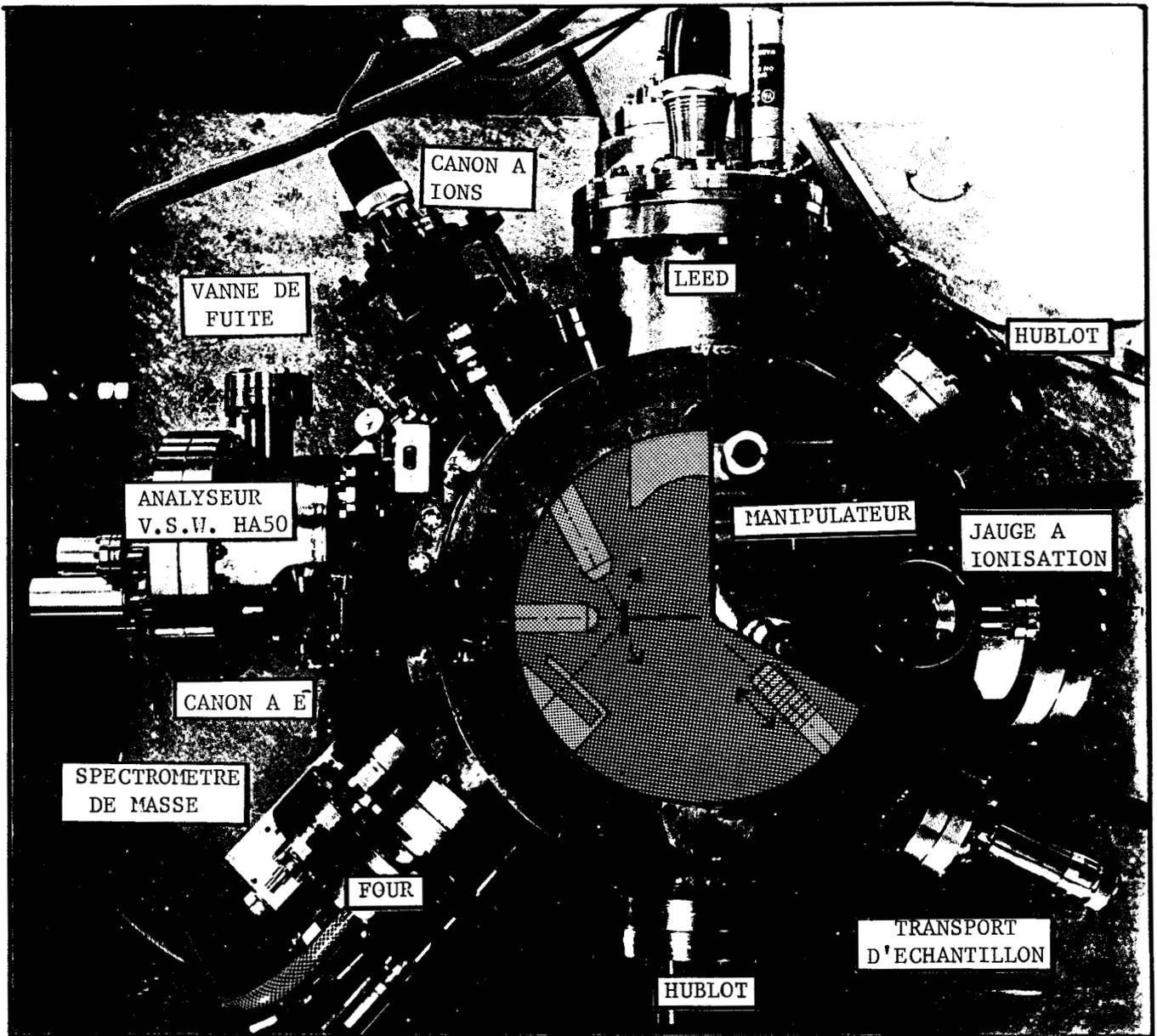


Fig. III.2b : Bâti N°2 : vue de dessus

**a - Enceinte ultra-vide et dispositif de pompage*

La partie ultra-vide des deux bâtis se compose :

- d'une enceinte en inox 304 L

- d'un système de pompage comprenant une pompe ionique de 200 l/s pour le "bâti n°1", 400 l/s pour le "bâti n°2" et un sublimateur de titane entouré d'un puits refroidi à l'azote liquide

- d'une rampe de pompage primaire permettant le pompage par une pompe à membrane puis par une pompe à sorption afin d'obtenir un vide de l'ordre de 10^{-4} T nécessaire à l'amorçage de la pompe ionique

- d'une rampe d'introduction de gaz, pompée par une pompe ionique 20 l/s et permettant l'introduction de gaz dans l'enceinte via une vanne de fuite.

**b - Source d'excitation-analyse*

Dans les deux cas, la source d'excitation est un faisceau électronique produit par un canon à électrons limité à 3 keV pour le "bâti n°1" et à 5 keV pour le "bâti n°2".

La partie analyse du "bâti n°1" est constituée d'un analyseur à potentiel retardateur (RFA). Ce type d'analyseur a l'avantage de permettre de faire de la diffraction d'électrons lents et de l'analyse Auger [1,2,3] avec le même appareil. Cependant, en Auger, il a l'inconvénient de présenter un mauvais rapport signal/bruit et une résolution assez moyenne [3]. Le balayage en énergie ainsi que l'acquisition des données sont réalisés par un microordinateur MOTOROLA Exorcet 30. Compte tenu des caractéristiques de cet analyseur, nous ne l'utiliserons en spectroscopie Auger qu'à des fins quantitatives.

Sur le "bâti n°2", l'analyse est faite par un analyseur hémisphérique VSW HA 50 avec optique électronique retardatrice. Ce type d'analyseur a l'avantage d'une grande souplesse d'emploi. Pouvant opérer à résolution fixée ou à retard fixé, il permet de favoriser à souhait résolution ou transmission et de trouver le meilleur compromis entre ces deux paramètres. La sortie de l'analyseur est connectée à un multiplicateur d'électrons suivi d'une chaîne de comptage de particules. L'ensemble analyseur-chaîne de comptage est pilotée par un micro-ordinateur IBM PC XT. Cet analyseur, plus performant que le précédent, nous permettra de pratiquer sur les spectres Auger non seulement une analyse quantitative mais également l'analyse de la forme des raies. Le "bâti n°2" est également doté d'un diffracteur d'électrons lents.

*c - Appareillage spécifique

Les deux bâtis disposent :

- d'un analyseur de gaz
- d'une cellule d'évaporation de titane
- d'un quartz mesureur d'épaisseur.

	Bâti N°1	Bâti N°2
<u>Analyse</u>	analyseur LEED-AUGER à 4 grilles RIBER	- analyseur hémisphérique VSW HA 50 - Channeltron MULLARD - chaîne de comptage NOVELEC - optique LEED VARIAN
Source d'excitation	canon à électrons 3 keV	canon à électrons 5 keV VSW EG5 avec plaques de déflexion X-Y et système de visualisation par balayage rapide.
Surface d'analyse	1 mm ²	0,1 mm ²
Canon à ions	-	C.I. 10 RIBER : 600 eV
<u>Équipement U.H.V.</u>		
Pompage	- pompe ionique RIBER 200 l/s - sublimateur de titane	- pompe ionique RIBER 400 l/s - 2 sublimateurs de titane
Analyseur de gaz	spectromètre à déflexion VEECO GA4	spectromètre quadripolaire RIBER QX 100
Capacité d'échantillons	3 échantillons fixés sur un carrousel	10 échantillons dans un chariot de stockage mobile
Contrôle de dépôt	quartz de mesure sur le carrousel	quartz de mesure fixé sur le four
<u>Système Informatique</u>	MOTOROLA Exorcet 30 avec carte d'interface digital-analogique	I.B.M. PC XT avec entrées/sorties digitales multi-voies interface pour pilotage analogique

Tableau III.1 : Comparaison des caractéristiques techniques des 2 bâtis.

La cellule d'évaporation se compose d'un filament en alliage Ti-W disposé à l'intérieur d'un cylindre en tantale. L'évaporation se fait par sublimation de titane par chauffage Joule du filament. Le refroidissement est réalisé de façon externe sur le "bâti n°1" et interne sur le "bâti n°2".

Le "bâti n°2" dispose de plus d'un canon à ions de faible énergie : 600eV. Sous une incidence de 60°, il permet le nettoyage des surfaces et le décapage de fines épaisseurs à une vitesse de l'ordre de 1 Å/mn.

Sur les deux bâtis, les systèmes de porte échantillons permettent de disposer de plusieurs échantillons. Sur le "bâti n°1", nous avons monté un carrousel portant 3 échantillons et le quartz mesureur d'épaisseur. Sur le "bâti n°2", un chariot coulissant permet de stocker jusqu'à 10 échantillons que l'on vient prendre tour à tour avec le manipulateur central muni de deux pinces actionnées extérieurement.

Dans le tableau III-1 sont regroupées et comparées les caractéristiques techniques des deux bâtis.

III.1.2. - MISE AU POINT - CHOIX DES CONDITIONS EXPERIMENTALES

Comme nous l'avons dit, le travail de mise au point a surtout consisté à maîtriser le fonctionnement de l'analyseur hémisphérique et l'évaporation sous ultra-vide. Nous rappellerons cependant les conditions de fonctionnement de l'analyseur à potentiel retardateur.

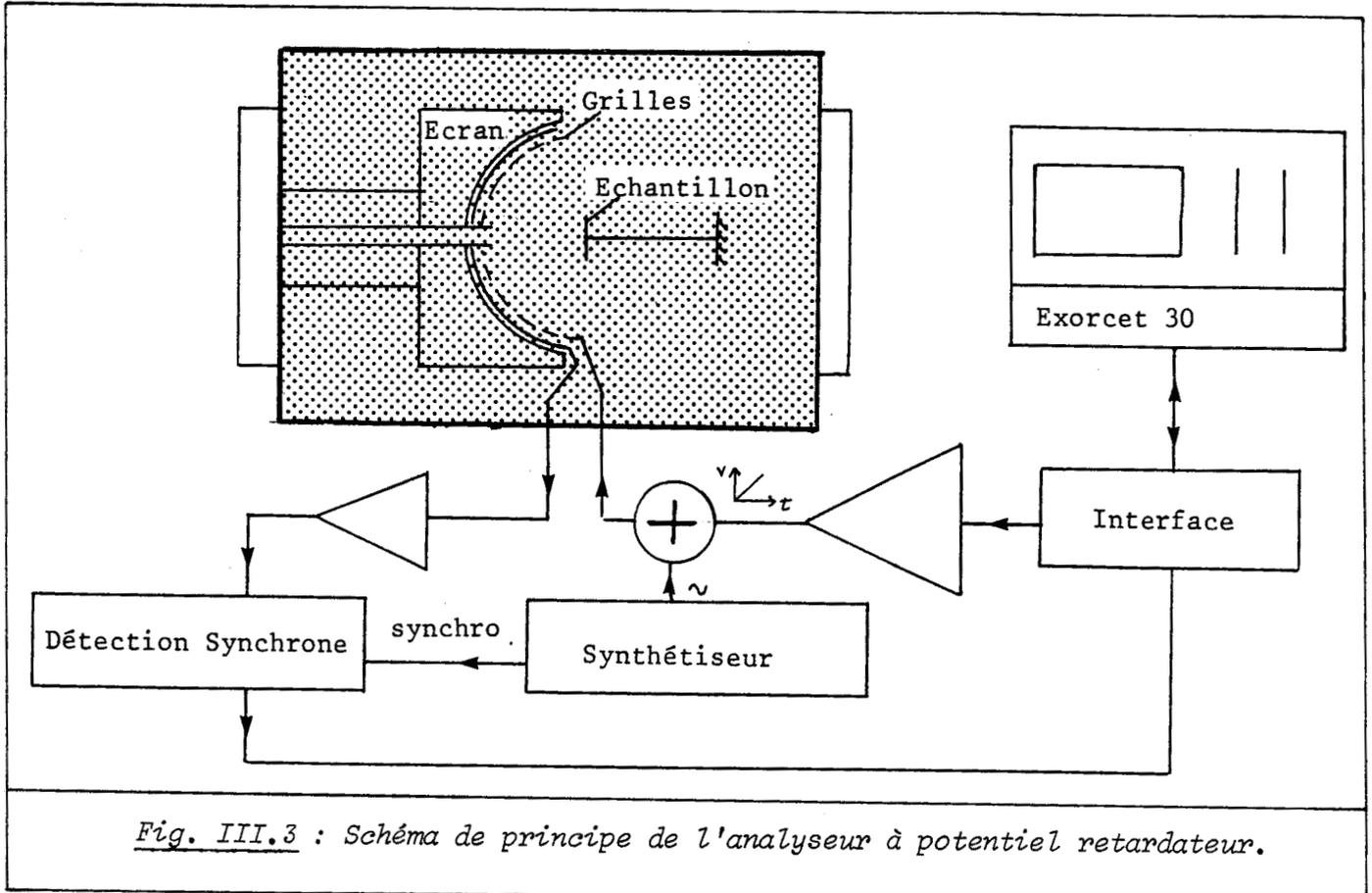
*a - Analyse

a.1 - Analyseur à potentiel retardateur [3,4]

Le schéma de principe est montré figure III.3. Le canon à électrons fournit un faisceau d'électrons d'énergie E_p , d'intensité I_p , bombardant l'échantillon. Les électrons provenant de l'échantillon sont collectés par l'écran fluorescent après avoir passé le système de grilles. Le potentiel retardateur additionné d'une faible modulation est appliqué aux deux grilles centrales. Le courant collecté modulé est amplifié et détecté par détection synchrone. Dans ce cas, le courant collecté s'exprime par [3] :

$$I_C(E) = I_P \int_E^{E_P} N(E) dE \quad (\text{III.1})$$

où E est le potentiel retardateur et $N(E)$ la distribution en énergie des électrons provenant de l'échantillon.



Pour une faible amplitude de modulation :

$$E - E_0 = k \sin \omega t$$

on peut effectuer un développement de Taylor du courant collecté et montrer ainsi que la première harmonique est proportionnelle à $N(E)$ et la seconde à $\frac{dN(E)}{dE}$:

$$I_C(\omega) = -k I_P N(E_0) \sin \omega t \quad (\text{III.2})$$

$$I_C(2\omega) = \frac{1}{4} k^2 I_P \left. \frac{dN(E)}{dE} \right|_{E=E_0} \cos 2\omega t \quad (\text{III.3})$$

L'enregistrement des pics Auger en mode dérivé, suivant la suggestion de Harris [5] a l'avantage d'éliminer l'important fond continu au détriment du rapport $\frac{S}{B}$.

Dans la pratique, l'expérimentateur doit donc optimiser :

- l'énergie primaire E_p ,
- le courant primaire I_p ,
- l'amplitude de modulation k .

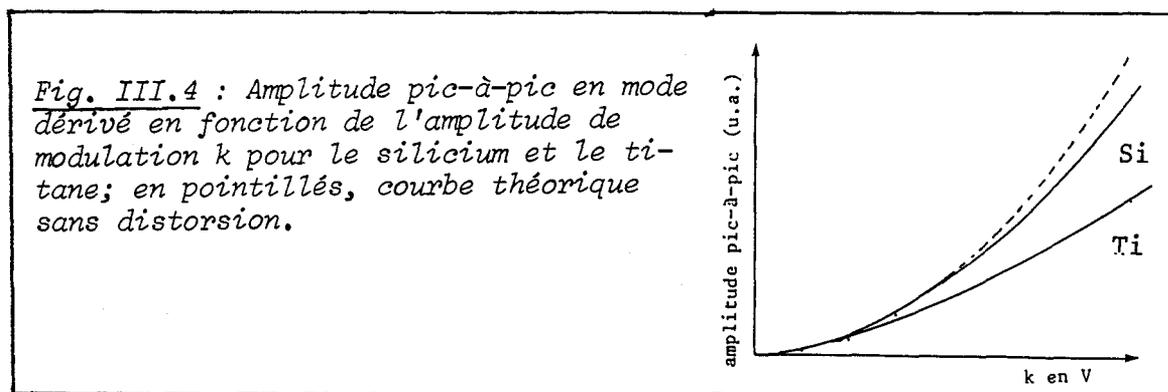
Le choix de l'énergie primaire se fait en référence à l'énergie d'ionisation du niveau de coeur de la transition Auger (cf. Chap. II). Dans le cas de la raie Si L_{23} VV et des raies Ti LMM et LMV, les énergies sont respectivement de l'ordre de 100 et 400 eV. Ceci conduit donc à choisir pour E_p une valeur supérieure ou égale à 2 keV.

Concernant le courant primaire, il faut que celui-ci permette l'obtention d'un signal Auger correct mais qu'il n'induisse pas de trop fortes densités de courant sur l'échantillon car ceci pourrait causer des dommages ou même influencer sur les phénomènes physiques observés. Nous avons choisi une valeur de $1\mu A$, assez typique de ce genre d'appareillage.

Enfin, l'amplitude de modulation est certainement le paramètre le plus délicat à régler. Les équations (III.2) et (III.3) montrent que le signal est directement proportionnel à cette amplitude en mode direct et au carré de celle-ci en mode dérivé : toute augmentation de l'amplitude de modulation renforce le signal mais se traduit également par une détérioration de la résolution. Avec une faible modulation (amplitude crête-crête $< 2V$), la résolution peut atteindre 0,5 - 1% avec ce type d'analyseur. Cependant, il faut bien souvent employer des amplitudes supérieures conduisant aisément à quelques eV de résolution effective sur le pic Auger qui peut alors être distordu.

Nous avons appliqué une modulation de 2V crête-crête en mode direct et 8V crête-crête en mode dérivé. Cette dernière valeur est élevée et il nous faut la discuter. Concernant la raie Si L_{23} VV assez large (environ 2 fois la largeur de la bande de valence du silicium), nous n'avons pratiquement pas noté de distorsion : le signal évolue comme le carré de l'amplitude de modulation. Ce n'est plus le cas avec les raies LMM et LMV du titane, plus fines [6] (voir fig. III.4). Cependant, si l'on accepte de perdre les détails de la forme des pics, les amplitudes peuvent être

utilisées et comparées entre spectres relevés dans les mêmes conditions [6].



a.2. - L'analyseur hémisphérique VSW HA50

Le schéma de principe est donné figure III.5. Ce type d'analyseur a été d'abord développé pour l'ESCA [7,10]. Nous pouvons séparer l'analyseur proprement dit, constitué des deux demi-sphères avec les fentes d'entrée et de sortie, et l'optique retardatrice frontale.

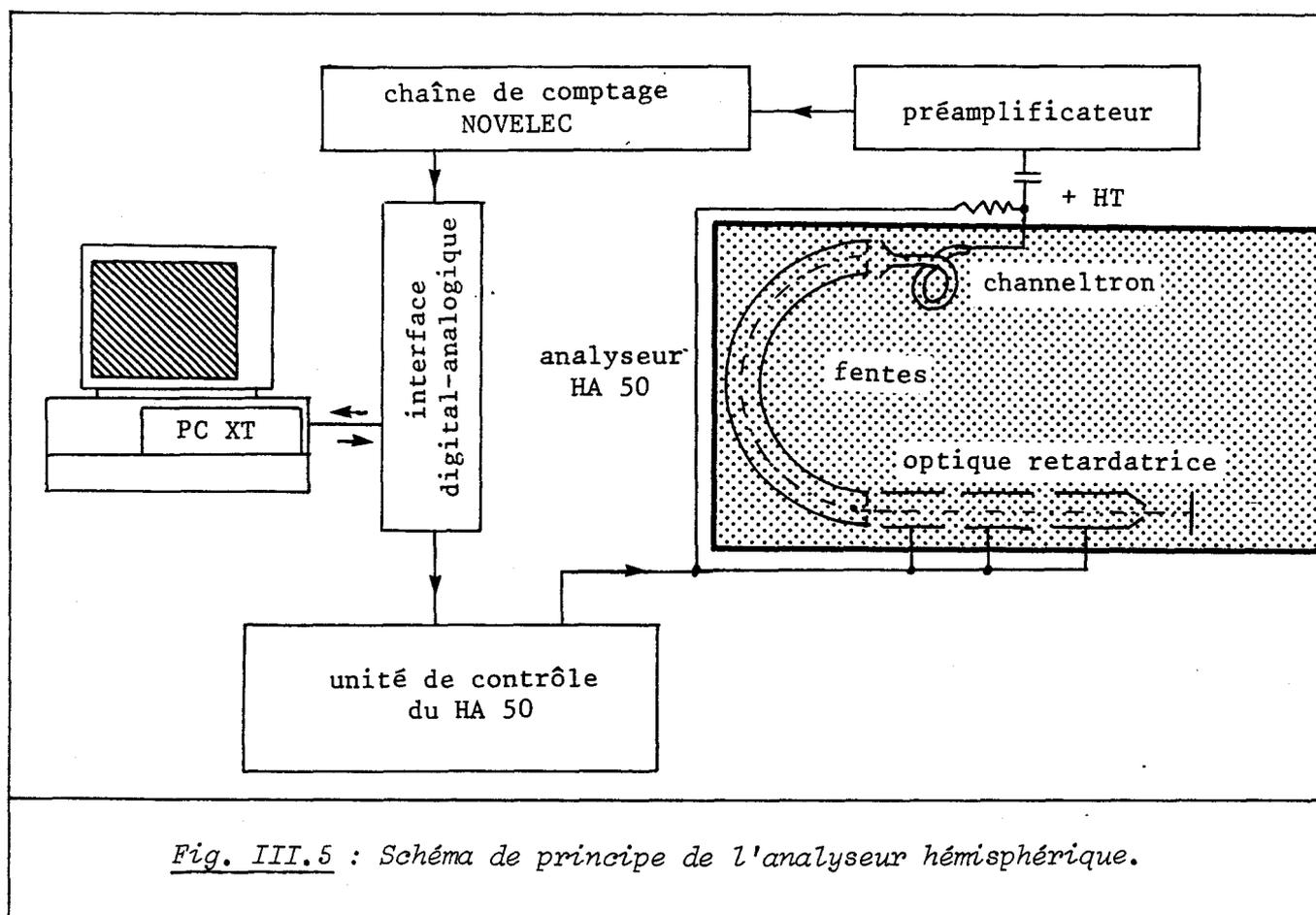


Fig. III.5 : Schéma de principe de l'analyseur hémisphérique.

Concernant l'analyseur, le principe consiste à appliquer une différence de potentiel ΔV entre les hémisphères; dans ce cas, l'énergie E_0

des électrons transmis est [10,11] :

$$E_0 = \frac{E \Delta V}{\left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right)} \quad (\text{III.4})$$

La résolution est donnée par [11,12] :

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{d}{2R_0} + \alpha^2 \quad (\text{III.5})$$

avec :

- E : énergie d'analyse
- d : largeur des fentes d'entrée et de sortie
- R_0 : rayon des hémisphères
- α : angle d'incidence par rapport à la normale.

Dans notre cas, le rayon des hémisphères étant de 50 mm, la largeur des fentes 2 mm et l'angle α valant 2° , la résolution est de 0,5 eV à une énergie de passage de 25 eV.

L'optique retardatrice d'entrée confère au système sa souplesse d'emploi puisqu'elle permet de travailler :

- soit à rapport de retard constant : 2, 5, 10 ou 50 (mode FRR)
- soit à énergie d'analyse constante : 10, 25, 50 ou 125 eV (mode FAT).

Nous allons développer les expressions du facteur de transmission pour les deux modes. Le signal I dans l'analyseur est proportionnel à [8,9] :

$$I \propto A_0 \Omega_0 B \quad (\text{III.6})$$

avec :

- A_0 : surface de l'échantillon
- Ω_0 : angle solide d'acceptance à l'échantillon
- B : luminosité de la source, proportionnelle au courant électronique par unité de surface et d'angle solide.

$A_0 \Omega_0$ est appelé luminosité de l'analyseur.

L'optique électronique retarde les électrons de l'énergie E_0 à l'énergie E_A . La relation de Lagrange-Helmoltz relie le faisceau incident et le faisceau retardé [9] par :

$$A_0 \Omega_0 E_0 = A_A \Omega_A E_A \quad (\text{III.7})$$

soit :

$$A_0 \Omega_0 \Delta E = A_A \Omega_A \frac{E_A}{E_0} \Delta E \quad (\text{III.8})$$

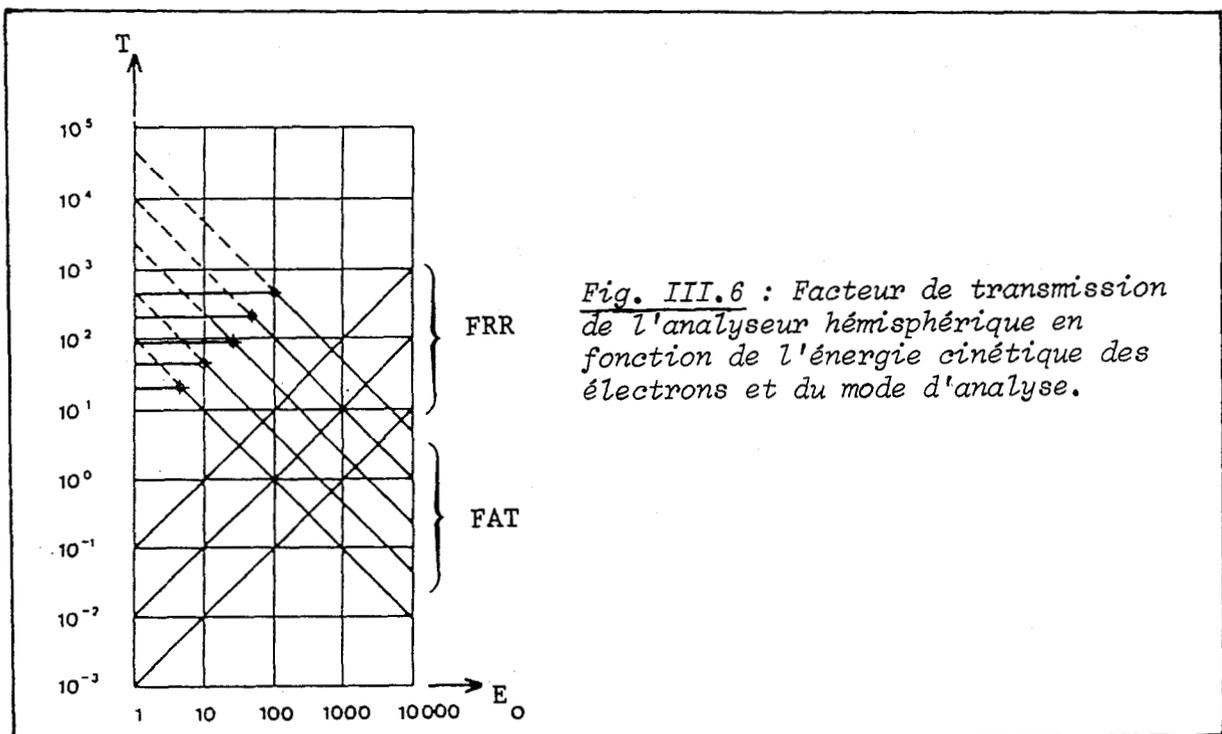
Si l'on note $R = \frac{\Delta E_A}{E_A}$, résolution de l'analyseur et $r = \frac{E_0}{E_A}$, rapport de retard il vient [7] :

$$A_0 \Omega_0 \Delta E = A_A \Omega_A R \frac{E_0}{r^2} \quad \text{pour le mode FRR} \quad (\text{III.9})$$

$$\text{ou } A_0 \Omega_0 \Delta E = A_A \Omega_A R \frac{E_A}{E_0} \quad \text{pour le mode FAT} \quad (\text{III.10})$$

La figure III.6 représente les variations du facteur de transmission $T = A_0 \Omega_0 \Delta E$ en fonction de l'énergie E_0 des électrons provenant de l'échantillon [7]. Cette représentation met clairement en évidence :

- que T est proportionnel à E_0 en mode FRR,
- que T est proportionnel à $\frac{1}{E_0}$ en mode FAT et en conséquence, que la partie basse énergie du spectre est fortement amplifiée.

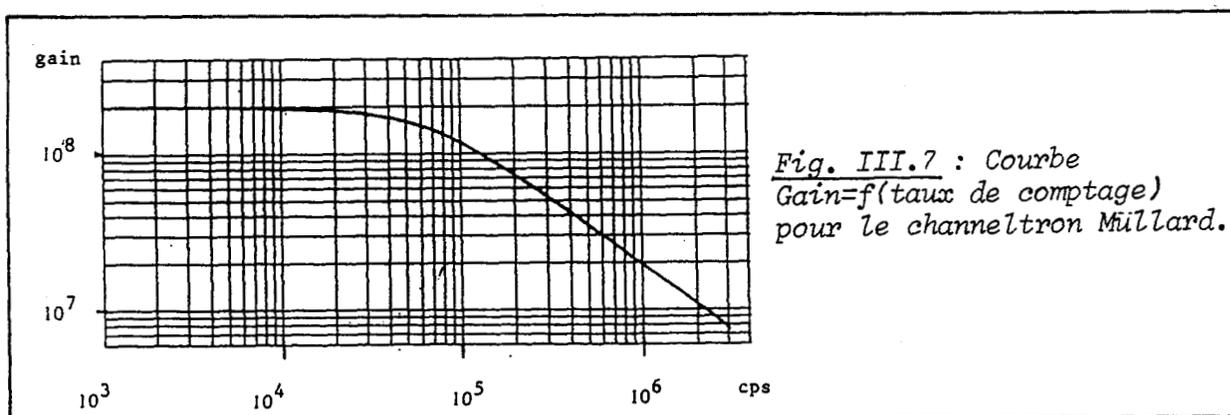


Sachant que l'analyseur VSW HA 50 est équipé d'une optique retardatrice à trois éléments, les équations (III.9) et (III.10) révèlent également que la surface d'échantillon et l'angle solide analysés sont constants en FRR pour un rapport donné mais variables en FAT. A partir de ces données de base, nous allons présenter et justifier les réglages que nous avons choisis.

Concernant la raie Si L_{23} VV qui se situe aux environs de 90eV, nous avons choisi le mode FRR 5. Le mode FAT, renforçant les basses énergies, conduit à un fond continu de secondaires très important dans cette région et ne permet pas de faire ressortir aussi bien la raie. La résolution atteinte, $\approx 0,5$ eV, est tout à fait satisfaisante.

Concernant les raies Ti LMM et LMV, situées aux environs de 400 eV, deux modes opératoires sont possibles : le FRR10, ou le FAT 50. Cependant, le mode FRR a l'avantage de faire l'analyse à surface et angle solide analysés constants : c'est donc en FRR 10 que nous avons opéré.

L'analyseur étant réglé, il reste à détecter le signal de sortie. Le courant sortant de l'analyseur est faible (10^{-12} A) et est amplifié par un multiplicateur d'électrons (Channeltron) dont le gain varie de 10^6 à 10^8 avant d'être envoyé dans une chaîne de comptage. Cette dernière compte les impulsions provenant du multiplicateur, chaque impulsion correspondant à un électron sortant de l'analyseur. Au niveau du multiplicateur d'électrons, un compromis doit être trouvé entre taux de comptage et gain comme le montre la figure III.7.



Typiquement, nous avons travaillé avec un gain de l'ordre de 1 à $2 \cdot 10^7$, ceci permettant des taux de comptage allant jusqu'à environ 10^6 cps sans modification du gain.

Le choix du courant primaire I_p s'est fait en référence au taux de comptage souhaité en sortie et compte tenu des réglages précédents. En effet, le rapport signal/bruit varie grossièrement en \sqrt{N} (N : taux de comptage) et des taux de comptage trop faibles sont à éviter. Disons en résumé que le taux de comptage doit se situer entre $3-5 \cdot 10^4$ cps et $5-7 \cdot 10^5$ cps pour obtenir des spectres peu bruités dans un temps d'acquisition compatible avec l'expérience (de l'ordre de 2-5 mn par spectre). De cette façon, il s'est avéré qu'un courant primaire de 100 μ A permet d'opérer dans de bonnes conditions.

L'énergie primaire a été sélectionnée suivant les mêmes critères que ceux appliqués au RFA.

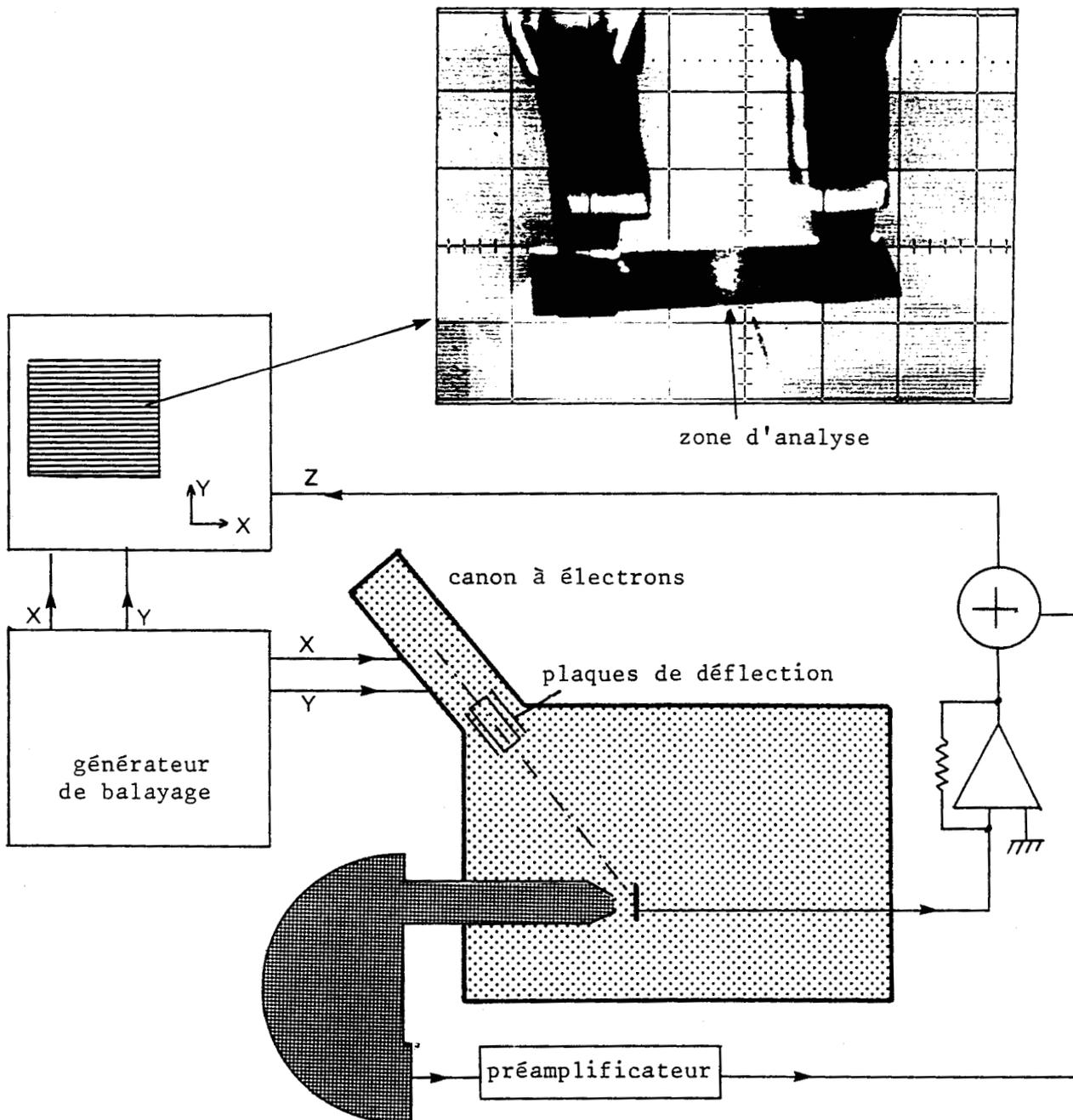


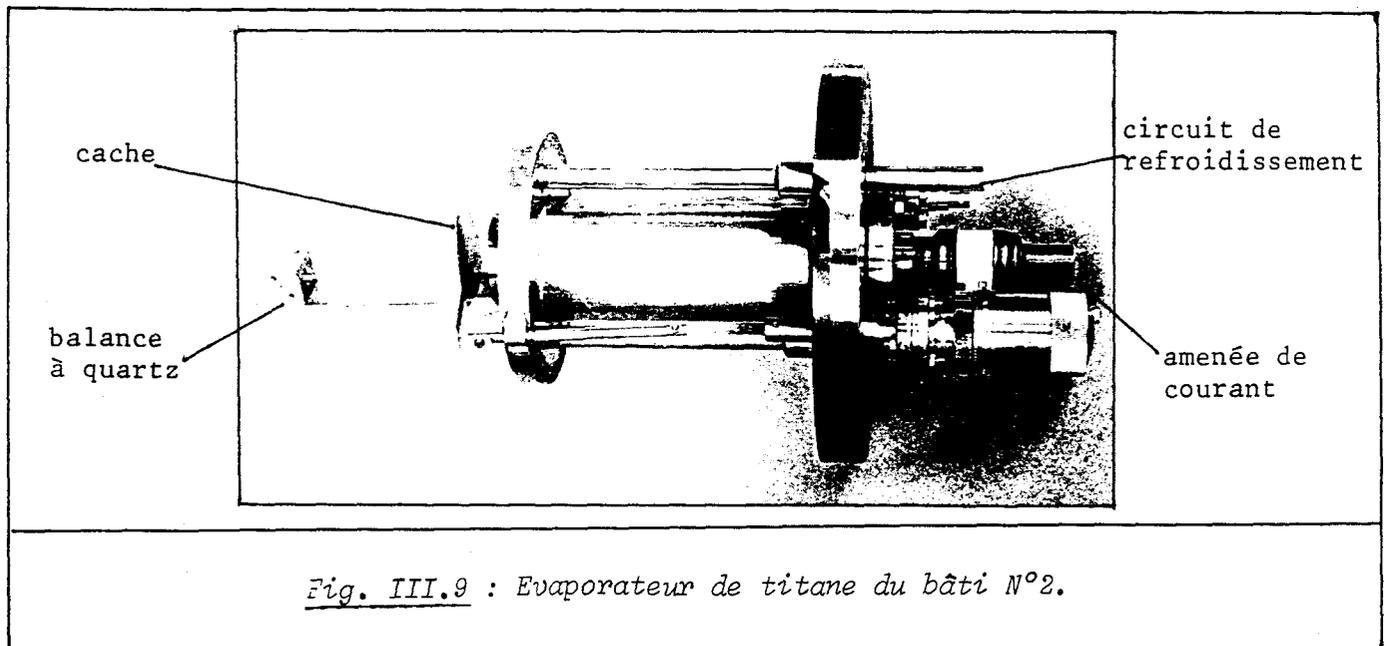
Fig. III.8 : Schéma de principe du système de visualisation.

Enfin, de par son principe de fonctionnement, l'analyseur hémisphérique est beaucoup plus sensible au positionnement de l'échantillon que l'analyseur à potentiel retardateur. Ceci nous a conduit à développer un système de visualisation de l'échantillon et de la zone d'analyse (fig. III.8). Une déflexion en X-Y du faisceau primaire permet de créer l'image de l'échantillon sur un oscilloscope en modulant l'intensité du "spot" par le courant de l'échantillon. Si au courant d'échantillon on ajoute le signal de sortie de l'analyseur lors du balayage, on visualise alors la zone d'analyse optimale.

* b - L'évaporation

b.1. - Mise au point du four

Nous avons choisi, pour la réalisation de la cellule d'évaporation, l'une des solutions les plus simples, à savoir le chauffage par effet Joule d'un filament de titane provoquant ainsi sa sublimation. La mise au point s'est faite en deux étapes : réalisation d'une cellule simple sur "le bâti n°1" pour cerner les problèmes posés puis construction d'une cellule plus complète pour le "bâti n°2" (fig. III.9).



Nous avons choisi des filaments en alliage tungstène-titane. En effet, le tungstène, dont la température de fusion est plus élevée que celle du titane, sert à renforcer le filament de titane évitant des

déformations ou des ruptures prématurées du filament durant la sublimation. D'autre part, l'écart entre les températures de fusion des deux matériaux assure qu'à la température de sublimation du titane, il n'y a pas de sublimation simultanée du tungstène. Nous avons d'ailleurs pu le vérifier lors de nos expériences par spectroscopie Auger.

Avec ce type de filament, l'intensité du courant nécessaire à la sublimation est de l'ordre de 30-35 A. Cette valeur élevée nous a conduits à utiliser des connexions en cuivre largement dimensionnées (fig. III.9). De plus, le filament est entouré d'un cylindre en tantale qui réfléchit le rayonnement infrarouge et permet de diminuer l'intensité nécessaire.

Enfin, la sublimation du filament cause un échauffement de la cellule qui occasionne une remontée sensible de la pression : il faut donc un dispositif de refroidissement. Ce dernier, sur la cellule du "bâti n°1", est réalisé à l'aide d'un récipient isolant rempli d'azote liquide et disposé à l'extérieur de la cellule. Toutefois, avec ce dispositif, le vide obtenu lors de l'évaporation reste médiocre : $\approx 1.10^{-8}T$. Sur la cellule du "bâti n°2", un refroidissement interne (eau ou azote liquide) a été prévu qui limite beaucoup l'échauffement. De cette façon, la pression durant l'évaporation est réduite d'un facteur 10 et atteint des valeurs inférieures à $1.10^{-9}T$. Une pression basse maintenue au cours de l'évaporation assure une grande pureté du film de titane déposé.

b.2. - Mesure d'épaisseur

La mesure de la quantité déposée ou de la vitesse d'évaporation est faite à l'aide d'une balance à quartz calibrée, du point de vue impédance acoustique et densité, pour le titane. Nous avons pris soin de placer le quartz sur le porte-échantillon de sorte qu'il se trouve, durant la mesure, dans la même configuration que l'échantillon. De plus, la distance filament-quartz est de l'ordre de 20-25 cm sur les deux bâtis afin de ne pas provoquer d'échauffement excessif du quartz.

*c - *Mesure de température*

La mesure de la température des échantillons sous ultra-vide peut

se faire soit par thermocouple, soit par pyrométrie infrarouge. Le thermocouple a l'avantage de donner la mesure la plus précise mais nécessite un contact avec l'échantillon. Compte tenu de nos systèmes de porte échantillons, carrousel sur le "bâti n°1" et chariot sur le "bâti n°2", il nous était impossible d'envisager une mesure de température à l'aide d'un thermocouple.

La pyrométrie infrarouge est plus simple à mettre en oeuvre mais exige de connaître les valeurs d'émissivité de l'échantillon sur toute la gamme de température et de faire des corrections plus ou moins empiriques concernant les conditions de mesure.

Nous avons utilisé un pyromètre infrarouge préalablement calibré avec un thermocouple. Pour ce faire, nous avons enserré un thermocouple (Pt-PtRh) entre deux échantillons de silicium pincés à leurs extrémités et monté le tout sous ultra-vide. Durant le chauffage, réalisé par effet Joule, nous avons relevé l'indication du thermocouple et celle du pyromètre calé sur une émissivité arbitraire. De cette façon, nous avons obtenu la correspondance entre l'indication du pyromètre et la température "vraie" donnée par le thermocouple. Nous avons réalisé plusieurs fois cet étalonnage et nous pouvons estimer l'erreur sur la température à $\pm 15^\circ\text{C}$.

III.2. - ANALYSE ET TRAITEMENT DES SPECTRES

3.2.1. - INTRODUCTION

Comme nous l'avons dit plus haut, nous avons, au cours de cette étude, développé les méthodes d'analyse et de traitement des spectres. Ce travail a comporté trois volets :

- 1 - Programmation de l'acquisition et de manipulation des spectres sur l'IBM PC pour le "bâti n°2" ;
- 2 - Mise au point de procédures d'analyse et de simulations théoriques relatives à l'analyse quantitative et applicables aux spectres obtenus sur les deux bâtis ;

3 - Elaboration d'une technique d'analyse de la forme des raies Auger appliquée principalement à la raie Si L_{23} VV.

La programmation relative aux deux dernières parties a été réalisée sur l'IBM 43/41 du centre informatique de l'ISEN. Le transfert de données entre l'IBM PC et l'IBM 43/41 s'effectue par l'intermédiaire d'une liaison asynchrone et d'un logiciel de communication Kermit.

3.2.2. - PROGRAMMES REALISES SUR L'IBM PC XT

Sur l'IBM PC, nous avons écrit un logiciel général permettant :

- l'acquisition de spectres à partir de la chaîne de comptage,
- quelques opérations simples sur ces spectres.

**a - Acquisition de spectres*

L'acquisition de spectres requiert le pilotage du balayage des tensions de l'analyseur et la lecture du taux de comptage. L'interfaçage entre l'IBM PC, l'analyseur et la chaîne de comptage a été réalisé grâce à une carte d'interface générale sur laquelle viennent se greffer des cartes spécifiques à chaque fonction.

Le programme d'acquisition a été écrit en Basic compilé. L'acquisition se fait sur 512 points. Le temps d'accumulation pour chaque point peut aller de 100 ms à 10 s. Ainsi, sur 100 ms, l'enregistrement d'un spectre prend moins d'une minute. La rapidité d'exécution du programme n'autorise pas des temps d'accumulation plus courts (1ms, 10ms) théoriquement prévus sur l'ensemble de comptage. Cependant, dans la pratique, ces temps d'accumulation très courts sont inutiles : en effet, ils entraînent de faibles nombres de coups conduisant à des spectres trop bruités et inutilisables. D'autre part, le nombre de points étant fixé, il faut adapter l'intervalle d'énergie balayé à la résolution souhaitée compte tenu de la résolution de l'analyseur.

**b - Traitement de spectres*

Nous ne donnerons ici que la liste des possibilités offertes, à savoir :

- dérivation du spectre
- lissage par interpolation linéaire avec nombre de points variable
- affichage de plusieurs courbes sur le même dessin
- sauvegarde sur disque dur
- rappel d'un spectre préalablement stocké sur disque dur.

Ajoutons que le système permet également la sortie sur imprimante graphique et sur table traçante.

3.2.3. - ANALYSE ET TRAITEMENT QUANTITATIFS

Nous présentons la méthode utilisée pour extraire l'information quantitative des spectres expérimentaux et les différents traitements effectués sur cette information.

**a - Analyse quantitative des spectres Auger*

L'obtention de l'information quantitative à partir des spectres Auger expérimentaux requiert deux étapes :

- le choix, pour chaque élément, de la raie Auger la plus représentative
- le choix, pour chaque raie, du critère à appliquer pour obtenir la mesure quantitative.

a.1. - Choix des raies

D'une façon générale, pour l'analyse quantitative, il est préférable de choisir des raies Auger n'impliquant pas d'électrons de valence. En effet, lors de l'étude de l'évolution d'un système, s'il y a formation de composés, les densités d'états locales de la bande de valence peuvent être très fortement modifiées, conduisant à des raies Auger dont la forme change considérablement et dont l'exploitation quantitative est

délicate [12]. Cette règle n'a cependant rien d'absolu et à l'inverse, on peut dire que l'on peut utiliser une raie Auger impliquant des électrons de valence si sa forme au cours du temps reste quasiment constante. Tout dépend de l'élément, du nombre de raies dont on dispose et de leur intensité relative.

Dans le cas du système Ti-Si, les deux raies les plus intenses du silicium correspondent aux transitions [13] :

- Si L_{23} VV à 89 eV
- Si KLL vers 1615 eV.

Le spectre Auger du titane est caractérisé par trois raies principales [13]:

- Ti M_{23} VV à 27 eV
- Ti $L_{23} M_{23} M_{23}$ à 385 eV
- Ti $L_{23} M_{23} V$ à 415 eV.

Pour le silicium, la raie à 1615 eV est environ 10 fois moins intense que la raie à 89 eV [13]. Aussi, nous avons surtout utilisé la raie à 89 eV, bien qu'elle mette en jeu deux électrons de valence. Nous justifions ce choix par le fait que nous étudions les réactions d'interface entre titane et silicium et qu'il a été montré [14] (Cf. Ch IV) que la forme de la raie Si L_{23} VV dans les siliciures de titane ne subit pas de changements importants de nature à fausser l'analyse quantitative. Néanmoins, ceci n'exclut pas l'utilisation de la transition Si KLL qui, de part sa plus grande profondeur d'échappement, nous permettra dans certains cas, de préciser l'homogénéité des composés formés.

Pour le titane, la raie à 27 eV est difficilement exploitable car elle se situe dans la zone d'émission secondaire intense. Les raies à 385 eV et 415 eV ayant des intensités comparables, nous avons préféré utiliser la transition à 385 eV n'impliquant pas d'électrons de valence. Ces deux choix sont ceux les plus fréquemment rencontrés dans la littérature [15].

a.2. - Critères appliqués sur les raies

Les critères appliqués sur chaque raie dépendent du mode

d'enregistrement des spectres : mode direct, $N(E)$, ou mode dérivée $\frac{dN(E)}{dE}$.

En mode dérivé, on peut considérer que l'amplitude pic-à-pic est proportionnelle au courant Auger [16] (fig. III.10). Cette approximation n'est correcte que si la forme de la raie n'évolue pas (ou peu) lors des traitements effectués. Cependant, lors de l'évolution d'une surface ou d'une interface, les phénomènes de transport des électrons peuvent changer entraînant des modifications de la fonction de pertes d'énergie (Cf. Ch. II). Ceci peut conduire à des déformations de la partie basse énergie du pic Auger qui, en dérivée, vont induire des variations d'amplitude du pic positif sans rapport direct avec des changements de concentration. Plutôt que de relever l'amplitude pic-à-pic, nous avons donc préféré mesurer l'amplitude 0-à-pic négatif en accord avec la suggestion de SEAH [17]. Ceci est illustré à la figure III.10.

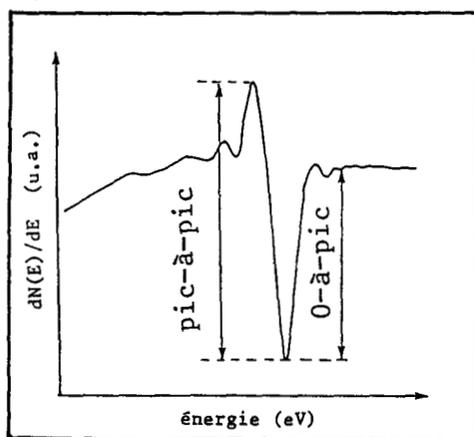


Fig. III.10 : Principe de la mesure d'intensité en mode dérivé.

En mode direct, $N(E)$, le critère théorique idéal serait de mesurer l'aire sous le pic Auger ce qui nécessite d'obtenir le pic d'émission Auger à partir du spectre expérimental. Cette procédure que nous détaillerons au paragraphe suivant est délicate à mettre en oeuvre. De plus, des erreurs même relativement faibles dans le retrait du fond continu de secondaires, peuvent conduire, de par l'intégration, à des erreurs importantes en analyse quantitative.

On peut alors simplement mesurer la hauteur du pic relativement au fond continu des secondaires. Ceci est cependant difficilement applicable en pratique : en effet, les variations des conditions d'analyse (positionnement de l'échantillon, courant primaire, ...) et des gains de l'électronique rendent les comparaisons entre expériences plus

qu'hasardeuses. Nous avons donc préféré relever le rapport $\frac{h_p}{h_f}$ de la hauteur du pic h_p à celle du fond continu de secondaires h_f à l'énergie du pic (fig. III.11) [18,19].

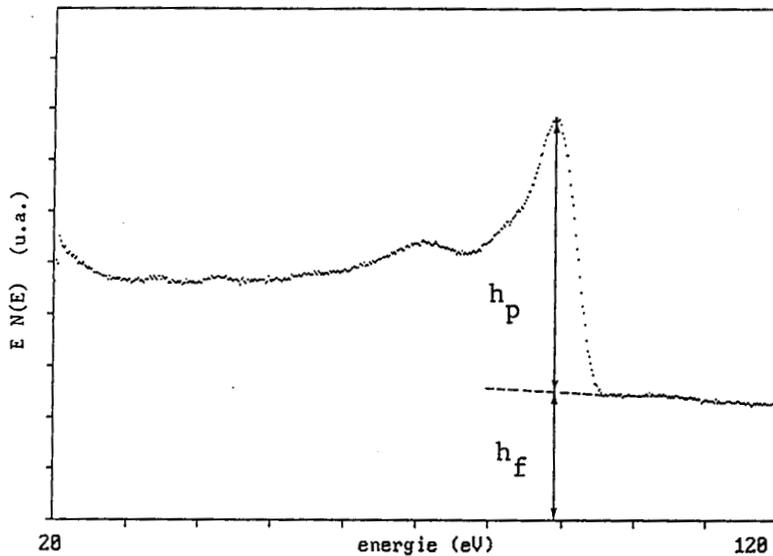


Fig. III.11 : Principe de la mesure d'intensité en mode direct.

Cependant, pour utiliser la mesure du rapport $\frac{h_p}{h_f}$ pour le système Ti-Si, nous avons été conduits à effectuer une correction. En effet, le rapport $\frac{h_p}{h_f}$ traduit l'évolution de l'intensité du pic si la hauteur du fond continu de secondaires en cours d'expérience reflète les conditions d'analyse sans être perturbée par d'autres phénomènes physiques (influence d'autres raies Auger par exemple). Or, nous avons constaté que le fond continu à l'énergie de la raie du silicium augmente lors du dépôt de titane : dans le cas de titane massif, ce fond augmente d'environ 15%. Sans correction, l'application du critère $\frac{h_p}{h_f}$ dans ces conditions entraîne une sous-estimation de l'intensité Auger du silicium. Nous avons donc opéré une correction linéaire en fonction de la quantité de titane. Ainsi, si l'intensité du titane est α ($\alpha < 1$) fois celle du titane massif, la hauteur corrigée h_{fc} du fond continu a été recalculée à partir de la hauteur mesurée h_{fm} .

$$h_{fc} = \frac{h_{fm}}{1 + 0,15\alpha} \quad (\text{III.11})$$

où 0,15 représente la correction pour le titane massif.

Nous avons vérifié sur une expérience test que les intensités relatives du silicium déduites de cette façon étaient en excellent accord avec celles déduites de la hauteur du pic en maintenant constantes les conditions d'analyse.

**b - Traitement*

Les traitements quantitatifs que nous avons effectués ont pour but de modéliser l'évolution quantitative des raies du titane et du silicium afin d'identifier :

- les composés formés et leurs modes de croissance lors du dépôt de Ti sur Si,
- les phénomènes de diffusion lors du recuit d'un film de Ti sur Si.

b.1. - Cas des croissances

La croissance d'un film est caractérisée par son aspect bi ou tri-dimensionnel. Plus précisément, on distingue trois modes principaux de croissance [20,21] :

- croissance bi-dimensionnelle dite couche par couche ou encore Frank Van Der Merwe (FDM)
- croissance tri-dimensionnelle ou Volmer-Weber (VW)
- croissance d'abord bi puis tri-dimensionnelle ou Stransky-Krastanov (SK).

Ces différents modes de croissance induisent des évolutions différentes des intensités Auger du substrat et de l'adsorbat en fonction de l'épaisseur déposée. Les expressions analytiques des intensités Auger en fonction de la quantité déposée ont été dérivées [22,23,24] pour des croissances sans formation de composés. Elles ont toutes comme paramètre principal la longueur d'atténuation λ . Leur utilisation consiste, dans la plupart des cas, à ajuster l'expression théorique à la courbe expérimentale en faisant varier λ .

Cette méthode présente deux inconvénients. Premièrement, elle permet de modéliser une courbe expérimentale par plusieurs courbes théoriques avec différentes valeurs de λ . Par exemple, dans le cas du dépôt

de titane sur silicium à température ambiante, BUTZ [25] détermine une croissance couche par couche avec une longueur d'atténuation λ d'environ 9Å alors que VAHÄKANGAS [15] trouve une croissance tri-dimensionnelle suivant une distribution de Poisson avec un λ d'environ 4Å. Deuxièmement, cette méthode ne permet pas de traiter le cas de la formation de composés. En effet, dans ce cas, intervient un paramètre supplémentaire de composition, X, et un ajustement par rapport à X et λ n'est pas envisageable.

Nous avons donc préféré une méthode "à priori", c'est-à-dire que nous avons choisi des valeurs raisonnables de λ puis établi les courbes théoriques pour les trois modes de croissance des différents composés : Ti, Ti_5Si_3 , TiSi, $TiSi_2$. Nous allons présenter les principes de base de ces simulations.

D'une façon générale, la modélisation porte sur les intensités relatives aux corps purs. Dans le cas de croissances sans formation de composés, il faut connaître :

- les longueurs d'atténuation $\lambda_{Si}(Ti)$ et $\lambda_{Ti}(Ti)$ pour les électrons Auger des transitions Si $L_{23}VV$ et Ti $L_{23}M_{23}M_{23}$ lorsqu'ils traversent un film de titane pur,
- l'influence des facteurs de rétrodiffusion de l'adsorbat et du substrat.

Nous avons choisi les valeurs des longueurs d'atténuation données par la formule de SEAH et DENCH [26] en accord avec celles obtenues par l'expression de POWELL [27] (Cf. Chapitre II) et qui donne :

$$\begin{aligned}\lambda_{Si}(Ti) &= 5\text{Å} \\ \lambda_{Ti}(Ti) &= 10\text{Å}\end{aligned}\tag{III.12}$$

Les facteurs de rétrodiffusion interviennent surtout quand on dépose un élément "lourd" sur un substrat "léger" ou vice-versa [17]. Titane et silicium ayant des numéros atomiques assez voisins, leur influence doit être faible. Nous avons en effet vérifié par application de la formule de SCHIMIZU [28] (Cf. Chapitre II) que les valeurs des coefficients de rétrodiffusion dans le titane et dans le silicium et donc dans les composés titane-silicium étaient voisins et valaient $1,5 \pm 0,05$.

Nous n'avons donc pas tenu compte dans nos simulations des variations des coefficients de rétrodiffusion.

Dans le cas de la croissance avec formation de composés, il faut réévaluer les λ pour chaque composé et estimer les intensités Auger relatives dans chaque composé massif. La formule de SEAH et DENCH met en évidence une dépendance en $a^{\frac{3}{2}}$ où a est la distance moyenne entre atomes définie par :

$$a = 3 \sqrt{\frac{M}{\rho N_a n_{at}}} \quad (\text{III.13})$$

avec :

- M : masse molaire en g
- ρ : densité en g/cm^3
- N_a : nombre d'Avogadro
- n_{at} : nombre d'atomes par molécule.

C'est cette dépendance que nous avons utilisée bien qu'elle ne traduise pas parfaitement la variation de la longueur d'atténuation avec le matériau [29].

L'estimation des intensités Auger relatives dans les composés massifs doivent, en plus du facteur de concentration, faire intervenir les variations de densité rapportées à la masse molaire. En effet, au chapitre II, nous avons montré que le signal Auger I_i pour un élément i dans un matériau peut s'écrire sous la forme :

$$I_i \propto c_i \times N \times \lambda \quad (\text{III.14})$$

avec :

- N : nombre d'atomes par cm^3
- λ : longueur d'atténuation
- c_i : concentration.

Or, on a :

$$N = \frac{\rho N_a n_{at}}{M} \quad (\text{III.15})$$

Dès lors,

$$I_i \propto c_i \sqrt{\frac{\rho N_a n_{at}}{M}} = c_i \sqrt{N} \quad (\text{III.16})$$

en tenant compte de la variation de λ en $a^{\frac{3}{2}}$ (ou en $\sqrt{\frac{1}{N}}$). Nous avons donc estimé les intensités Auger relatives dans les composés massifs en prenant en compte les concentrations corrigées par les rapports des racines carrées des nombres d'atomes par cm^3 dans chaque composé. Le tableau III.2 donne les intensités relatives pour le silicium et le titane dans les différents siliciures.

Composé	I_{Si} (composé)	I_{Ti} (composé)
	I_{Si} (Si)	I_{Ti} (Ti)
Ti	0	1
Ti_5Si_3	0,424	0,665
TiSi	0,584	0,550
Ti Si_2	0,789	0,371
Si	1	0

Tableau III.2

b.2. - Cas de la diffusion

Lors du chauffage d'un film de titane déposé sur silicium à température ambiante, l'évolution de l'intensité Auger du silicium au début du chauffage peut être reliée au coefficient de diffusion.

CHAMBERS a dérivé une relation pour les intensités X.P.S. qui peut être reprise pour les intensités Auger [30]. Le point de départ du calcul est la seconde loi de FICK à une dimension.

$$\frac{\delta c(x,t)}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c(x,t)}{\delta x^2} \quad (\text{III.17})$$

où D est le coefficient de diffusion et $c(x,t)$ la concentration de l'espèce diffusante au point x , au temps t .

La solution générale de cette équation est [31] :

$$c(x,t) = \frac{A}{\sqrt{t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (\text{III.18})$$

A partir de l'expression (III.18), CHAMBERS [30] montre que l'on peut exprimer le rapport de l'intensité du signal Auger du silicium à l'instant t , $I_{Si}(t)$, à celle du signal du silicium dans le silicium massif, I_{Si0} , par :

$$\frac{I_{Si}(t)}{I_{Si0}} = -\frac{1}{2\lambda} \int_h^{h-3\lambda} \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \exp\left[-\frac{h-x}{\lambda}\right] dx \quad (\text{III.19})$$

avec :

- λ : longueur d'atténuation
- h : épaisseur du film déposé.

En faisant l'intégration sur 3λ , on estime l'intensité totale à mieux que 5%.

L'application de ce modèle suppose que le film de titane puisse être traité comme infiniment épais, ce qui n'est vérifié qu'au début du chauffage.

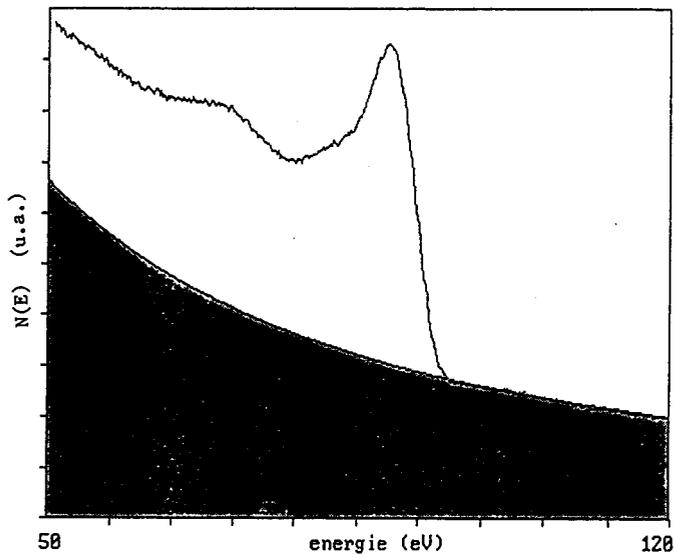
L'évolution de l'intensité de la raie Si $L_{23}VV$ en fonction du temps à température donnée a été comparée aux simulations théoriques obtenues à l'aide de l'équation (III.19) pour différentes valeurs de D . Ceci fournit la valeur expérimentale du coefficient de diffusion. L'évolution de D en fonction de la température permet alors la détermination de l'énergie d'activation E_a et du coefficient préexponentiel D_0 intervenant dans l'expression du coefficient de diffusion :

$$D = D_0 \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right] \quad (\text{III.20})$$

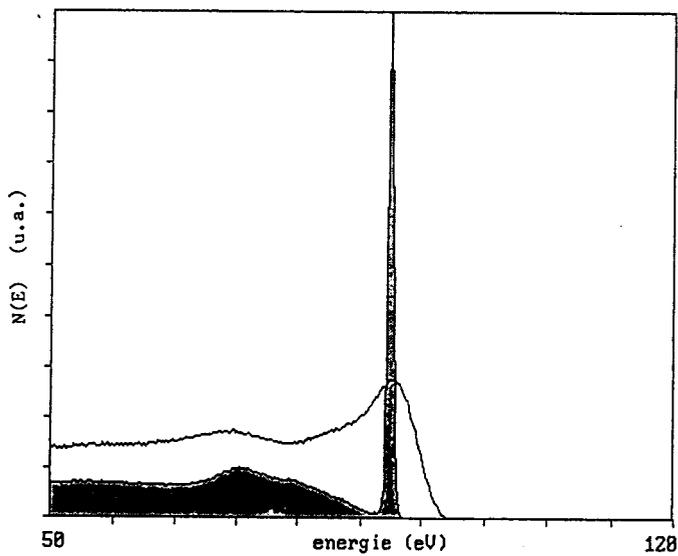
III.2.4. - TRAITEMENT RELATIF A L'ANALYSE CHIMIQUE : OBTENTION DE LA RAIE D'EMISSION AUGER

Dans le cas des raies Auger impliquant des électrons de valence, si l'interaction trou-trou (pour les transitions de type AVV) ou les

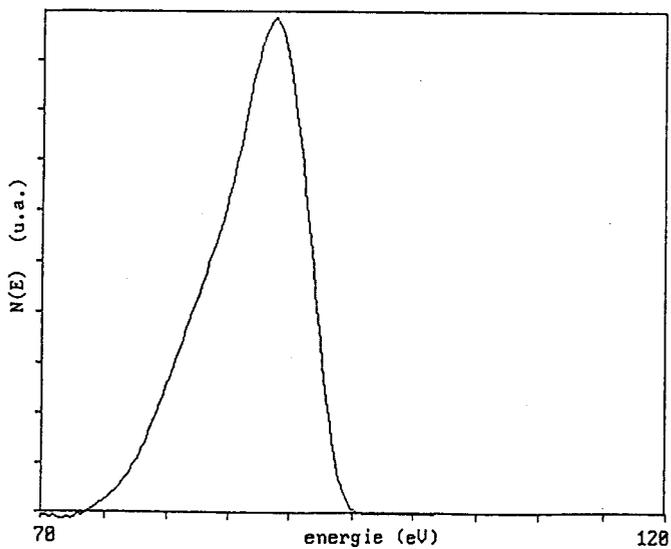
Fig. III.12 : OBTENTION DE LA FORME DE RAIE AUGER



Retrait du fond continu de secondaires



Déconvolution par une fonction de pertes



Forme finale obtenue

phénomènes de polarisation (transition de type ABV) sont faibles, la forme de la raie d'émission Auger reflète la densité d'états locale dans la bande de valence ou les densités d'états locales et partielles (Cf. Chapitre II) [32].

Cependant, le pic Auger expérimental n'est pas directement la raie d'émission Auger mais la convolution de celle-ci par la fonction de transport des électrons dans le solide et par la fonction d'appareillage, le tout superposé sur un fond continu d'électrons secondaires. Si l'on veut pouvoir utiliser la forme des raies Auger ABV ou AVV comme sonde chimique, il faut donc :

- retirer le fond continu de secondaires
- déconvoluer le pic ainsi obtenu par une fonction qui représente le transport des électrons dans le solide.

Ceci est schématisé à la figure (III.12).

**a - Retrait du fond continu de secondaires*

La difficulté du retrait du fond continu de secondaires vient du fait qu'il n'existe pas de formule analytique universelle décrivant la distribution des secondaires en fonction de l'énergie. La démarche est donc empirique et la validité du retrait effectué s'évalue sur le pic d'émission Auger obtenu en fin de traitement (après l'étape de déconvolution).

Pour pallier à ce manque d'expressions théoriques, HOUSTON a développé la technique du retrait de fond continu dynamique [33,34]. Cette méthode utilise le fait que le fond continu varie beaucoup plus lentement en fonction de l'énergie que le signal Auger. Ainsi, par une différentiation d'ordre n suivie d'une intégration multiple de même ordre, il est possible d'éliminer les composantes propres au fond continu pour ne garder que celles caractéristiques du signal Auger. Néanmoins, les dérivations et intégrations multiples rendent la méthode délicate à mettre en oeuvre et on lui préfère des approches plus simples [35,36].

En effet, on peut séparer deux cas suivant que la transition Auger se situe à haute ($E > 300\text{eV}$) ou basse énergie. Dans le premier cas, le fond continu varie très lentement en fonction de l'énergie et on peut l'approximer par une droite ajustée sur la partie haute énergie du spectre

[35,36]. Dans le second cas, il faut prendre en compte la cascade de secondaires vrais à basse énergie. Celle-ci a été étudiée par SICKAFUS [37,38] qui en a donné une expression analytique en $(E+E_0)^{-m}$ où m varie entre 1,5 et 3 et E_0 est proche de 0 [36]. Le retrait du fond continu peut alors se faire par ajustement par moindres carrés de la courbe $\frac{A}{(E+E_0)^m}$ sur la partie haute énergie et une estimation de la partie basse énergie du spectre. C'est la méthode communément appliquée [35,36] et c'est celle que nous avons utilisée pour la raie Si $L_{23}VV$. Pratiquement, nous avons relevé le spectre expérimental sur l'intervalle 20 - 120 eV et ajusté la fonction de SICKAFUS avec $E_0 = 0$. L'estimation de la partie basse énergie du spectre a été déduite de la courbe expérimentale par translation de - 5 eV. Les intervalles d'ajustement choisis sont : 100 - 110 eV et 25 - 35 eV. Nous avons pu vérifier que le pic obtenu après retrait de fond continu est quasiment insensible aux modifications de l'estimation de la partie basse énergie et de la valeur de E_0 dans un intervalle 50 - 120eV.

**b - Déconvolution*

Le pic obtenu après retrait du fond continu de secondaires représente les électrons émis à l'énergie caractéristique de la transition Auger et redistribués en énergie au cours de leur transport dans l'échantillon. L'étape de déconvolution consiste à tenter de prendre en compte les phénomènes de transport pour les déconvoluer du pic et obtenir ainsi la raie d'émission Auger. Ceci peut se faire d'une façon semi-empirique qui a été développée essentiellement par MADDEN et al. [35,36,41,42] (par la suite, nous parlerons de "méthode de Madden") ou plus théorique englobant l'étude des phénomènes de transport développée plus récemment par S. TOUGAARD [45 à 50] (ci-dessous dénommée "méthode de Tougaard").

b.1. - Méthode de Madden

Le spectre S , après retrait du fond continu, est décrit comme la convolution du spectre vrai S_v et d'une fonction A assimilable à une fonction réponse du système englobant les phénomènes de transport et la fonction d'appareillage :

$$S = S_v * A \quad (\text{III.21})$$

Dès lors, il faut déterminer la fonction A la plus représentative et la meilleure méthode de déconvolution.

Pour la fonction A, on choisit le spectre de rétrodiffusés obtenu pour une énergie primaire voisine de celle de la transition Auger [35,36,41,42]. Ainsi, l'élargissement dû à la fonction d'appareillage est correctement pris en compte. Par contre, les phénomènes de transport ne sont qu'approximés. En effet, le spectre de rétrodiffusés implique une réflexion contrairement au transport des électrons Auger. Néanmoins, les résultats obtenus dans cette approximation semblent satisfaisants et en accord avec les prédictions théoriques [41].

Concernant la méthode de déconvolution, il existe deux possibilités:

- la transformée de Fourier
- des processus itératifs.

L'utilisation de la transformée de Fourier s'avère délicate [35,39]. En effet, si \mathcal{F} désigne la transformée de Fourier, on a :

$$\mathcal{F}(S_v) = \frac{\mathcal{F}(S)}{\mathcal{F}(A)} \quad (\text{III.22})$$

IL faut alors annuler les composantes de Fourier de S_v qui ont été perdues lors du "lissage" représenté par l'équation III.21 pour obtenir la meilleure approximation de S_v , encore appelée fonction principale [39,43].

Par contre la méthode itérative de Van Cittert [39], lorsqu'elle converge, donne directement la fonction principale. L'algorithme de Van Cittert est décrit par :

$$\begin{aligned} S_{v_n} &= S_{v_{n-1}} + S - S_{v_{n-1}} * A \\ S_{v_0} &= S \end{aligned} \quad (\text{III.23})$$

où S_{v_n} est la valeur approchée de S_v après n itérations.

Cette méthode a l'avantage d'une grande facilité de programmation et elle

converge rapidement : le spectre optimal est obtenu après 5 à 10 itérations [41,44].

Pour l'étude de la transition Auger Si $L_{23}VV$, nous avons utilisé la procédure de Van Cittert avec un spectre de rétrodiffusés enregistré à une énergie primaire de 90eV comme fonction réponse, la convergence a été obtenue pour $n = 7$.

b.2. - Méthode de Tougaard

S. Tougaard et al. [45,50] ont développé une étude théorique complète du spectre d'électrons émis par un solide sous l'effet d'une excitation conduisant à l'émission d'électrons Auger ou de photoélectrons. Ils ont détaillé l'influence de la diffusion élastique et inélastique des électrons sur la forme et l'intensité du spectre au voisinage du pic principal.

Ceci les a conduits à distinguer 3 régions sur un spectre :

- une région dominée par les électrons ayant perdu de l'énergie mais n'ayant pratiquement pas subi de déflexion angulaire : "near-peak region",
- une seconde région composée d'électrons ayant perdu peu d'énergie mais fortement déviée : "off-peak region",
- une troisième région, loin du pic principal et constituée d'électrons ayant perdu une grande partie de leur énergie.

Les auteurs ont ensuite établi une formule de déconvolution, exacte dans la première région, c'est-à-dire en négligeant les diffusions élastiques des électrons. Pour un solide homogène et dans le cas où les "émetteurs" d'électrons sont répartis de façon isotrope, cette formule s'écrit [45] :

$$S_V(E) = S(E) - \lambda_1 \int_E^{\infty} dE' K(E' - E) S(E') \quad (\text{III.24})$$

avec :

- $S_V(E)$: spectre d'émission
- $S(E)$: spectre expérimental
- λ_1 : libre parcours moyen inélastique

- $K(T)$: probabilité qu'un électron perde l'énergie T par unité de longueur et d'énergie.

λ_i et $K(T)$ sont reliés par la relation :

$$\int_0^{\infty} dT \lambda_i K(T) = 1 \quad (\text{III.25})$$

Dans le cas de la spectroscopie Auger excitée par électrons, l'excitation est exponentiellement atténuée dans le solide avec une longueur caractéristique L . Dans ce cas, la formule devient [46] :

$$S_v(E) = S(E) - \frac{\lambda_i L}{\lambda_i \cos \theta + L} \int_E^{\infty} dE' K(E'-E) S(E') \quad (\text{III.26})$$

avec les mêmes notations que précédemment et où θ est l'angle d'émission des électrons par rapport à la normale à la surface.

La formule (III.26) est simple à utiliser mais requiert la connaissance de la fonction $K(T)$. Celle-ci peut être déduite de la fonction $\text{Im} \left(-\frac{1}{\epsilon} \right)$ [47]. Plus simplement, S. Tougaard en a donné une expression universelle pour les métaux nobles et les métaux de transition [48]. Cependant, il semble que la méthode la plus appropriée à notre étude soit de calculer $K(T)$ à partir d'un spectre de pertes d'énergie. S. Tougaard et al. [49], suite à un papier de TOFTERUP [50], ont développé une théorie permettant le calcul itératif de la fonction K par la formule [49] :

$$\frac{\lambda_i L_e}{\lambda_i + L_e} K(E_0 - E) = \frac{S_p(E) - \int_E^{E_0^-} \frac{\lambda_i L_e}{\lambda_i + L_e} K(E'-E) S_p(E') dE'}{\int_{E_0^-}^{E_0^+} S_p(E') dE'} \quad (\text{III.27})$$

avec :

- $S_p(E)$: spectre expérimental de pertes d'énergie
- L_e : longueur d'atténuation reliée au libre parcours moyen élastique λ_e : $L_e \simeq 2\lambda_e$
- E_0 : énergie du pic élastique
- E_0^-, E_0^+ : deux énergies au pied du pic élastique : $E_0^- < E_0$ et $E_0^+ > E_0$.

De plus, de par la définition de λ_1 et K (équation III.2), on a :

$$\frac{\lambda_1 L_e}{\lambda_1 + L_e} \int_0^{E_0} K(T) dT = \frac{L_e}{\lambda_1 + L_e} \quad (\text{III.28})$$

Nous avons utilisé les équations (III.26) et (III.27) pour retrouver la raie d'émission Auger correspondant à la transition Si $L_{23}VV$. Pour λ_1 , nous avons pris la valeur donnée par Tougaard [49] pour une énergie de 100 eV, soit $\lambda_1 = 5\text{\AA}$. La valeur de L_e a été calculée par l'équation (III.28) après avoir déterminé la fonction $\frac{\lambda_1 L_e}{\lambda_1 + L_e} K$ par la formule III.27. Enfin, la longueur L a été prise comme paramètre ajustable dans l'application de l'expression (III.26).

En toute rigueur, ce formalisme n'est exploitable que dans le cas d'un solide homogène. Cette restriction est cependant peu contraignante dans le cas de la transition Si $L_{23}VV$. En effet, compte tenu de la faible longueur d'atténuation λ des électrons à l'énergie de cette transition, environ 5\AA , on peut estimer que l'homogénéité devra être vérifiée sur une profondeur de 15\AA seulement ($\approx 3\lambda$) pour pouvoir appliquer la méthode. D'autre part, et c'est une seconde différence par rapport à la méthode de Madden, l'élargissement dû à la fonction d'analyseur n'est pas retiré du spectre d'émission obtenu.

Nous comparerons les deux méthodes dans le chapitre IV consacré aux résultats.

**c - Analyse de la raie d'émission Si $L_{23}VV$*

Dans le cas de la transition Si $L_{23}VV$, les interactions dans l'état final sont relativement faibles [32]. Ceci permet d'interpréter la forme de la raie obtenue, après retrait du fond continu de secondaires et déconvolution par une fonction de pertes, à l'aide de densités d'états électroniques dans la bande de valence. Néanmoins, la variation des éléments de matrice Auger dans la bande de valence [51] oblige à considérer les densités d'états partielles "s" et "p".

Pour l'analyse de la forme de la raie Si $L_{23}VV$, nous avons alors procédé en deux étapes que nous détaillons dans la suite :

- obtention des densités d'états totales et partielles pour les trois principaux siliciures de titane : TiSi_2 , TiSi , Ti_5Si_3 .
- synthèse de la forme théorique de la raie pour chacun des siliciures et comparaison avec les formes expérimentales.

c.1. - Obtention des densités d'états électroniques

La littérature ne contient que peu d'informations relatives à la structure électronique des siliciures de titane [52]. Aussi, nous avons utilisé les densités d'états théoriques calculées au laboratoire par I. LEFEBVRE [53] suivant une méthode empirique que nous allons préciser.

Compte tenu de la structure atomique complexe de TiSi_2 et Ti_5Si_3 [54] et du grand nombre d'atomes par mailles (24 pour TiSi_2), la méthode employée est celle des liaisons fortes. Dans cette méthode, la fonction d'onde ψ est exprimée comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques, soit :

$$\psi = \sum_{i,\alpha} c_{i\alpha} \varphi_{i\alpha} \quad (\text{III.29})$$

où : $\varphi_{i\alpha}$ est la α^{e} orbitale de l'atome libre situé à la position \vec{R}_i .

On utilise une base minimale n'incluant que les états des couches externes des différents atomes : 3s, 3p pour le silicium, 3d pour le titane. Les niveaux d'énergie du système sont alors donnés par la résolution de l'équation séculaire :

$$\det |H - ES| = 0 \quad (\text{III.30})$$

où H est la matrice de l'hamiltonien h dans la base atomique avec :

$$H_{i\alpha, j\beta} = \int_{\Omega} \varphi_{i\alpha}^* (\vec{r}) h \varphi_{j\beta} (\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{III.31})$$

et S est la matrice des recouvrements :

$$S_{i\alpha, j\beta} = \int_{\Omega} \varphi_{i\alpha}^* (\vec{r}) \varphi_{j\beta} (\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{III.32})$$

Dans l'approximation des liaisons fortes, les recouvrements sont considérés comme nuls de sorte que (III.30) devient :

$$\det |H - EI| = 0 \quad (\text{III.33})$$

où I est la matrice identité.

La version empirique de l'approximation des liaisons fortes consiste alors à considérer les éléments de matrice de l'hamiltonien comme des paramètres transférés à partir de cas connus.

Ces paramètres sont les énergies atomiques pour les éléments de matrice diagonaux et les intégrales de résonance pour les autres. Nous supposons que les énergies atomiques sont celles des atomes libres dans la configuration s^2p^2 pour Si et d^3s^1 pour Ti [55] dont les valeurs sont données dans le tableau III.3. Pour le calcul des intégrales de résonance, les interactions sont limitées en général aux premiers voisins. Cependant, il existe une distribution des distances des plus proches voisins pour TiSi_2 (entre 2,54 et 2,75Å) et Ti_5Si_3 (entre 2,63 et 3,08Å). Ceci conduit à introduire un rayon de coupure au-delà duquel les interactions sont négligées [56]. Pour une paire d'atomes i, j , ce rayon de coupure $R_c(i, j)$ est défini par [57] :

$$R_c(i, j) = 1,4 (R_i + R_j) \quad (\text{III.34})$$

où R_i et R_j sont les rayons atomiques : 1,76Å pour Ti et 1,1Å pour Si.

Dans le cas de TiSi, les atomes de Si sont seconds voisins des atomes de Si mais à une distance, 3,08Å, inférieure à la valeur du rayon de coupure $R_c(\text{Si}, \text{Si})$. Les interactions correspondantes ont donc été prises en compte.

	E_s (eV)	E_p (eV)	E_d (eV)
Si	- 14,24	- 7,03	
Ti			- 4,86

Tableau III.3

Les intégrales de résonance ont ensuite été calculées à l'aide de

la formule de Harrison et de sa série de paramètres [58,59].

Enfin le niveau d'énergie atomique $E_d(\text{Ti})$ a été ajusté pour annuler le transfert de charges. Chaque atome a alors quatre électrons de valence. Les valeurs de $E_d(\text{Ti})$ obtenues sont :

$$\begin{aligned} \text{TiSi}_2 & : E_d(\text{Ti}) = - 7,86\text{eV} \\ \text{TiSi} & : E_d(\text{Ti}) = - 7,86\text{eV} \\ \text{Ti}_5\text{Si}_3 & : E_d(\text{Ti}) = - 4,86\text{eV} \end{aligned} \quad (\text{III.35})$$

Les densités d'états ont été obtenues ainsi que les densités partielles "s" et "p".

c.2. - Synthèse de la raie Auger théorique

Une fois connues les densités d'états partielles théoriques, nous avons synthétisé la forme de raie $F(E)$ en utilisant l'expression [60] :

$$\begin{aligned} F(E) = & a_{ss} N_s(E) * N_s(E) + a_{sp} N_s(E) * N_p(E) \\ & + a_{pp} N_p(E) * N_p(E) \end{aligned} \quad (\text{III.36})$$

où :

- $N_i(E) * N_j(E)$ représente la convolution des densités d'états partielles $N_i(E)$ et $N_j(E)$
- les a_{ij} sont des coefficients dont les valeurs relatives seront discutées dans le chapitre IV.

Les formes de raies obtenues à l'aide de (III.36) ont été convoluées par une Lorentzienne de 1,5eV de largeur à mi-hauteur pour tenir compte de la durée de vie du trou de coeur [61] avant d'être comparées aux formes expérimentales.

BIBLIOGRAPHIE

1. P.W. PALMBERG
J. Appl. Phys. 38, 2137 (1975)
2. L.N. THARP, E.J. SCHEIBNER
J. Appl. Phys. 38, 3320 (1967)
3. J.C. TRACY
"Electron Emission Spectroscopy", ed. W. Dekeyser, L. Fiermans,
G. Vanderkelen, J. Vennik, Dordrecht, Netherlands (1973)
4. L. FIERMANS, J. VENNIK
"Advances in Electronics and Electron Physics", 43, Academic
Press, Inc (1977)
5. L.A. HARRIS
J. Appl. Phys. 39, 1419 (1968)
6. J.T. GRANT, T.W. HAAS, J.E. HOUSTON
Surf. Sci. 42, 1 (1974)
7. H.G. NOLLER, H.D. POLASCHEGG, H. SCHILLALIES
J. Elect. Spect. Rel. Phen. 5, 705 (1974)
8. J.C. HELMER, N.H. WEICHERT
Appl. Phys. Lett. 13, 266 (1968)
9. E.W. PLUMMER
Nucl. Inst. Meth. 177, 179 (1980)

10. D. ROY, J.D. CARETTE
"Electron Spectroscopy for Surface Analysis", ed. H. Ibrach,
Springer-Verlag 1977, p 13
11. G. HOLLINGER
Thèse Lyon 1979
12. F. PONS, J. LE HERICY, J.P. LANGERON
Surf. Sci. 69, 565 (1977)
13. L.E. DAVIS, N.C. MAC DONALD, P.W. PALMBERG, G.E. RIACH,
R.E. WEBER
"Handbook of Auger Electron Spectroscopy", 2nd ed., Physical
Electronic Industries Inc., Eden Prairie, Minnesota (1976)
14. J.A. ROTH, C.R. CROWELL
J. Vac. Sci. Technol. 15, 1317 (1978)
15. J. VAHAKANGAS, Y.U. IDZERDA, E.D. WILLIAMS, R.L. PARK
Phys. Rev. B33, 8716 (1986)
16. N.J. TAYLOR
Rev. Sci. Instr. 40, 792 (1969)

R.E. WEBER, A.L. JOHNSON
J. Appl. Phys. 40, 314 (1969)
17. M.P. SEAH
Surf. Sci. 32, 703 (1972)
18. R. SHIMIZU
J. Journ. Appl. Phys. 22, 1631 (1983)
19. J. CHAZELAS, A. FRIEDERICH, J. CAZAUX
Surf. Int. An. 11, 36 (1988)
20. J.A. VENABLES
Proc. IXIVC-V, I.C.S.S. MADRID (1983), p 26
21. G. EHRLICH
Proc. IXIVC-V, I.C.S.S. MADRID (1983), p 3

22. J. WERCKMANN, A. MOSSER, J.P DEVILLE
Analysis 9, 213 (1981)
23. J.P. BIBERIAN, G.A. SOMORJAI
Appl. Surf. Sci. 2, 352 (1979)
24. F. CICCACCI, S. SELCI, P. CHIARADIA, A. CRICENTI, Z. HABIB
Solid State Commun. 55, 1105 (1985)
25. R. BUTZ, G.W. RUBLOFF, T.Y. IAN, P.S. HO
Phys. Rev. B30, 5421 (1984)
26. M.P. SEAH, W.A. DENCH
Surf. and Int. An. 1, 2 (1979)
27. C.J. POWELL
Surf. and Int. An. 7, 256 (1985)
28. R. SHIMIZU
Jap. Journ. Appl. Phys. 22, 1631 (1983)
29. C.J. POWELL
J. Vac. Sci. Technol. A3? 1338 (1985)
30. S.A. CHAMBERS, D.M. HILL, F. XU, J.H. WEAVER
Phys. Rev. B35, 634 (1987)
31. Y. ADDA, J. PHILIBERT
"La Diffusion dans les Solides", Inst. Nat. des Sciences et
Techniques Nucléaires, P.U.F., Paris (1966)
32. D.E. RAMAKER, F.L. HUTSON, N.H. TURNER, W.N. MEI
Phys. Rev. B33, 2574 (1986)
33. J.E. HOUSTON
Appl. Phys. Lett. 24, 42 (1974)
34. J.E. HOUSTON
Rev. Sci. Instrum. 45, 897 (1974)

35. H.H. MADDEN
Surf. Sci. 126, 80 (1983)
36. D.E. RAMAKER
Appl. of Surf. Sci. 21, 243 (1985)
37. E.N. SICKAFUS
Rev. Sci. Instrum. 42, 933 (1971)
38. E.N. SICKAFUS
Phys. Rev. B16, 1436 (1977)
39. H.H. MADDEN, J.E. HOUSTON
Adv. X-Ray. An 19, 657 (1976)
40. H.H. MADDEN, J.E. HOUSTON
Journ. Appl. Phys. 47, 3071 (1976)
41. H.H. MADDEN, J.E. HOUSTON
Solid State Commun. 21, 1081 (1977)
42. D.E. RAMAKER, J.S. MURDAY, N.H. TURNER
Journ. of Electron. Spect. and Rel. Phenom. 17, 45 (1979)
43. R.N. BRACEWELL, J.A. ROBERTS
"Aerial Smoothing in Radio Astronomy", Australian J. Phys. 7,
615 (1954)
44. J.E. HOUSTON, G. MOORE, M.G. LAGALLY
Solid State Commun. 25, 879 (1977)
45. S. TOUGAARD, P. SIGMUND
Phys. Rev. B25, 4452 (1982)
46. S. TOUGAARD
Surf. Sci. 139, 208 (1984)
47. S. TOUGAARD, B. JORGENSEN
Surf. Sci. 143, 482 (1984)

48. S. TOUGAARD
Solid State Commun. 61, 547 (1987)
49. S. TOWGAARD, I. CHORKENDORFF
Phys. Rev. (in press)
50. A. TOFTERUP
Phys. Rev. B32, 2808 (1985)
51. P.J. FEIBELMAN, E.J. Mc GUIRE
Phys. Rev. B17, 690 (1978)
52. A. FRANCIOSI, J.H. WEAVER
Surf. Sci. 132, 324 (1983)
53. Communication privée
54. W.B. PEARSON
"A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys", Vol.2, Pergamon London (1967)
55. C. DELERUE
Communication privée
56. I. LEFEBVRE, M. LANNON, G. ALLAN, A. IBANEZ, J. FOUCADE,
J.C. JUMAS, E. BEAUREPAIRE
Phys. Rev. Letters 59, 2471 (1987)
57. E. CLEMENTI, D.L. RAIMONDI, W.P. REINHARDT
J. Chem. Phys., 47, 1300 (1967)
58. W.A. HARRISON
"Electronic Structure and the Properties of Solids",
ed. Freeman (1979)
59. W.A. HARRISON
Phys. Rev. B24, 5835 (1981)
60. T. KUNJUNNY, D.K. FERRY
Phys. Rev. B24, 4593 (1981)

61. J.E. HOUSTON, G. MOORE, M.G. LAGALLY
Solid State Com. 21, 879 (1977)

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX

DISCUSSION

A l'issue du Chapitre I, trois questions essentielles ont été posées relativement à l'étude et à la compréhension du système Ti-Si. Comment se forme l'interface à température ambiante ? Quels sont les phases formées et les mécanismes de diffusion mis en jeu lors du recuit d'un film de titane sur silicium ? Enfin, que peut-on attendre du dépôt de titane sur un substrat de silicium chauffé (phases formées, mode de croissance) ? De plus, dans les trois cas, l'influence des impuretés sur les phénomènes décrits constitue un paramètre important.

Afin d'apporter une réponse à ces questions, nous avons entrepris trois types d'expérience :

- dépôt de titane sur silicium à 25°C
- recuit d'un dépôt de titane
- dépôt de titane sur substrat de silicium chauffé.

Avant de présenter les résultats obtenus et leur interprétation, il nous semble nécessaire de caractériser les deux matériaux: titane et silicium. Nous insisterons particulièrement sur les conditions d'obtention de la surface de silicium propre. Cet aspect est essentiel dans l'étude de formation et de réaction d'interfaces que nous entreprenons et nous en

avons déjà souligné l'importance dans le Chapitre I. En effet, toute contamination résiduelle peut influencer sur les phénomènes de diffusion à l'interface sinon les entraver [1].

Nous avons réalisé les expériences sur les deux surfaces Si(100) et Si(111) et nous n'avons observé aucune différence notable. Aussi, dans la suite, sauf indication contraire, les résultats présentés seront relatifs à la face Si(100).

IV.1. - OBTENTION ET CARACTERISATION D'UNE SURFACE DE SILICIUM (111) OU (100) PROPRE ET D'UN FILM DE TITANE PUR



IV.1.1. - Choix de la procédure de nettoyage du silicium

*a - Généralités

Les échantillons de silicium sont taillés dans des plaquettes dont l'une des faces est polie optiquement. Le nettoyage se fait en deux étapes :

- un nettoyage chimique ex-situ
- un nettoyage réalisé in-situ.

L'étape in-situ consiste soit en un bombardement ionique suivi d'un recuit, soit simplement en un chauffage de l'échantillon. C'est cette seconde procédure que nous avons utilisée et il nous a fallu optimiser la température de chauffage qui dépend fortement du traitement chimique ex-situ.

Le nettoyage chimique ex-situ commence toujours par un dégraissage de l'échantillon par un solvant tel le trichloréthylène. La suite des opérations a donné lieu à de nombreuses variantes dans la littérature [2,3,4] que l'on peut néanmoins classer en deux catégories :

- les traitements se terminant par un rinçage final dans HF et conduisant à une surface hydrophobique,
- les traitements à base d'agents oxydants tels H_2O_2 qui laissent une surface hydrophylque.

Nous avons testé ces deux procédures et allons en détailler les avantages et les inconvénients.

**b - Nettoyage de type hydrophobique*

Nous avons utilisé ce type de nettoyage au début de cette étude. Suite au dégraissage, l'échantillon est passé dans l'acide nitrique puis dans l'acide fluorhydrique, tous deux dilués à 10%, avant d'être rincés à l'eau déionisée. L'échantillon monté dans l'enceinte ultra-vide est alors recouvert d'un oxyde natif. L'analyse de la surface par spectroscopie Auger révèle l'oxygène et le carbone comme contaminants (fig. IV.1). Lors du chauffage in-situ, l'oxygène est facilement désorbé vers 800°C mais il n'en va pas de même du carbone qui demeure jusqu'à environ 1200-1250°C.

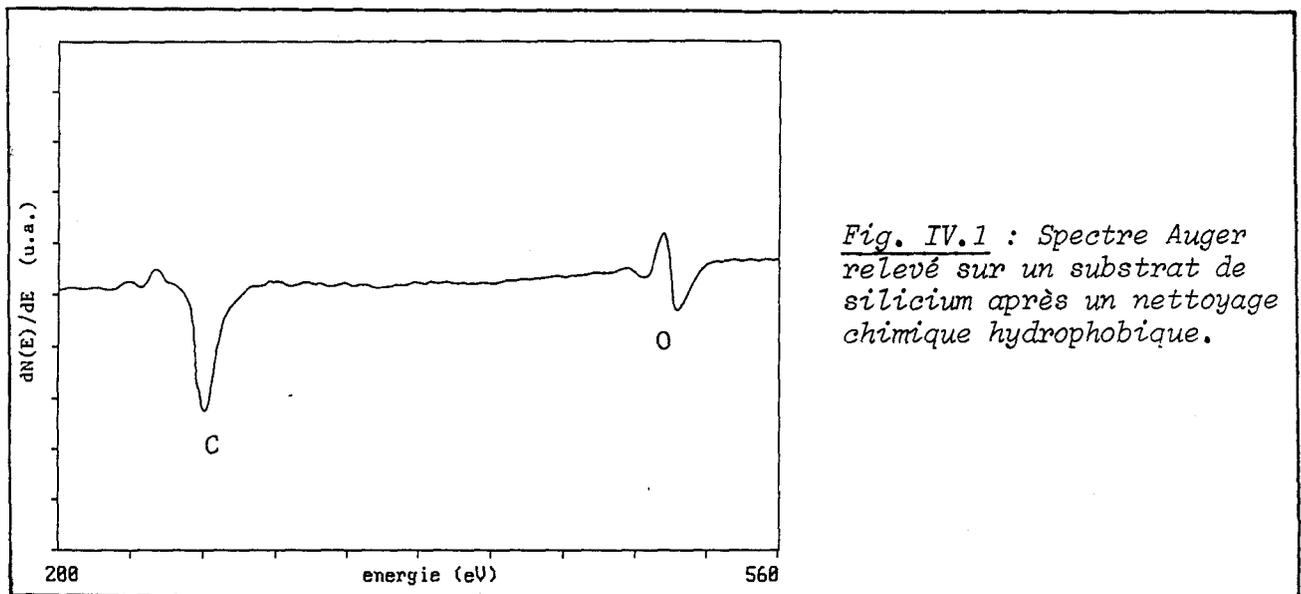


Fig. IV.1 : Spectre Auger relevé sur un substrat de silicium après un nettoyage chimique hydrophobique.

ISHIKAWA et al. [3] ont détaillé l'évolution de la morphologie de la surface lors du chauffage. Vers 900°C, ils notent l'apparition de carbure de silicium SiC sous forme de figures d'attaque triangulaires que nous avons également observées dans les mêmes conditions (fig. IV.2.a). De 900 à 1200°C, ces îlots de carbure croissent pour recouvrir quasiment la surface. Au-delà de 1200°C, le carbure se sublime mais la surface présente alors de nombreuses "bandes" espacées de quelques μm et constituées de 70 à 80 marches de hauteur moyenne : 25 Å.

Le chauffage à 1250°C détériore donc la morphologie de la surface. De plus, de nombreux auteurs [5,6,7] ont relevé des modifications des propriétés électriques des surfaces de silicium chauffées au-delà de 1000°C provenant de diffusions inopportunes (principalement de bore) activées lors du chauffage. Suivant ces auteurs, il semble qu'une température de 900°C soit un maximum afin d'éviter ces phénomènes de diffusions parasites.

** c - Nettoyage chimique hydrophylque*

Suite au dégraissage, l'échantillon est passé alternativement dans HF et HNO_3 , dilués à 10%, avant d'être oxydé dans une solution de $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{HCl}, 1 : 1 : 3$ à 90-100°C [3].

ISHIKAWA et al. [3] reportent une température de 700°C pour retirer l'oxyde formé et obtenir une surface propre et sans défauts de morphologie. Pour notre part, il s'est avéré nécessaire de monter jusqu'à 850-900°C. La surface obtenue est propre du point de vue de la spectroscopie Auger compte tenu de la limite de détection de l'ordre de 1% de monocouche. Nous avons vérifié par S.E.M. que la surface ne présente plus de marches ni d'autres défauts de morphologie (résolution : 300Å) (fig. IV.2.b).

BU
LILLE

Si (111)

x 600

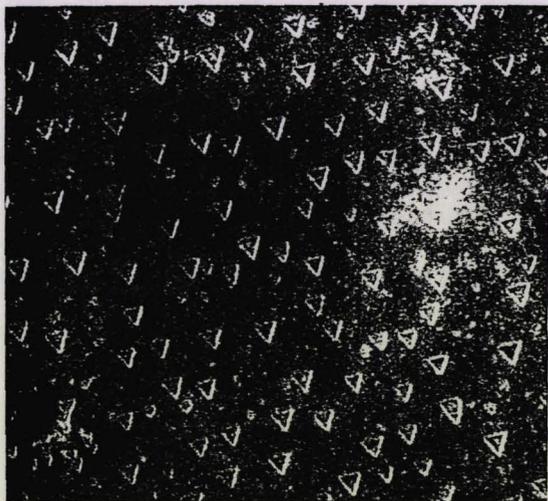


Fig. IV.2a : Microscopie électronique à balayage sur une surface de silicium après traitement chimique hydrophobique et chauffage à 900-1000°C.

Si (111)

x 6000



Fig. IV.2b : Microscopie électronique à balayage sur une surface de silicium après traitement chimique hydrophylque et chauffage à 850-900°C.

La comparaison ci-dessus entre les deux types de nettoyage chimique possible montre clairement les avantages de la procédure de type hydrophylque. C'est celle que nous avons adoptée et tous les résultats exposés dans la suite de ce chapitre concernent des échantillons préparés de cette manière.

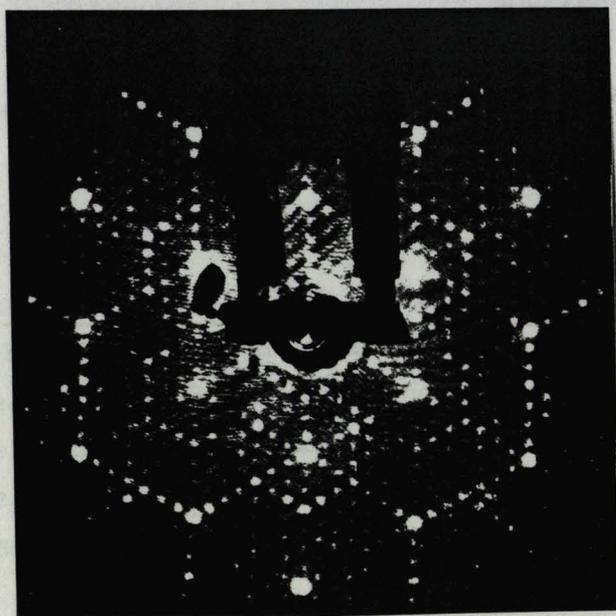


Fig. IV.3a : $Si(111)$ 7x7.

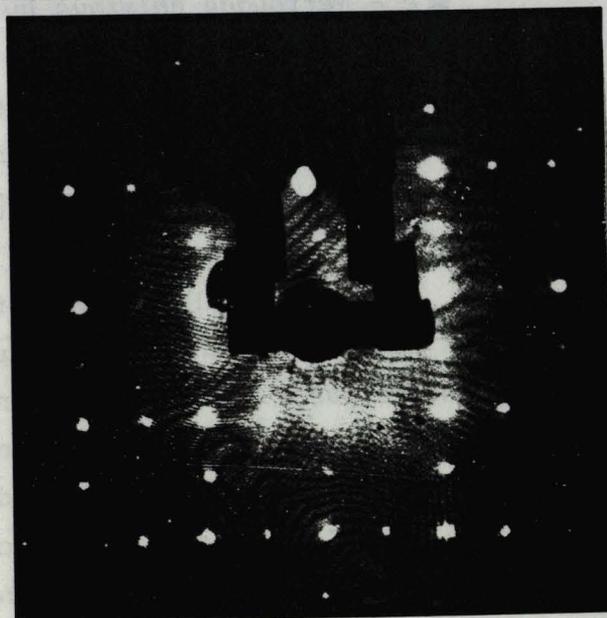


Fig. IV.3b : $Si(100)$ 2x1.

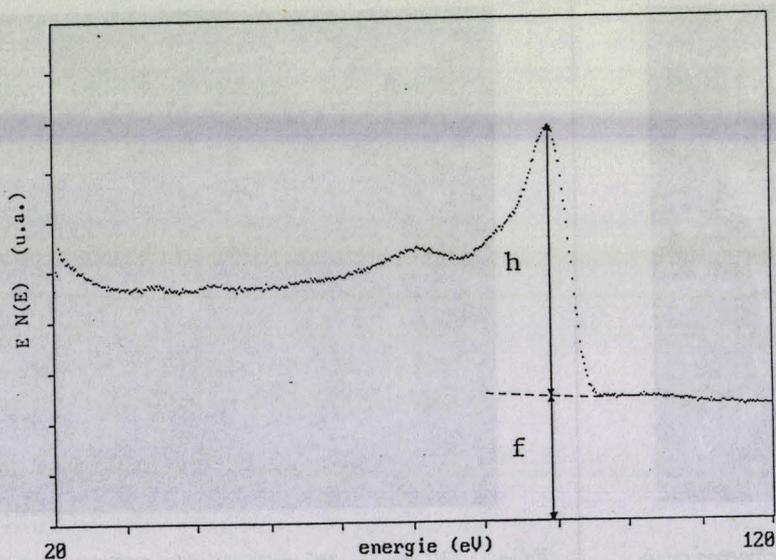
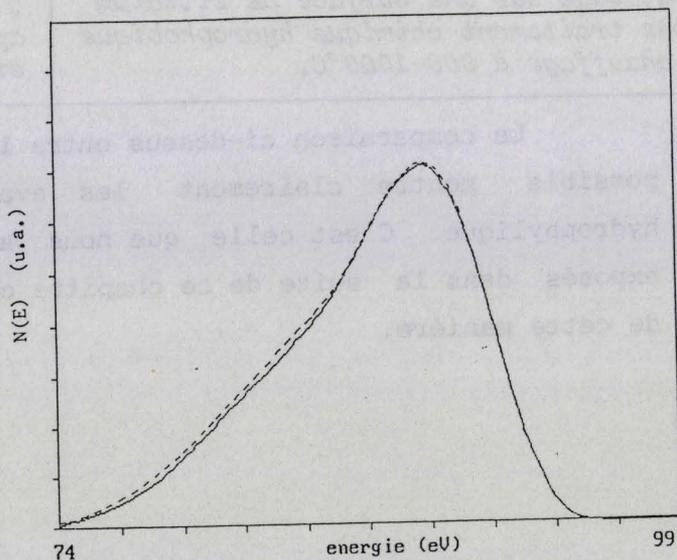


Fig. IV.4a : Transition $Si L_{23}VV$.

Fig. IV.4b : Forme de la raie $Si L_{23}VV$ après déconvolution (traits pleins); en pointillés, raie obtenue par Houston [12].



IV.1.2. - Caractérisation des surfaces Si(100) et Si(111) propres

Nous présentons ici la caractérisation des surfaces Si(100) et Si(111) par D.E.L., A.E.S. et E.L.S. Ceci nous permettra de comparer nos résultats avec ceux de la littérature, d'avoir des références lors des expériences ultérieures et également de valider les traitements relatifs à l'analyse de la forme de la raie Si $L_{23}VV$.

**a - diffraction d'électrons lents*

Les figures IV.3a et b présentent les diagrammes de diffraction obtenus sur les surfaces Si(111) et Si(100) respectivement.

Le diagramme de la surface Si(111) révèle une reconstruction (7x7) caractéristique des surfaces Si(111) obtenues par chauffage [8] et en accord avec les diagrammes relevés par MONCH [9].

Le diagramme de la surface Si(100) présente une reconstruction de type (2x1) à deux domaines [10]. Ce type de reconstruction a été observé également par ANDRIAMANANTENASOA et al. [11] sur une surface Si(100) préparée dans les mêmes conditions et par CONTOUR et al. [2] utilisant une procédure de nettoyage plus complexe.

**b - Caractérisation Auger*

Les figures IV.4a et b montrent la raie Si $L_{23}VV$ avant et après retrait du fond continu des secondaires et déconvolution par la fonction de pertes. Quantitativement, la surface de silicium propre est caractérisée par un rapport hauteur sur fond Si $L_{23}VV \frac{h}{f}$:

$$\text{Si } L_{23}VV \frac{h}{f} = 2,15 \pm 0,1 \quad (\text{IV.1})$$

La forme de la raie après déconvolution est identique pour les deux procédures utilisées (Madden, Tougaard : cf. Chap. III). Elle est en bon accord avec celle obtenue par HOUSTON [12] comme le prouve la figure (IV.4b). Cette raie ne peut pas s'interpréter comme l'autoconvolution de la densité d'états totale de silicium [13,14] (Cf. Chap. II). Si les effets de corrélation sont relativement faibles [13] avec U_{eff} de l'ordre de 1eV, on note une nette prédominance des processus de type p-p sur ceux de type s-p

ou s-s. RAMAKER [13] et KUNJUNNY [15] trouvent un rapport de l'ordre de 0,1 entre les intensités des contributions s-p et p-p et de l'ordre de 0,01 entre celles des contributions s-s et p-p. Ce comportement n'est pas parfaitement décrit par les calculs faisant intervenir les éléments de matrice Auger et reste partiellement inexpliqué (Cf. Chap. II). Néanmoins, il ressort que la contribution s-s peut être négligée et qu'en première approximation, la raie Si $L_{23}VV$ peut s'interpréter par une combinaison linéaire des contributions s-p et p-p, soit :

$$I_{\text{Auger}} (\text{Si } L_{23}VV) \propto a_{sp} s * p + a_{pp} p * p \quad (\text{IV.2})$$

A partir des résultats de Ramaker [13], on obtient 0,3 pour le rapport $\frac{a_{sp}}{a_{pp}}$ tandis que Kunjunny [15] fournit une valeur de 0,22. Cependant, contrairement à Kunjunny, Ramaker a introduit dans le calcul de la raie Auger des facteurs correctifs tenant compte du fait qu'il existe un trou de coeur dans l'état initial qui disparaît dans l'état final. Si on néglige ces corrections, il nous faut a priori choisir la valeur de Kunjunny, soit :

$$\frac{a_{sp}}{a_{pp}} = 0,22 \quad (\text{IV.3})$$

Néanmoins, on constate sur la figure IV.5a qu'il y a peu de différences entre les raies théoriques calculées avec $\frac{a_{sp}}{a_{pp}} = 0,22$ et 0,3 . Les raies théoriques ont été obtenues à partir des densités d'états calculées dans l'approximation des liaisons fortes aux premiers voisins (Cf. Chap III) par I. LEFEBVRE [16a]. En utilisant les densités d'états calculées dans la même approximation mais étendue aux troisièmes voisins par ECONOMOU [16b], l'accord entre raies théorique et expérimentale est amélioré comme le montre la figure IV.5b. Par la suite, nous continuerons à interpréter la forme de la raie Si $L_{23}VV$ par une combinaison linéaire des contributions s-p et p-p conformément à l'équation (IV.2) en discutant dans certains cas l'importance du rapport $\frac{a_{sp}}{a_{pp}}$.

**c - Caractérisation E.L.S.*

Les spectres E.L.S. pour $E_p = 100\text{eV}$ sont représentés sur la figure

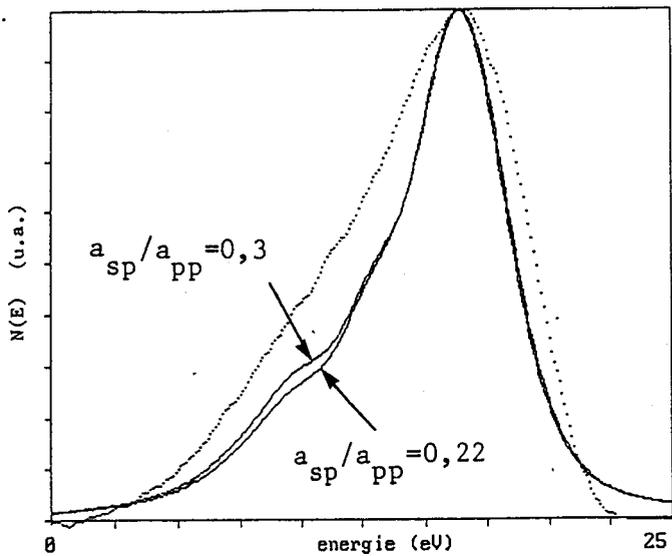


Fig. IV.5a : Comparaison entre les formes expérimentale (pointillés) et théoriques (traits pleins) de la raie Si L_{23}^{VV} pour le silicium pur (d'après les calculs de I. Lefebvre [16a]).

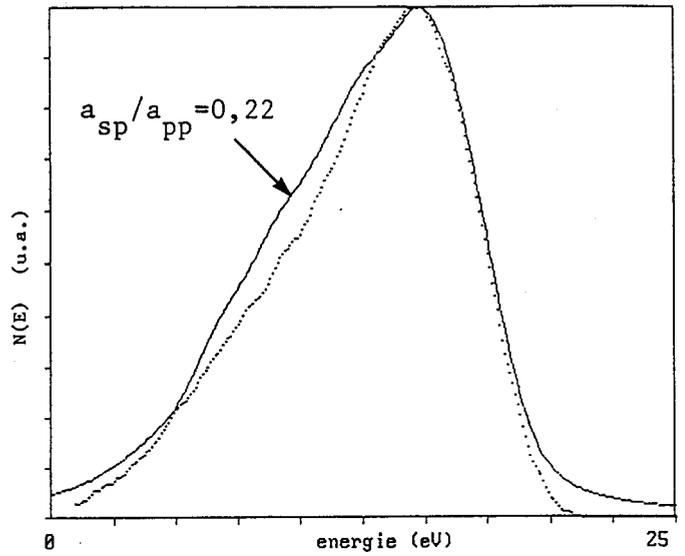


Fig. IV.5b : Comparaison entre les formes expérimentale (pointillés) et théorique (traits pleins) de la raie Si L_{23}^{VV} pour le silicium pur (d'après les calculs de Economou [16b]).

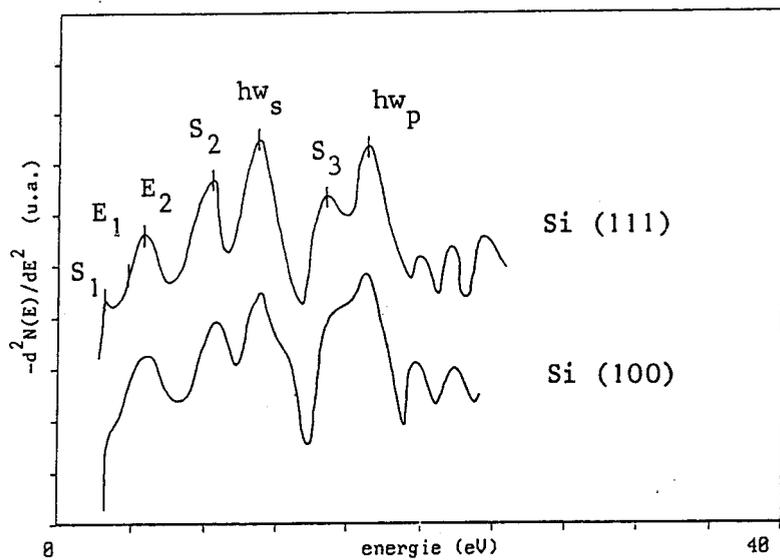
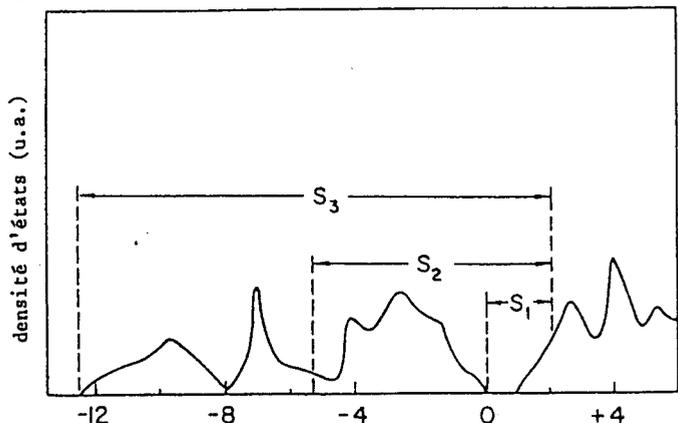


Fig. IV.6 : Spectres E.L.S. $\frac{d^2N(E)}{dE^2}$ sur les surfaces Si (111) et (100) propres.

Fig. IV.7 : Interprétation des transitions S_1, S_2, S_3 d'après Ibach [17].



IV.6 pour les surfaces Si(100)2x1 et Si(111)7x7 respectivement. Nous avons choisi de présenter les résultats sous la forme de l'opposé de la dérivée seconde de la distribution en énergie des électrons, $-\frac{d^2N(E)}{dE^2}$, car les pics de cette courbe apparaissent sensiblement aux mêmes énergies que les pics correspondants de la courbe $N(E)$ [17].

Ces courbes sont analogues à celles obtenues par IBACH [17] et on y distingue 7 pics principaux identifiés par IBACH. Les pics caractéristiques du volume sont les transitions interbandes E_1 et E_2 à 3,5eV et 5eV, le plasmon de volume à 17eV et le plasmon de surface à 11eV. La valeur du plasmon de volume est en bon accord avec celle calculée dans l'approximation du gaz d'électrons libres : 16,6eV. Par contre, la valeur du plasmon de surface est inférieure à celle donnée par la formule :

$$\hbar\omega_s = \frac{\hbar\omega_p}{\sqrt{2}} = 12,1\text{eV} \quad (\text{IV.4})$$

A ces pics de volume s'ajoutent trois pics caractéristiques des surfaces propres ordonnées et correspondant à des transitions impliquant des états de surface. Ces trois pics sont situés à 2(S_1), 8(S_2) et 15eV(S_3).

Les deux spectres sont qualitativement semblables, la différence essentielle provenant de la transition S_3 plus prononcée sur la surface Si(111) 7x7.

La figure IV.7 donne l'interprétation des transitions S_1 , S_2 et S_3 fournie par Ibach [17] pour une surface Si(111)7x7. La courbe en trait plein schématise la densité d'états de volume et les traits pointillés indiquent approximativement la position des états de surface. Dans ce modèle, la transition S_1 est associée à des états initiaux dus aux liaisons pendantes à une énergie proche du haut de la bande de valence. En supposant un seul état final, il apparaît alors que les états initiaux des transitions S_2 et S_3 se situent dans des régions où la densité d'états de volume est faible. Ce résultat demeure si l'on admet une incertitude de $\pm 1\text{eV}$ sur la position des états initiaux pour tenir compte du fait qu'il y a sans doute plus d'un état final. De plus, cette interprétation est qualitativement en accord avec les calculs de APPELBAUM et HAMANN [18] concernant la densité d'états de surface à - 4 et - 12eV du haut de la bande de valence.

FILM DE
TITANE PUR

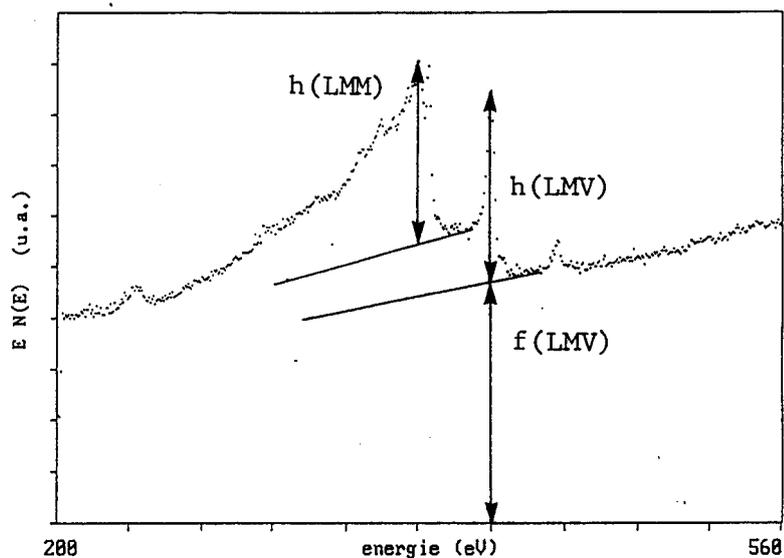


Fig. IV.8a : Spectre Auger en mode direct relevé sur un film de titane pur.

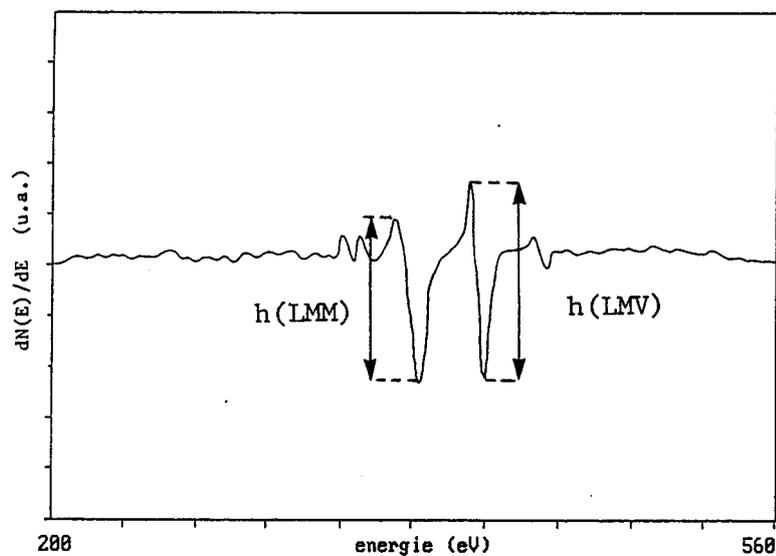


Fig. IV.8b : Spectre Auger en mode dérivé relevé sur un film de titane pur.

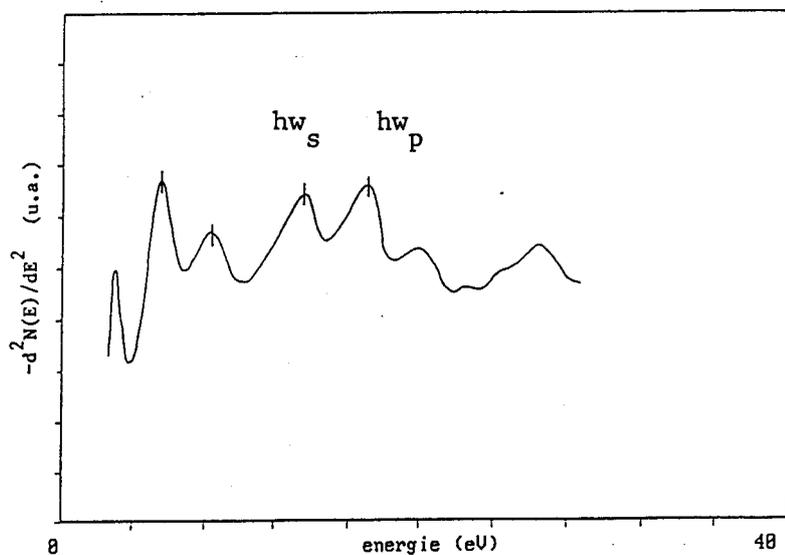


Fig. IV.9 : Spectre E.L.S. à $E_p=100$ eV sur un film de titane pur.

IV.1.3. - Caractérisation d'un film de titane pur

Afin d'obtenir une référence pour le titane pur, nous avons fabriqué sous ultra-vide un film d'environ 200Å de titane déposé sur un support de tantale. Le film ainsi constitué est polycristallin et nous n'en présenterons donc que les caractérisations Auger et E.L.S.

* a - *Caractérisation Auger*

Les figures IV.8a et b montrent le spectre Auger du titane en mode N(E) et en mode dérivé respectivement. On distingue principalement trois groupes de transitions : les transitions LMM(385eV), LMV(415eV) et LVV(450eV).

En mode N(E), le titane pur est caractérisé quantitativement par un rapport hauteur LMM sur fond LMV:

$$\text{Ti} \quad \frac{h(\text{LMM})}{f(\text{LMV})} = 0,75 \pm 0,02 \quad (\text{IV.5})$$

En mode dérivé, c'est la hauteur 0 à pic négatif sur la raie LMM qui sert à l'analyse quantitative (Cf. Chap. III).

Sur ces spectres, il est également intéressant d'évaluer le rapport d'intensité entre les raies LMV et LMM. En effet, lors de la formation de liaisons chimiques, s'il y a transfert de charge, l'intensité de la raie LMV sera modifiée mais pas celle de la raie LMM. Un cas marquant est celui des oxydes de titane TiO et TiO_2 où le rapport $\frac{h(\text{LMV})}{h(\text{LMM})}$ décroît de près de 50% [19].

Dans le cas du titane pur, en mode N(E) (fig. IV.8 a), ce rapport vaut:

$$\left. \frac{h(\text{LMV})}{h(\text{LMM})} \right|_{\text{N(E)}} = 1 \pm 0,05 \quad (\text{IV.6})$$

En mode dérivé (fig. IV.8 b), il est supérieur :

DEPOT DE TITANE SUR SILICIUM (100) A 25°C

INTENSITES AUGER

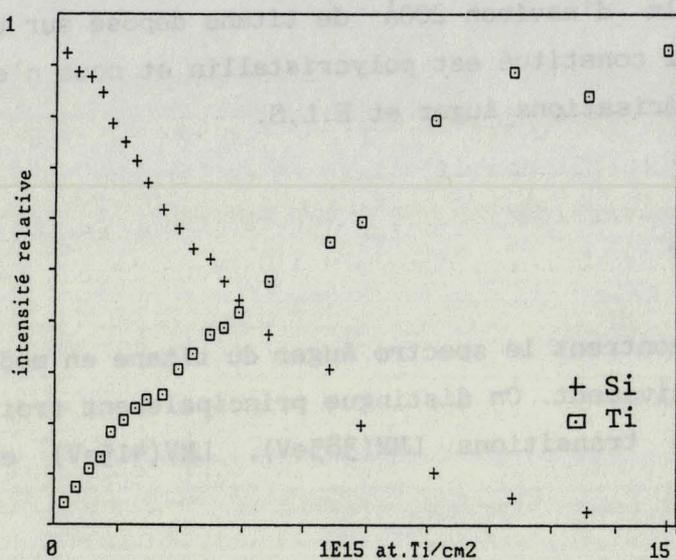


Fig. IV.10 : Evolution des intensités Auger du silicium et du titane lors du dépôt de titane sur silicium à 25°C.

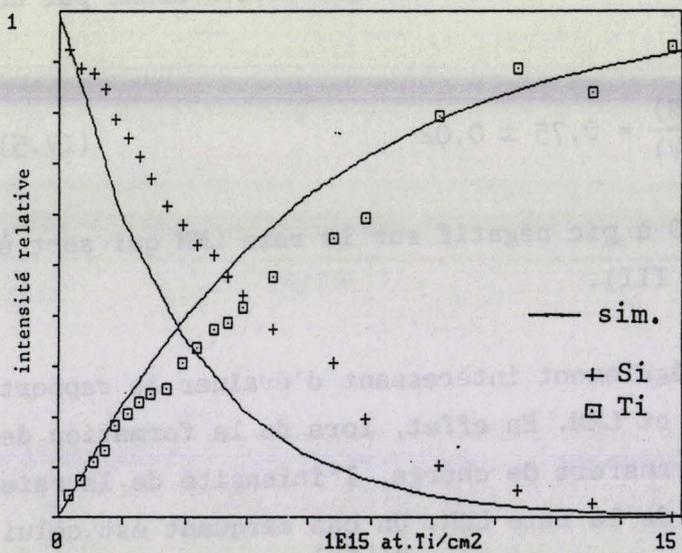


Fig. IV.11a : Comparaison entre les courbes expérimentales et la simulation quantitative d'une croissance bi-dimensionnelle de titane pur.

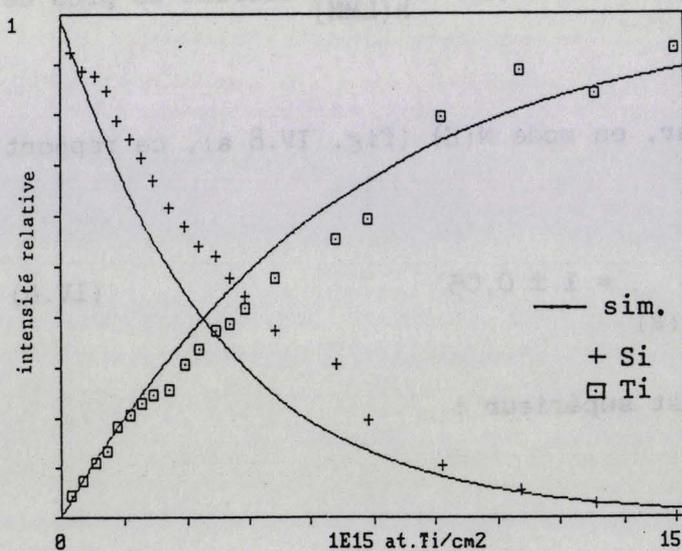


Fig. IV.11b : Comparaison entre les courbes expérimentales et la simulation quantitative d'une croissance tri-dimensionnelle de titane pur.

$$\frac{h \text{ (LMV)}}{h \text{ (LMM)}} \Big|_{N'(E)} = 1,25 \pm 0,05 \quad (\text{IV.7})$$

**b - Caractérisation E.L.S.*

Le spectre E.L.S. enregistré sur le film de titane pour $E_p = 100\text{eV}$ est présenté figure IV.9. On repère 4 pics principaux à 17,5, 13, 8,5 et 5eV. Le pic à 17,5eV correspond au plasmon de volume et est en bon accord avec des valeurs obtenues en transmission [20,21] ou en réflexion [22,23]. La valeur de $\hbar\omega_p$ obtenue dans l'approximation du gaz d'électrons libres est de 17,6eV.

Le pic à 13eV est associé au plasmon de surface [23] tandis que celui à 8,5eV est probablement relié à des états de surface comme le suggère BERTEL [23] sans pouvoir l'identifier de façon certaine.

Enfin le pic à 5eV est associé à la présence d'hydrogène adsorbé qu'on ne peut éliminer durant l'évaporation. Cette identification a été détaillée par EASTMAN [24] à l'aide de mesures de photoémission.

IV.2. - DEPOT DE TITANE SUR SILICIUM A 25°C

Nous allons examiner la formation de l'interface titane-silicium à température ambiante. Nous commencerons par la caractérisation du système sans impuretés puis nous tenterons d'estimer l'influence d'impuretés (carbone, oxygène) sur la formation de cette interface.

IV.2.1. - CAS DU SYSTEME SANS IMPURETES

**a - Résultats expérimentaux*

a.1. - Spectroscopie Auger

La figure IV.10 montre l'évolution des intensités Auger du silicium et du titane lors du dépôt. Ces courbes d'évolution ne sont pas compatibles

DEPOT DE TITANE SUR SILICIUM (100) A 25°C

FORMES DE LA RAIE SI $L_{23}VV$

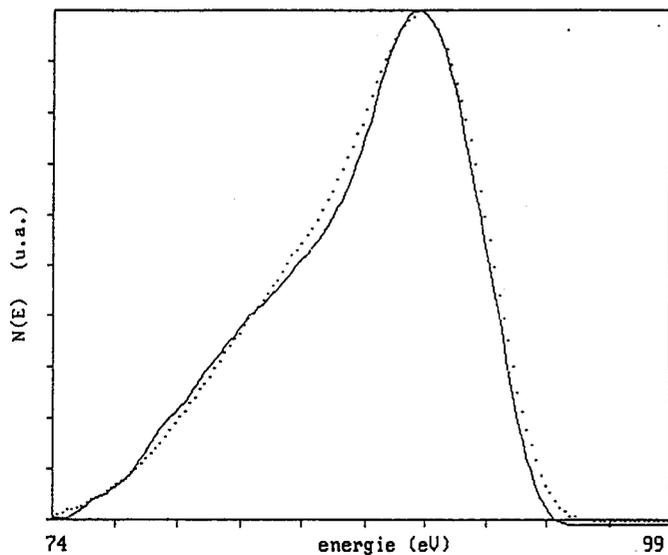


Fig. IV.12a : Forme de la raie Si $L_{23}VV$ après $2,2 \cdot 10^{15}$ at.Ti/cm² déposés (en pointillés, dans Si pur).

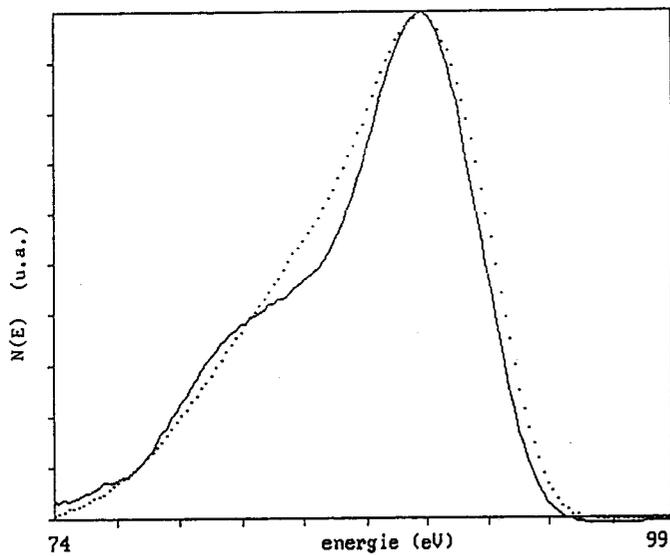


Fig. IV.12b : Forme de la raie Si $L_{23}VV$ après $4,4 \cdot 10^{15}$ at.Ti/cm² déposés (en pointillés, dans Si pur).

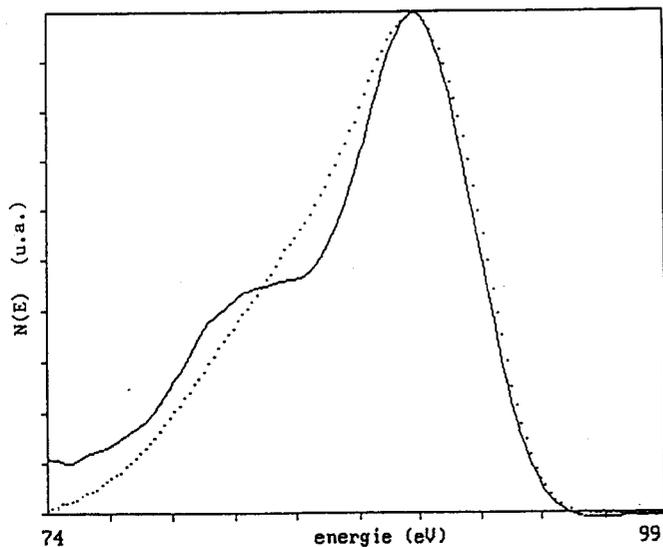


Fig. IV.12c : Forme de la raie Si $L_{23}VV$ après $7,3 \cdot 10^{15}$ at.Ti/cm² déposés (en pointillés, dans Si pur).

avec la croissance d'un film de titane pur de façon bi ou tri-dimensionnelle comme l'indiquent les comparaisons avec les simulations sur les figures IV.11 a et b

La figure IV.12 représente les formes de la raie Auger Si $L_{23}VV$ après 2,2, 4,4 et 7,3. 10^{15} at/cm² de titane déposé. Dans chaque cas, la raie du silicium pur est rappelée en pointillés. Les trois courbes de la figure IV.12 mettent clairement en évidence la modification de la forme de la raie constituée par l'apparition d'un épaulement puis d'un pic à 6eV du pic principal. De nouveau, ceci n'est pas compatible avec la formation d'un film de titane pur mais indique la formation de composé(s) d'interface.

Les formes de raie de la figure IV.12 ont été obtenues par la procédure de déconvolution de Madden (Cf. Chap. III). La procédure de déconvolution de Tougaard donne qualitativement les mêmes résultats comme le prouve la figure IV.13. On note néanmoins dans ce cas un élargissement des pics. Celui-ci est inhérent à la procédure de Tougaard qui, contrairement à celle de Madden, ne prend pas en compte l'élargissement expérimental. Compte tenu des modifications de forme moyennement prononcées que nous observons, il nous a semblé préférable de travailler sur les formes de raie obtenues par la procédure de Madden.

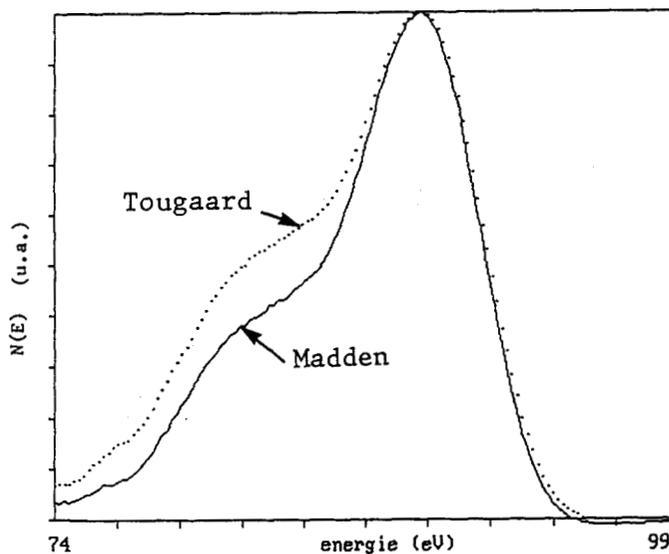


Fig. IV.13 : Comparaison entre les deux méthodes de déconvolution dans le cas de la raie après $4,4 \cdot 10^{15}$ at. Ti/cm².

Nous remarquons sur la figure IV.12 que les variations de forme de la raie Si $L_{23}VV$ ne sont pas suffisamment importantes pour fausser l'analyse quantitative. Prenons par exemple le cas le plus défavorable du troisième spectre de la figure IV.12. Les deux raies (Si pur, Si durant la formation de l'interface) ont la même hauteur. Si l'on calcule les aires comprises sous les deux raies, celles-ci ne diffèrent que de 5%. La mesure

DEPOT DE TITANE SUR
SILICIUM (100) A 25°C

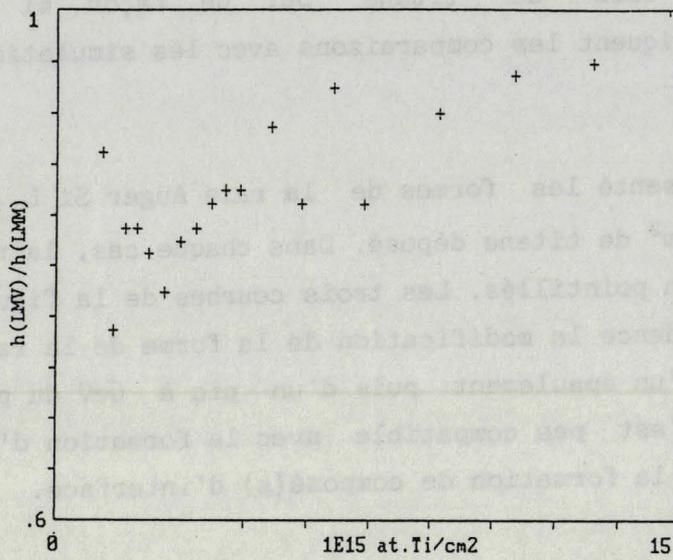


Fig. IV.14 : Evolution du rapport $h(LMV)/h(LMM)$ durant le dépôt.

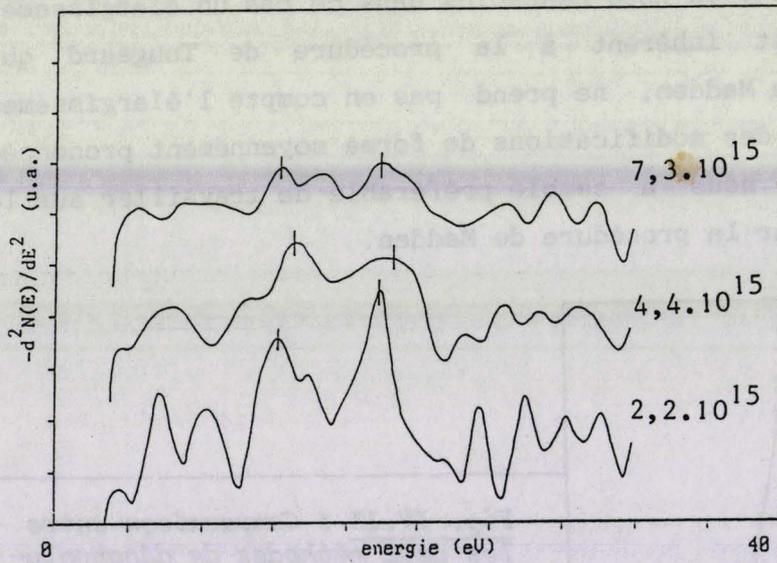


Fig. IV.15a : Spectres E.L.S. à $E_p = 100$ eV durant le dépôt.

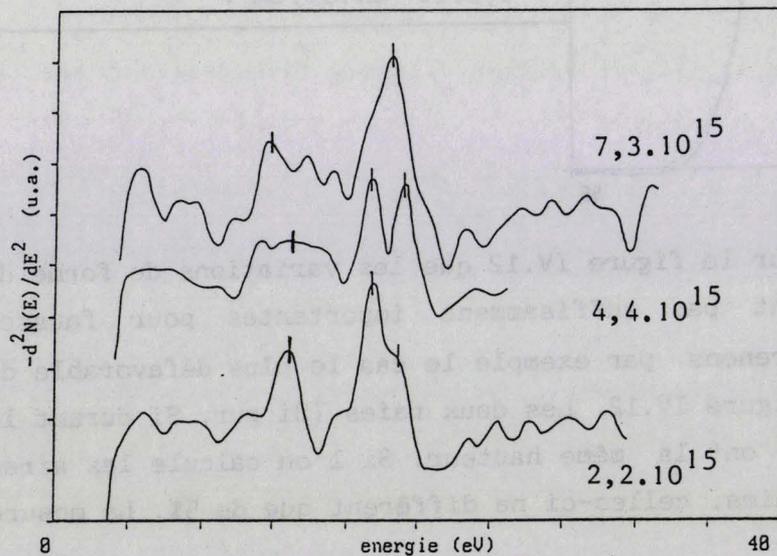


Fig. IV.15b : Spectres E.L.S. à $E_p = 400$ eV durant le dépôt.

de la hauteur du pic employée pour l'analyse quantitative est donc dans ce cas un critère correct.

La figure IV.14 retrace l'évolution du rapport entre les intensités de la raie Ti LMV et de la raie Ti LMM au cours du dépôt. Ce rapport passe d'une valeur de 0,8 au début du dépôt à une valeur finale de 1,0 à la fin du dépôt, correspondant au titane pur. Ceci indique clairement que ce n'est pas du titane pur qui croît au début du dépôt.

a.2. - E.L.S.

Les spectres E.L.S. relevés pour $E_p = 100$ et 400eV à 2,2, 4,4 et $7,3 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$ de titane déposé sont représentés sur les figures IV.15 a et b. Les deux séries de spectres mettent en évidence la variation d'énergie de la perte associée au plasmon de volume. Ceci constitue une nouvelle preuve de la formation d'un ou plusieurs composés d'interface.

a.3. - Cristallographie - Morphologie

La diffraction d'électrons lents n'a révélé aucun diagramme caractéristique durant le dépôt quelle que soit la surface initiale (Si(100) ou Si(111)).

Après dépôt d'environ 100\AA de titane, la microscopie électronique à balayage a montré un film homogène. Le film de titane obtenu est donc polycristallin avec une taille de grains inférieure ou égale à 300\AA (résolution du microscope employé).

*b - *Interprétation*

Les résultats présentés ci-dessus démontrent clairement que l'interface titane-silicium à température ambiante n'est pas abrupte mais qu'il se forme un ou plusieurs composés d'interface que nous allons tenter d'identifier. Pour ce faire, nous analyserons d'abord les formes de la raie Auger Si $L_{23}VV$ puis les spectres E.L.S. et terminerons par des considérations quantitatives sur les intensités Auger du titane et du silicium.

Précisons dès maintenant que, dans la suite, par facilité rédactionnelle, nous ferons la description chimique de l'interface en termes de "phases" ou "composés". En toute rigueur, compte tenu de la sonde chimique utilisée (raie Si $L_{23}VV$) cela signifiera plutôt que l'environnement chimique local des atomes de Si est le même que dans la dite phase.

b.1. - Forme de la raie Si $L_{23}VV$

Les formes de la raie Si $L_{23}VV$ relevées lors du dépôt sont caractérisées principalement par l'apparition d'un épaulement puis d'un pic assez large à environ 6-7eV du pic principal.

La figure IV.16 représente les formes de raies théoriques calculées pour les trois siliciures $TiSi_2$, $TiSi$ et Ti_5Si_3 . Elles ont été obtenues à partir des densités d'états calculées par I. LEFEBVRE [25] (Cf. Chap. III) et en ne prenant en compte que les contributions s-p et p-p avec $\frac{a_{sp}}{a_{pp}} = 0,22$. Seul $TiSi$ présente un pic secondaire à 5-6eV du pic principal. Or ce pic provient essentiellement de la contribution s-p et son amplitude relativement au pic principal sera fortement liée à la valeur du rapport $\frac{a_{sp}}{a_{pp}}$. A titre d'exemple, la figure IV.17 montre les deux raies théoriques

pour $TiSi$ obtenues avec $\frac{a_{sp}}{a_{pp}} = 0,22$ et $0,3$ respectivement. L'allure générale de la raie est bien sûr conservée mais la différence est plus importante que dans le cas du silicium et la variation relative d'amplitude du pic secondaire atteint environ 15%. Nous utiliserons par la suite le rapport de $0,22$ choisi pour le silicium (Cf. IV.1.1.) mais certains résultats obtenus seront à considérer compte tenu de cette incertitude dans la détermination de la raie théorique.

La comparaison entre les raies expérimentales de la figure IV.12 et les raies théoriques de la figure IV.16 met clairement en évidence la formation de $TiSi$. La diminution de la largeur du pic principal constatée expérimentalement proscrit la formation de $TiSi_2$, ce qui est en accord avec la littérature (Cf. Chap. I). Par contre, on ne peut exclure la formation de Ti_5Si_3 en plus de celle de $TiSi$.

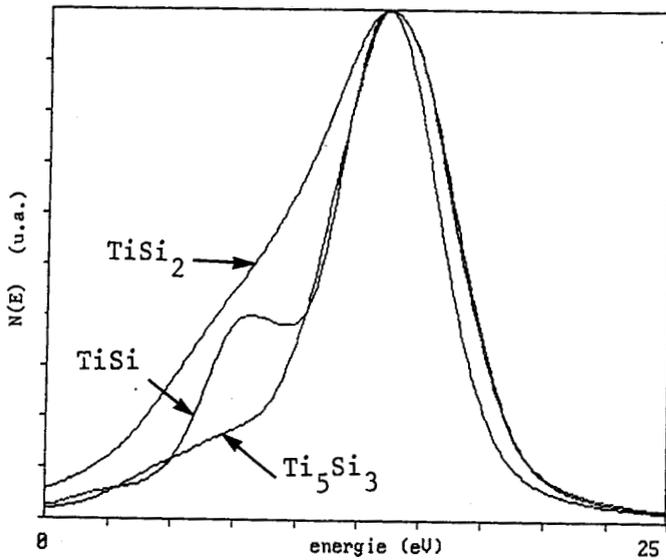


Fig. IV.16 : Formes théoriques de la raie Si $L_{23}VV$ dans les 3 siliciures de titane.

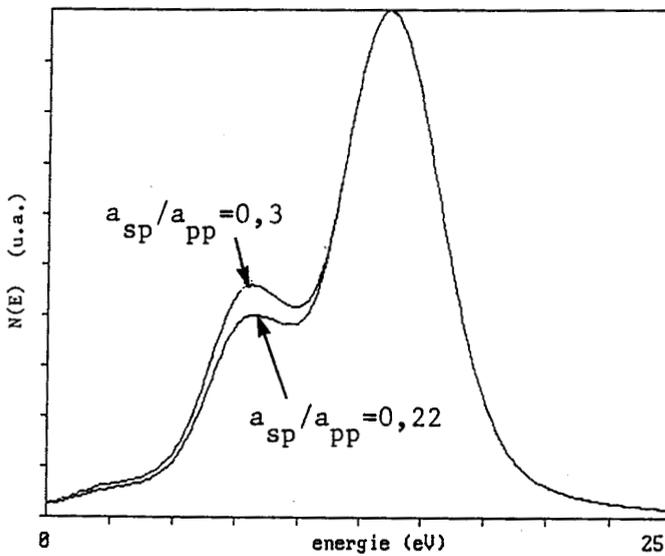


Fig. IV.17 : Formes théoriques de la raie Si $L_{23}VV$ dans TiSi pour 2 valeurs du rapport a_{sp}/a_{pp} .

b.2. - Spectres E.L.S.

Le tableau IV.1 donne les énergies de plasmons de volume et de surface pour les différents composés. Ces énergies sont calculées par la formule du gaz d'électrons libres :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{m}} \quad (\text{C.G.S.}) \quad (\text{IV.8a})$$

$$\hbar\omega_s = \frac{\hbar\omega_p}{\sqrt{2}} \quad (\text{IV.8b})$$

Composés	$\hbar\omega_p$ (eV)	$\hbar\omega_s$ (eV)
Si	16,6	11,7
TiSi ₂	19,7	13,9
TiSi	19,4	13,7
Ti ₅ Si ₃	18,8	13,3
Ti	17,7	12,5

Tableau IV.1

Les spectres E.L.S. à 2,2 et $4,4 \cdot 10^{15}$ at/cm² déposés (fig. IV.15 a et b) font ressortir le déplacement du plasmon de volume vers 19eV et celui du plasmon de surface vers 13eV. Ces valeurs correspondent à la formation de TiSi et/ou Ti₅Si₃.

Par contre, à $7,3 \cdot 10^{15}$ at/cm², les énergies des plasmons de volume et de surface sont proches de celles attendues pour le titane pur: à ce stade, la formation de composés est donc terminée et c'est le titane pur qui croît.

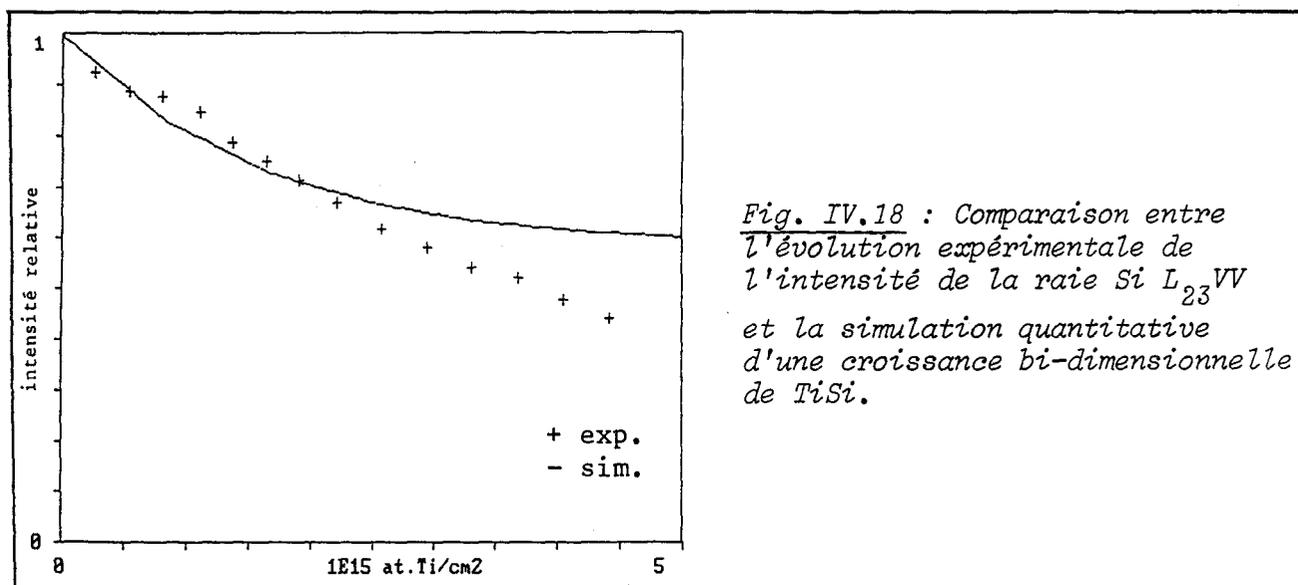
Les spectres E.L.S. confirment donc la formation de TiSi et éventuellement celle de Ti₅Si₃. De plus, ils permettent de limiter la zone de formation de composés. A $4,4 \cdot 10^{15}$ at/cm² de titane, les spectres E.L.S. sont ceux de composé(s) alors qu'à $7,3 \cdot 10^{15}$ at/cm² de titane, ils sont proches de ceux du titane. La formation de composés s'étend donc au moins jusque $4,5 \cdot 10^{15}$ at/cm² de titane déposés mais est achevée à $7,3 \cdot 10^{15}$ at/cm².

b.3. - Analyse quantitative

Les paragraphes précédents ont permis d'identifier la croissance de TiSi et éventuellement celle de Ti₅Si₃ jusqu'à une épaisseur déposée de l'ordre de $4-5 \cdot 10^{15}$ at/cm². A ce stade, trois possibilités subsistent :

- 1) la formation de TiSi seul
- 2) la formation de TiSi puis de Ti₅Si₃
- 3) la formation simultanée de TiSi et de Ti₅Si₃.

La formation de TiSi seul jusqu'à une épaisseur déposée de $4-5 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$ n'est pas cohérente avec l'évolution de l'intensité Auger du silicium au delà de $2,5 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$ comme le prouve la simulation de la figure IV.18. Celle-ci représente la croissance bi-dimensionnelle de TiSi qui est le cas pour lequel l'intensité du silicium est le plus rapidement atténuée. Des croissances tri-dimensionnelles correspondraient à des courbes théoriques au-dessus de la courbe théorique bi-dimensionnelle de la figure IV.18. Ces courbes s'éloigneraient encore davantage de la courbe expérimentale. La zone de composés ayant réagi contient donc à la fois TiSi et Ti_5Si_3 .



Il s'avère difficile de départager les deux hypothèses restantes par le seul examen des intensités Auger du titane et du silicium. Par contre, en tenant compte de ces intensités, on peut effectuer des combinaisons linéaires de formes de raies théoriques et comparer les raies résultantes aux raies expérimentales afin de choisir la meilleure interprétation.

Sur la figure IV.18, on remarque que la courbe expérimentale traverse la courbe théorique de formation de TiSi vers $2,2-2,5 \cdot 10^{15}$. Conformément à la seconde hypothèse et à la littérature [26], on peut supposer que cela correspond à la formation d'une zone de TiSi. Compte tenu de la densité de TiSi ($4,32 \text{g/cm}^3$), la densité atomique moyenne d'une couche est $1,68 \text{at/cm}^2$ soit $0,84 \text{at/cm}^2$ de titane. La zone de TiSi serait environ l'équivalent de 3 couches.

Dans ce cas, l'intensité Auger théorique du silicium vers $2,2-2,5 \cdot 10^{15}$ sur la figure IV.18 résulterait de la somme de la contribution

du substrat atténuée par les 3 couches de TiSi et de la contribution des 3 couches de TiSi (Cf. Chap. III), soit :

$$I_{Si} (2,2 \cdot 10^{15}) = I_{Si} (\text{substrat}) \times k^3 + I_{Si} (\text{TiSi}) (1-k^3) \quad (\text{IV.9})$$

où k est le facteur d'atténuation relatif à une couche de TiSi :

$$k = \exp \left(- \frac{d}{\lambda \cos \theta} \right) \text{ avec :}$$

- d : distance moyenne entre couche
- λ : longueur d'atténuation (Cf. Chap. II et III)
- θ : angle d'émergence des électrons par rapport à la normale.

En exprimant les intensités Auger relativement à celle du substrat, on a (Cf. Chap. III) :

$$\begin{aligned} I_{Si} (Si) &= 1 \\ I_{Si} (TiSi) &= 0,584 \end{aligned} \quad (\text{IV.10})$$

Enfin, dans l'équation (IV.9), la valeur de k^3 obtenue en choisissant λ conformément aux prescriptions du Chapitre III est :

$$k^3 \# 0,22 \quad (\text{IV.11})$$

La combinaison linéaire de formes de raies s'écrit dans ce cas :

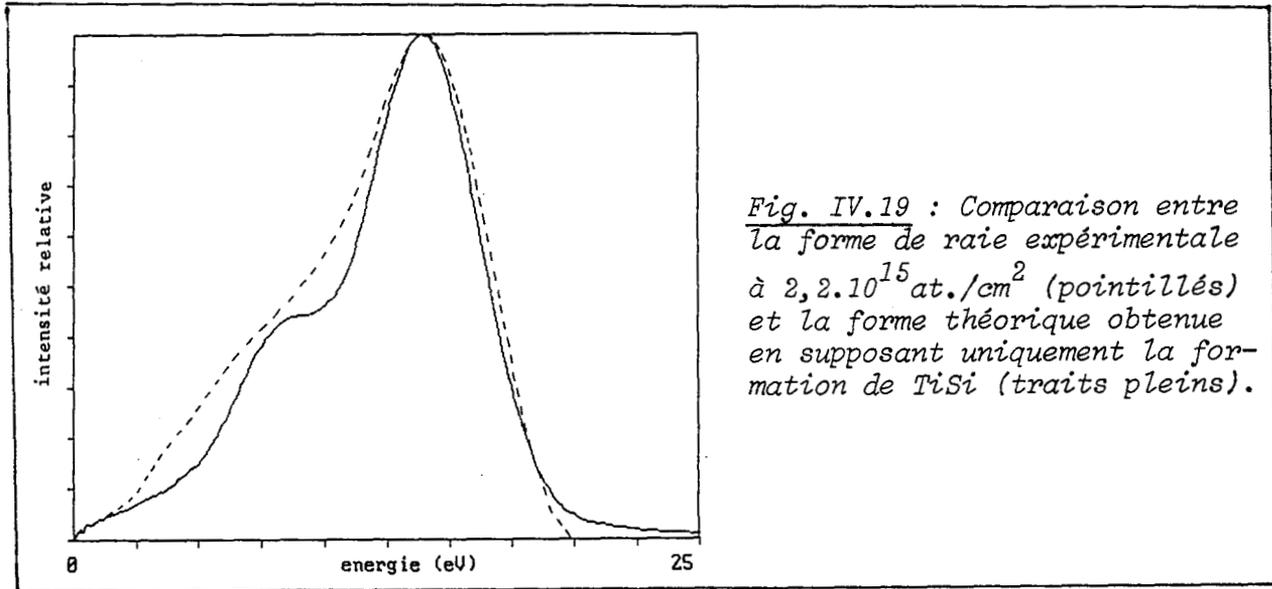
$$\begin{aligned} Si L_{23}VV (2,2 \cdot 10^{15}) &= a_{Si} Si L_{23}VV (Si) \\ &+ a_{TiSi} Si L_{23}VV (TiSi) \end{aligned} \quad (\text{IV.12})$$

Les coefficients a_{Si} et a_{TiSi} sont déterminés par analogie avec l'équation (IV.9). Dans le cas où l'amplitude des raies théoriques est normalisée à 1, il faut prendre en compte le rapport d'intensité $\frac{I_{Si} (TiSi)}{I_{Si} (Si)}$ de sorte que :

$$\begin{aligned} a_{Si} &= k^3 \# 0,22 \\ a_{TiSi} &= (1-k^3) \times \frac{I_{Si} (TiSi)}{I_{Si} (Si)} \# 0,45 \end{aligned} \quad (\text{IV.13})$$

En pourcentage, la combinaison linéaire correspondante contient donc

environ $1/3$ de la raie du silicium et $2/3$ de la raie de TiSi. La figure IV.19 montre la raie ainsi obtenue avec en pointillés la raie expérimentale relevée à $2,2 \cdot 10^{15} \text{at./cm}^2$. Signalons que dans cette combinaison linéaire et dans les suivantes, pour le silicium on choisit la raie expérimentale après déconvolution.



L'examen de la figure IV.19 révèle un accord assez médiocre entre théorie et expérience et notamment la contribution de TiSi est surestimée. Dès lors, il s'avère que déjà à $2,2 \cdot 10^{15}$, la zone de mélange contient du Ti_5Si_3 en plus du TiSi. Il est alors possible de supposer que TiSi se forme sur une très faible épaisseur et qu'il est ensuite recouvert par Ti_5Si_3 . Néanmoins, compte tenu de la faible épaisseur de la zone de mélange à $2,2 \cdot 10^{15}$ et du caractère polycristallin du film, nous préférons faire l'hypothèse de la formation simultanée de TiSi et Ti_5Si_3 , hypothèse sur laquelle nous reviendrons par la suite.

En supposant que le mélange TiSi- Ti_5Si_3 recouvre toute la surface, l'intensité Auger du silicium s'écrit alors :

$$I_{\text{Si}}(2,2 \cdot 10^{15}) = I_{\text{Si}}(\text{substrat}) k^n + (\alpha I_{\text{Si}}(\text{TiSi}) + \beta I_{\text{Si}}(\text{Ti}_5\text{Si}_3))(1-k^n) \quad (\text{IV.14})$$

avec :

- k : facteur d'atténuation moyen pour une couche de mélange
- n : nombre moyen de couches
- α, β : proportion de TiSi et Ti_5Si_3 respectivement
- $I_{\text{Si}}(\text{TiSi}) = 0,584$ et $I_{\text{Si}}(\text{Ti}_5\text{Si}_3) = 0,424$ (Cf. Chap. III).

De plus, on a :

$$\alpha + \beta = 1 \quad (\text{IV.15})$$

et la conservation du nombre d'atomes de titane impose :

$$n (0,84 \cdot 10^{15} \alpha + 1 \cdot 10^{15} \beta) = 2,2 \cdot 10^{15} \quad (\text{IV.16})$$

avec :

- $0,84 \cdot 10^{15}$: nombre d'atomes de titane par cm^2 dans une couche de TiSi
- $1 \cdot 10^{15}$: nombre d'atomes de titane par cm^2 dans une couche de Ti_5Si_3 .

Pour différentes valeurs de α , on calcule alors l'intensité Auger et on choisit la valeur de α donnant $I_{\text{Si}} (2,2 \cdot 10^{15}) = 0,67$ qui est la valeur expérimentale. La meilleure solution est ainsi obtenue pour :

$$\alpha = 0,6 \quad (\text{IV.17})$$

Cette fois la combinaison linéaire s'écrit :

$$\begin{aligned} \text{Si } L_{23} \text{VW} (2,2 \cdot 10^{15}) &= a_{\text{Si}} \text{ Si } L_{23} \text{VW}(\text{Si}) \\ &+ a_{\text{TiSi}} \text{ Si } L_{23} \text{VW}(\text{TiSi}) \\ &+ a_{\text{Ti}_5\text{Si}_3} \text{ Si } L_{23} \text{VW}(\text{Ti}_5\text{Si}_3) \end{aligned} \quad (\text{IV.18})$$

L'utilisation des équations (IV.14) à (IV.17) permet de déterminer les trois coefficients de (IV.18). En pourcentage, on obtient alors pour des raies d'amplitude normalisée :

$$\begin{aligned} a_{\text{Si}} &= 0,44 \\ a_{\text{TiSi}} &= 0,38 \\ a_{\text{Ti}_5\text{Si}_3} &= 0,18 \end{aligned} \quad (\text{IV.19})$$

La figure IV.20 compare la raie théorique obtenue avec les coefficients (IV.19) avec la raie expérimentale (en pointillés). L'accord est nettement meilleur que pour la première hypothèse et confirme bien le fait que la raie expérimentale doit s'interpréter à l'aide de TiSi et Ti_5Si_3 .

Pour tester la validité de l'hypothèse du mélange, nous avons repris la même analyse pour la forme de raie obtenue à $4,4 \cdot 10^{15} \text{at}/\text{cm}^2$. Nous

DEPOT DE TITANE SUR SILICIUM A 25°C : COMPARAISON ENTRE FORMES DE
RAIE EXPERIMENTALES ET THEORIQUES CALCULEES EN SUPPOSANT LA FORMATION
INITIALE DE TISI ET Ti_5Si_3

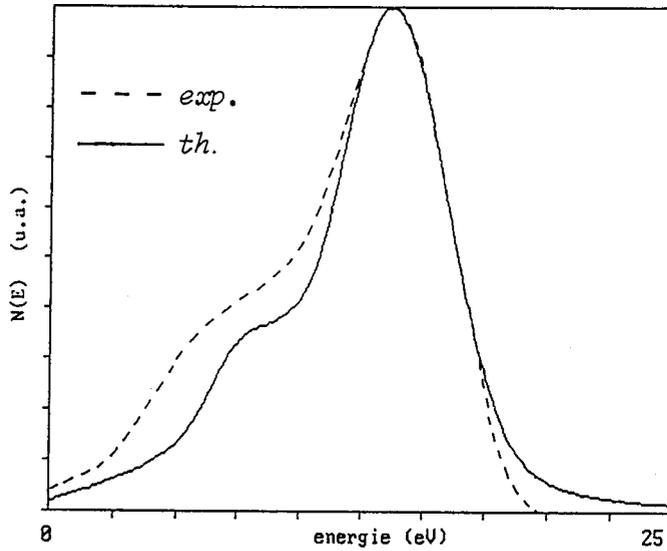


Fig. IV.20 :
Après $2,2 \cdot 10^{15}$ at.Ti/cm²
déposés.

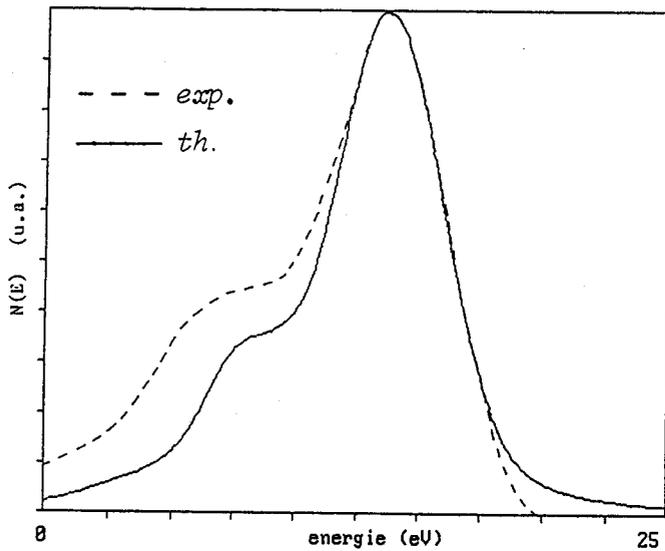


Fig. IV.21 :
Après $4,4 \cdot 10^{15}$ at.Ti/cm²
déposés.

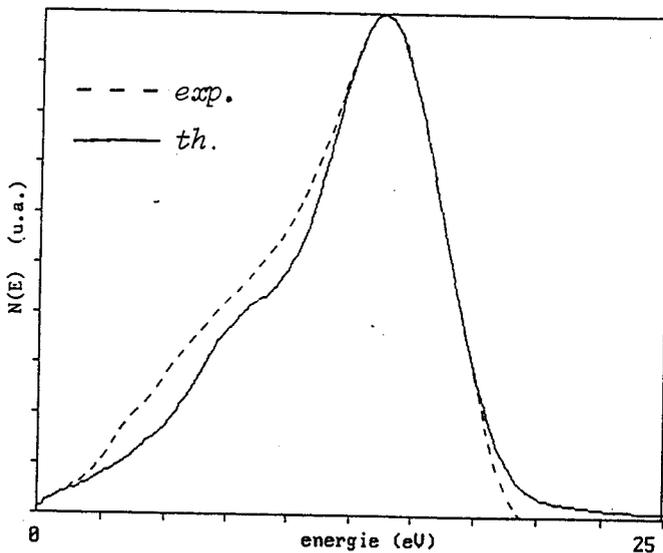


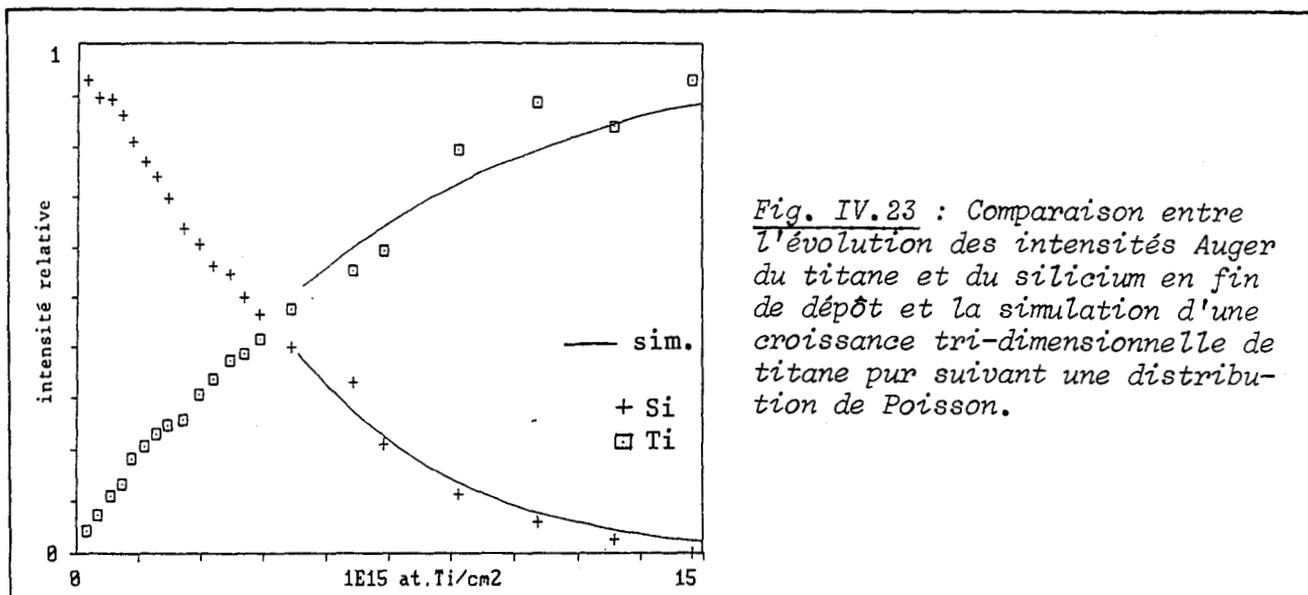
Fig. IV.22 :
Après $7,3 \cdot 10^{15}$ at.Ti/cm²
déposés.

avons conservé la même proportion de TiSi (60%) et Ti_5Si_3 (40%) en modifiant simplement l'atténuation du signal du substrat. L'amplitude totale résultante se situe alors à environ 0,5 en accord avec l'amplitude expérimentale. La figure IV.21 présente le résultat obtenu. La comparaison avec la raie expérimentale révèle un bon accord. Ceci justifie à posteriori l'hypothèse de mélange que nous avons choisi de faire dès le début du dépôt. En effet, si elle s'était avérée fautive et qu'il y avait une couche initiale de TiSi, la raie à $4,4 \cdot 10^{15}$ aurait dû s'interpréter avec une proportion de TiSi plus faible qu'à $2,2 \cdot 10^{15}$ compte tenu de l'atténuation du signal ce qui n'est pas le cas.

Pour expliquer la raie obtenue à $7,3 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$, nous avons tenté de fixer la limite de la zone de mélange. En effet, à $7,3 \cdot 10^{15}$, les spectres E.L.S. montrent que c'est le titane pur qui commence à croître alors que les formes des raies expérimentales à $4,4$ et $7,3 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$ (fig. IV.12) ne sont pas identiques, ce qui prouve que le mélange a continué à se former au-delà de $4,4 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$.

Nous avons donc supposé que la zone de mélange s'étend jusqu'à environ $5,5 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$ déposés puis que le titane pur croît à partir de cette limite. Nous avons alors modélisé la forme de la raie comme précédemment avec les mêmes proportions de mélange (60% de TiSi, 40% de Ti_5Si_3), le titane pur apparaissant à partir de $5,5 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$ ne faisant qu'atténuer l'amplitude de la raie sans en modifier la forme. L'amplitude totale résultante vaut environ 0,2 à $7,3 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$ en accord avec la courbe expérimentale (Fig. IV.10). La figure IV.22 montre la simulation ainsi obtenue et l'accord avec la raie expérimentale en pointillés est de nouveau convaincant.

Il nous reste à préciser le mode de croissance du film de titane pur à partir de $5,5 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$. Compte tenu de la nature désordonnée et complexe de la zone de mélange, une croissance bi-dimensionnelle semble difficile à envisager. La figure IV.23 montre qu'effectivement une croissance tri-dimensionnelle suivant une distribution de Poisson permet de décrire l'évolution des signaux du titane et du silicium au-delà de $5,5 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$.



IV.2.2. - INFLUENCE DES IMPURETES

Nous distinguerons les impuretés résiduelles sur la surface initiale de silicium, principalement le carbone, et les impuretés présentes lors de l'évaporation, carbone et oxygène, dues à une remontée de pression lors de l'évaporation.

*a - Influence d'une contamination résiduelle de carbone sur le silicium initial

La figure IV.24 illustre les courbes de croissance dans ce cas. Sur cette figure, l'épaisseur déposée englobe la pollution initiale, ce qui explique qu'il n'y a pas de points expérimentaux au début.

Sur cette courbe, on remarque essentiellement :

- la pente initiale de la décroissance du signal Auger du silicium plus importante que dans le cas du système pur (pente en pointillés)
- un changement de pente à environ $1,5 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$ déposés
- une décroissance quasiment linéaire au-delà.

On ne note aucune évolution de la forme de la raie Auger du silicium au cours du dépôt contrairement au cas du système pur : il ne se forme donc pas de composé d'interface. De plus, le changement de pente apparaît à $1,5 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$ ce qui correspond au nombre moyen d'atomes dans une couche de titane.

DEPOT DE TITANE SUR SILICIUM A 25°C : INFLUENCE D'UNE CONTAMINATION RESIDUELLE DE CARBONE SUR LA SURFACE INITIALE

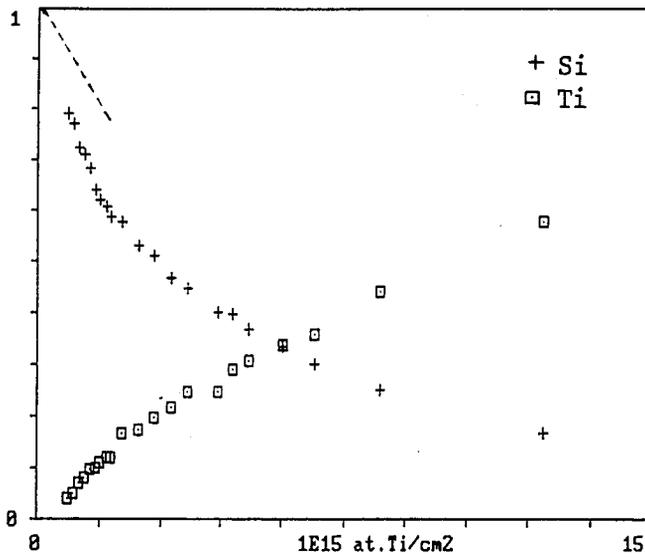


Fig. IV.24 : Evolution des intensités Auger du silicium et du titane.

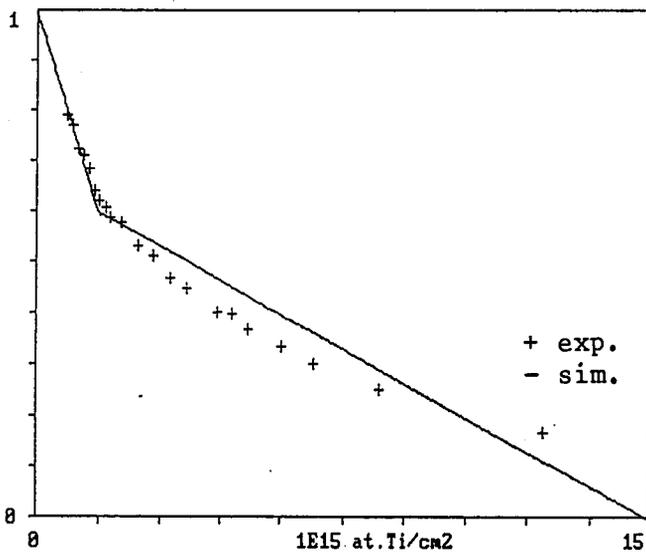


Fig. IV.25 : Comparaison entre l'évolution expérimentale de l'intensité Auger du silicium et la simulation quantitative d'une croissance Stransky-Krastanov de titane pur.

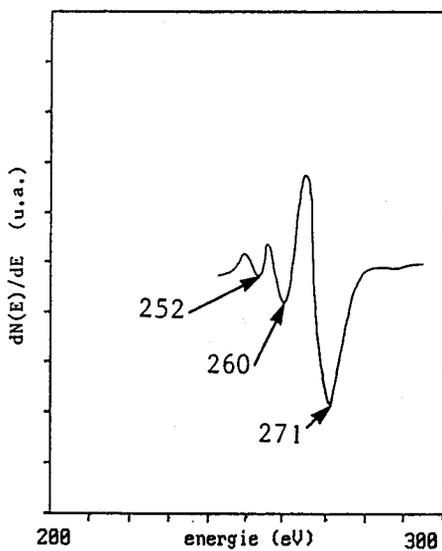


Fig. IV.26 : Raie Auger KLL du carbone au début du dépôt de titane. Forme caractéristique du carbone dans TiC [1].

une couche de titane.

Tout ceci nous amène donc à supposer la croissance de titane pur. La forme de la décroissance du signal Auger du silicium est caractéristique d'une croissance Stransky-Krastanov (S.K.) : formation d'une couche suivie de celle d'ilôts croissants latéralement. En effet, la figure IV.25 montre le résultat de la simulation d'une croissance S.K. de Ti comparée aux courbes expérimentales et on note un bon accord.

Ce résultat met donc en évidence l'importance d'une contamination résiduelle en carbone (ici, de l'ordre de $0,4 \cdot 10^{15}$ at/cm²). La figure IV.26 montre le spectre Auger du carbone obtenu au début du dépôt et caractéristique du carbone dans un carbure [1]. Nous pouvons alors tenter une explication à l'aide d'arguments thermodynamiques. Dans le cas de présence de carbone, le titane déposé se lie plus volontiers avec le carbone qu'avec le silicium car l'enthalpie de formation de TiC est nettement supérieure à celle des différents siliciures [1,4]. Ceci se produit jusqu'à l'obtention d'une couche complète qui agira comme barrière de diffusion [4] lors de la suite de la croissance et c'est alors le titane pur qui croît de façon tri-dimensionnelle.

** b - Influence de la pollution lors de l'évaporation*

La figure IV.27 représente la décroissance du signal Auger du silicium lors du dépôt de titane dans un vide de quelques 10^{-8} Torr. L'évolution du signal Auger du titane n'est pas mentionnée car, de par la pollution, elle n'est pas significative. Par contre, la figure IV.28 montre un spectre Auger relevé lors du dépôt et faisant apparaître nettement la contamination en carbone et oxygène.

La rapide décroissance du signal Auger du silicium contraste avec les cas précédents. La seule possibilité d'explication est la croissance couche par couche de titane qui "masque" plus rapidement le signal du substrat. Le résultat de la simulation est présenté à la figure IV.29 et l'on constate qu'il décrit bien l'évolution expérimentale.

Là encore, ce comportement complètement différent des cas précédents peut être éclairé par des considérations thermodynamiques s'appuyant sur l'observation du spectre de la figure IV.28. En effet, on remarque que le rapport des hauteurs des deux pics principaux du titane

DEPOT DE TITANE SUR SILICIUM A 25°C : INFLUENCE DE LA
POLLUTION LORS DE L'EVAPORATION

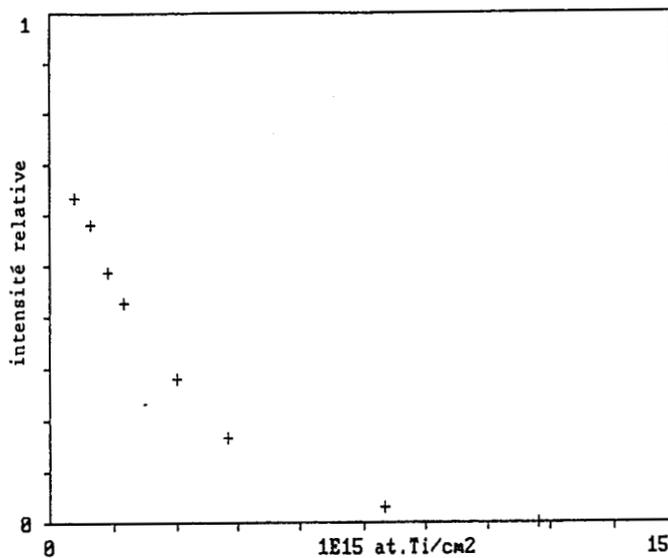


Fig. IV.27 : Evolution de l'intensité Auger du silicium.

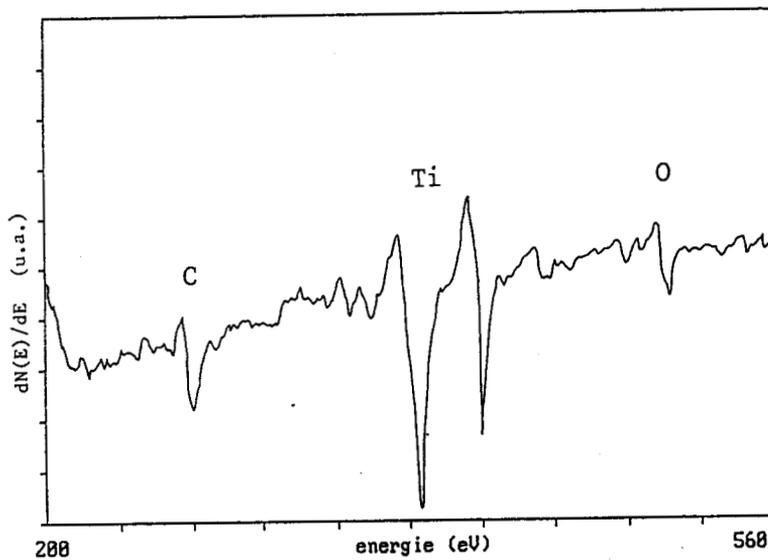


Fig. IV.28 : Spectre Auger relevé lors du dépôt : on note la présence de carbone et d'oxygène.

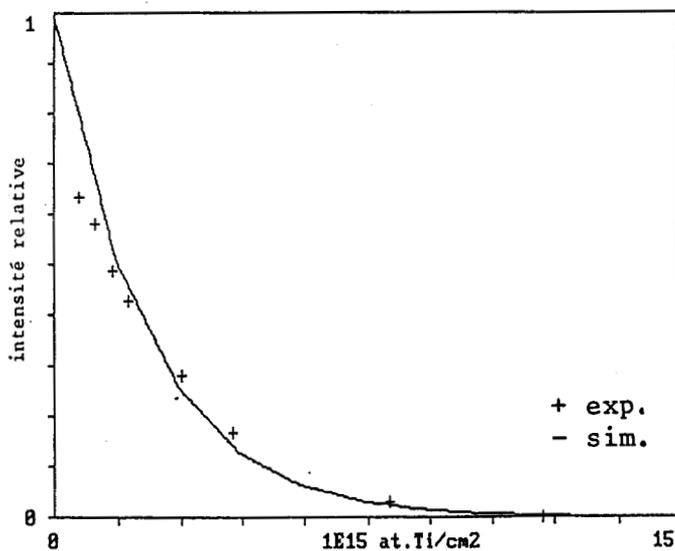


Fig. IV.29 : Comparaison entre l'évolution expérimentale de l'intensité Auger du silicium et la simulation quantitative d'une croissance bi-dimensionnelle d'un film de titane.

$\frac{(LMV)}{(LMM)}$ est nettement inférieure à 1, caractéristique du titane dans un oxyde ou un carbure [28]. Dès lors, il s'avère qu'en présence d'oxygène et de carbone, le titane déposé forme une couche composée de carbure et d'oxydes de titane très stables qui empêchent toute réaction titane-silicium.

IV.2.3. - CONCLUSION

A température ambiante, sans impuretés, l'interface titane-silicium n'est pas abrupte. Jusqu'à une quantité de titane déposée d'environ $5,5 \cdot 10^{15}$ at/cm² se forme une zone composée d'un mélange TiSi et Ti₅Si₃ d'une épaisseur de 15Å. Cette zone est polycristalline avec une taille de grains de l'ordre de 200-500Å. Les proportions du mélange que nous avons utilisées pour expliquer les formes de raies Auger (60% de TiSi, 40% de Ti₅Si₃) sont à considérer avec précaution compte tenu de l'incertitude relative à la détermination des raies théoriques de TiSi mais constituent néanmoins une indication. Suite à ce mélange, un film de titane pur croît de façon tri-dimensionnelle et sous forme polycristalline.

Ces résultats confirment ceux de certains auteurs [26,27] concernant le caractère non abrupt de l'interface mais sont plus précis dans l'identification des environnements chimiques dans la région de formation de composés. De plus, ils prouvent que la spectroscopie Auger permet d'observer les réactions à l'interface et de décrire finement l'évolution de cette dernière.

En présence d'impuretés, le comportement précédent est totalement modifié et la réaction titane-silicium empêchée. Dans le cas d'impuretés (carbone) sur la surface initiale, le titane déposé forme une couche de carbure TiC servant de barrière à toute diffusion ultérieure à 25°C. La croissance du titane pur est ensuite tri-dimensionnelle. Si les impuretés (carbone, oxygène) proviennent de l'atmosphère résiduelle, le titane déposé forme alors un film d'oxydes et de carbures croissant de façon bi-dimensionnelle.

IV.3. - RECUITS DE DEPOTS REALISES A TEMPERATURE AMBIANTE

Après avoir décrit la formation de l'interface Ti-Si à 25°C, nous

allons étudier le comportement de cette interface lors de recuits afin d'identifier les mécanismes de diffusion mis en jeu et les phases formées en fonction de la température.

Pour ce faire, nous avons déposé des films de 70Å de titane sur des surfaces de silicium Si(111) et Si(100) et effectué des recuits dans la gamme de température 200-700°C.

Nous commencerons par présenter l'évolution des signaux Auger du titane et du silicium lors de recuits progressifs réalisés par pas de 50°C en chauffant durant 10mn à chaque étape. Ceci nous permettra de distinguer plusieurs zones de température. Pour chacune d'elles, nous discuterons ensuite l'évolution des signaux Auger en fonction du temps de recuit à température constante.

IV.3.1. - RECUIITS PROGRESSIFS

La figure IV.30 montre l'évolution des signaux Auger du titane et du silicium pendant ces recuits. Quatre régions principales apparaissent en fonction de la température :

- 1) $T < 200^{\circ}\text{C}$: les intensités Auger ne varient quasiment pas
- 2) $200 \leq T \leq 300^{\circ}\text{C}$: évolution très rapide des signaux du titane et du silicium
- 3) $400 \leq T \leq 500^{\circ}\text{C}$: apparition d'un "plateau" de composition
- 4) $T \geq 500^{\circ}\text{C}$: reprise de l'enrichissement en silicium.

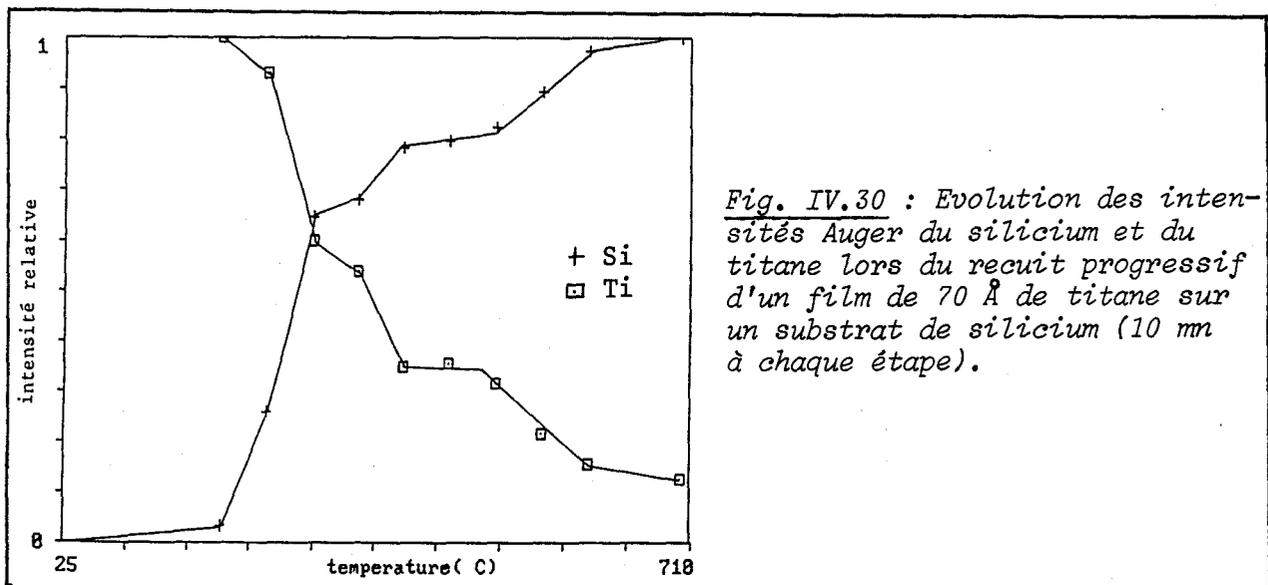
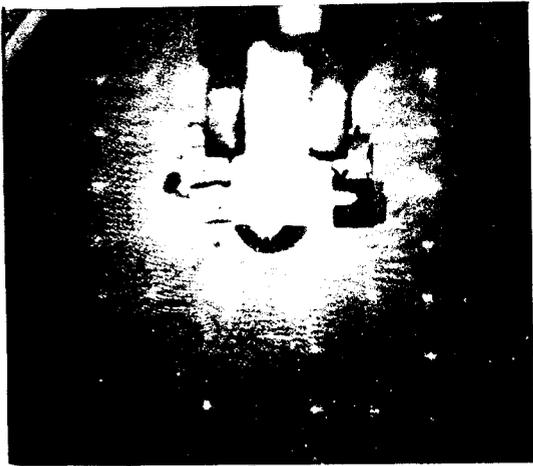


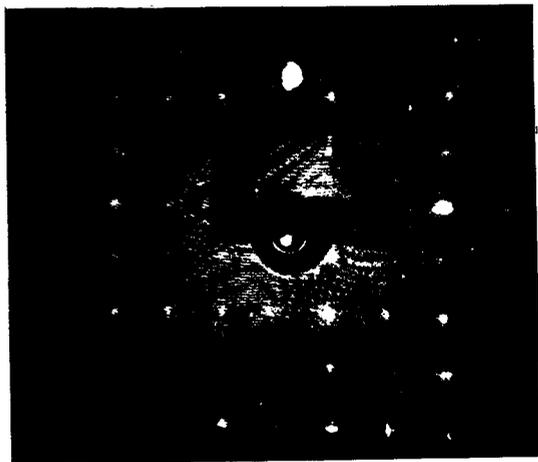
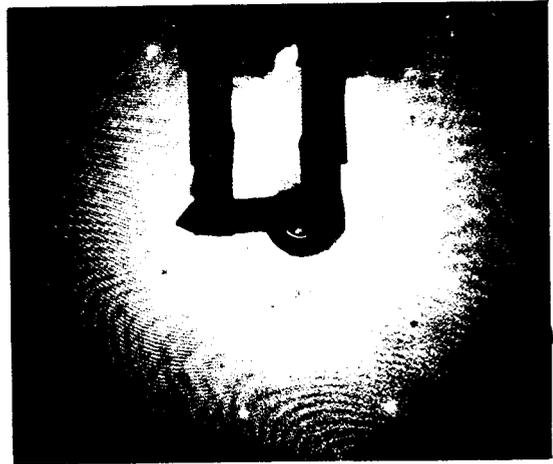
Fig. IV.30 : Evolution des intensités Auger du silicium et du titane lors du recuit progressif d'un film de 70 Å de titane sur un substrat de silicium (10 mn à chaque étape).

Les diagrammes de diffraction ont été observés à chaque étape et

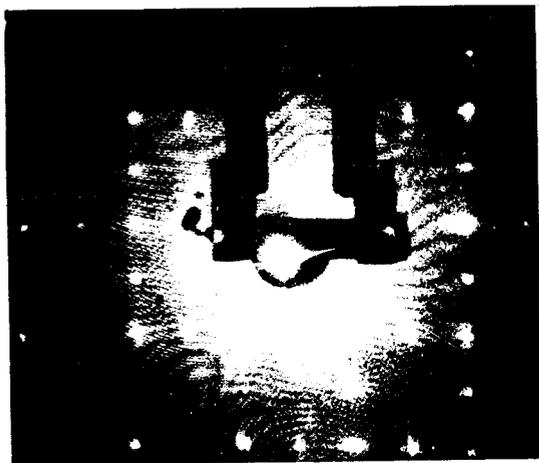
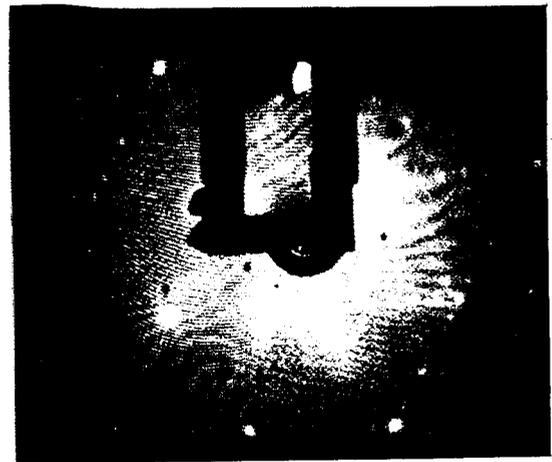
DIAGRAMMES DE DIFFRACTION RELEVES LORS DES RECUITS AU-DELA DE 500°C



500°C



550°C



600°C

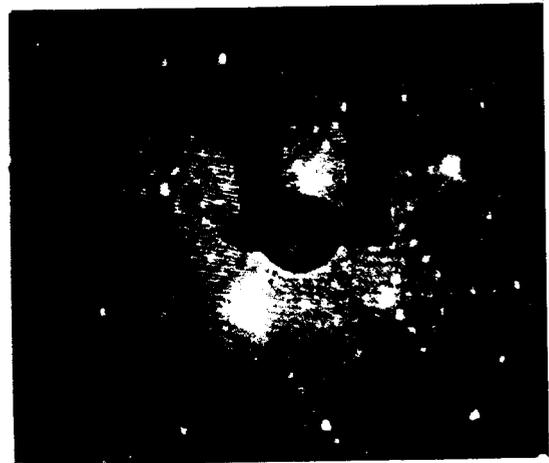


Fig. IV.31 : Si(100)

Fig. IV.32 : Si(111)

pour les deux surfaces Si(100) et Si(111) : aucune structure n'apparaît au-dessous de 500°C. Les figures IV.31 et IV.32 présentent les diagrammes obtenus au-delà de 500°C pour les deux surfaces et correspondant à l'apparition progressive des figures de diffraction des substrats initiaux avec leur reconstruction.

Nous allons maintenant réexaminer les trois derniers domaines de température afin de préciser les mécanismes de diffusion mis en jeu et les différentes phases formées.

IV.3.2. - RECUITS POUR $200 \leq T \leq 300^\circ\text{C}$

C'est dans cette zone de température que la variation des signaux Auger du silicium et du titane est la plus rapide mettant en évidence l'importance des phénomènes de diffusion.

Nous avons réalisé des recuits à trois températures : 200, 250 et 300°C en fonction du temps. La figure IV.33 représente l'évolution du signal Auger du silicium pour ces trois températures ainsi que l'intensité du signal du titane à la fin du recuit.

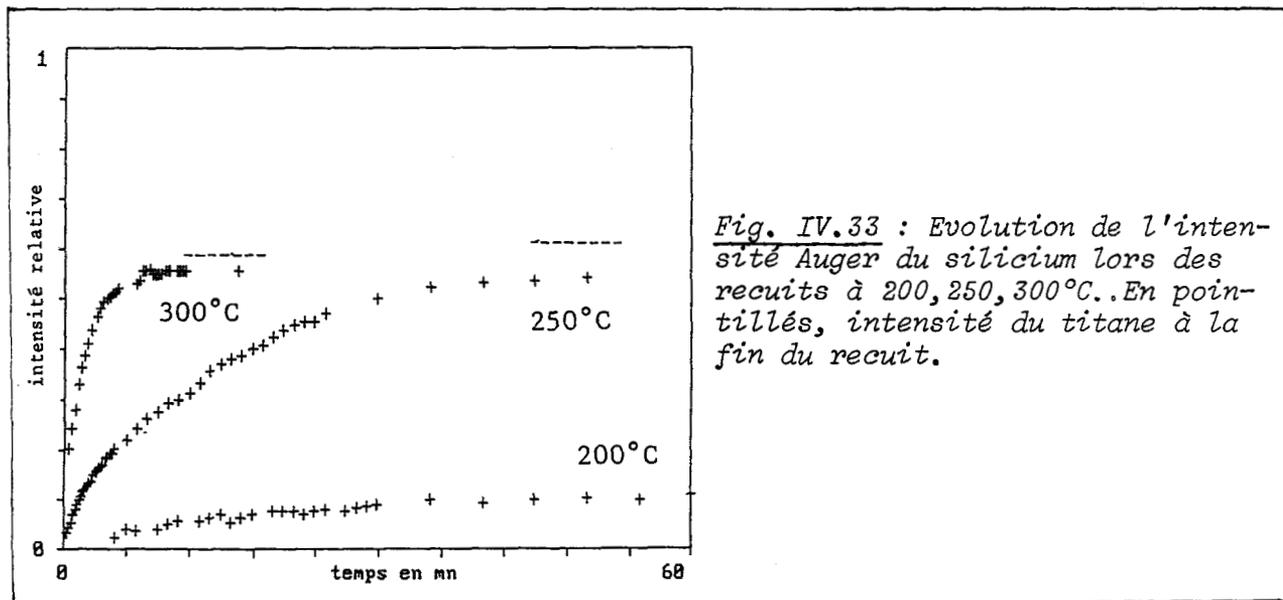


Fig. IV.33 : Evolution de l'intensité Auger du silicium lors des recuits à 200, 250, 300°C. En pointillés, intensité du titane à la fin du recuit.

Le début de ces évolutions correspondant aux temps de recuit courts va nous permettre de discuter les mécanismes de diffusion du silicium alors que les intensités obtenues à la fin des recuits seront utilisées pour discuter l'état final du système.

MODELISATION DU DEBUT DE L'EVOLUTION DE L'INTENSITE AUGER DU SILICIUM POUR DIFFERENTES VALEURS DU COEFFICIENT DE DIFFUSION D

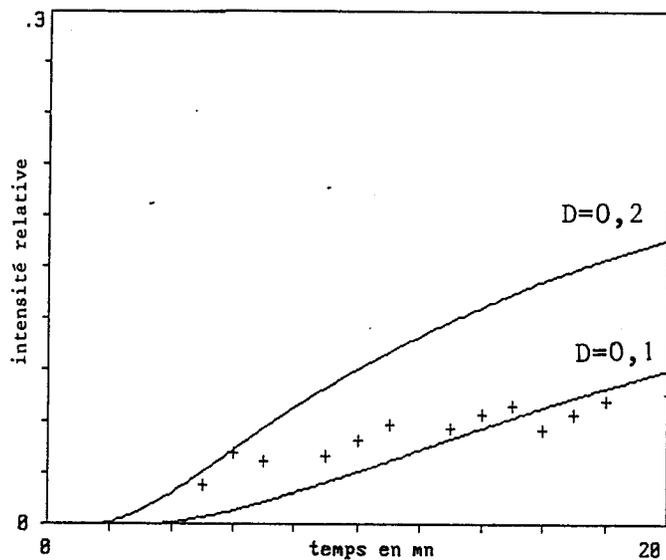


Fig. IV.34 : Cas du recuit à 200°C
(D en $10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$).

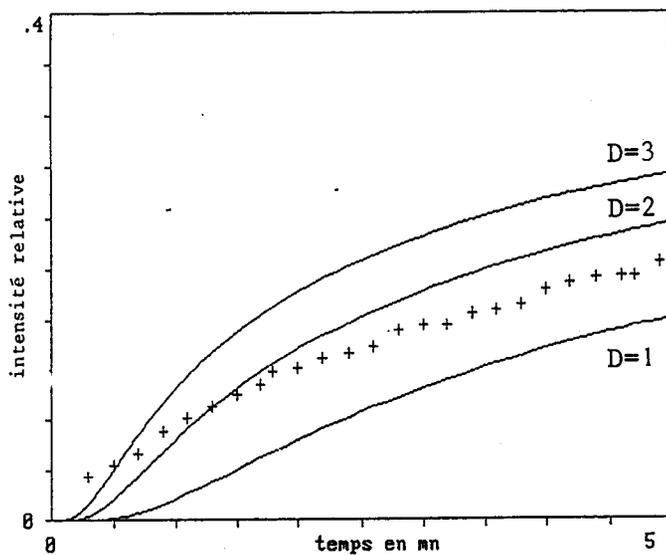


Fig. IV.35 : Cas du recuit à 250°C
(D en $10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$).

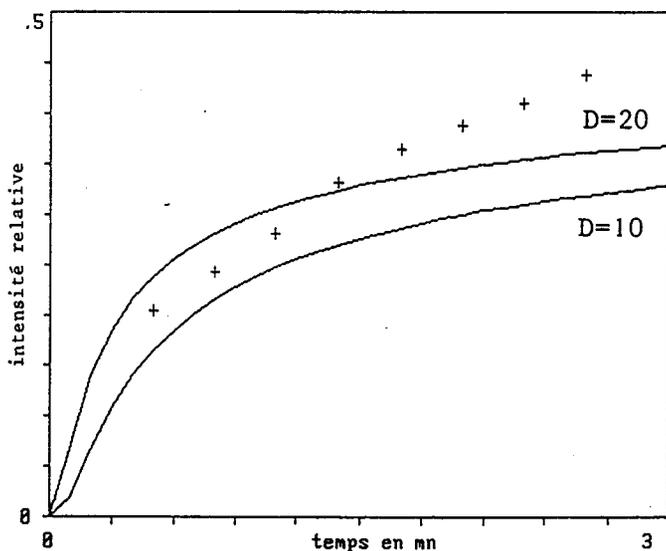


Fig. IV.36 : Cas du recuit à 300°C
(D en $10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$).

*a - Mécanismes de diffusion

Notre analyse est basée sur la comparaison entre l'évolution expérimentale de l'intensité du signal du silicium et la simulation théorique de cette évolution réalisée pour différentes valeurs du coefficient de diffusion D et conformément au modèle uni-dimensionnel développé par CHAMBERS [27] (Cf. Chap. III).

Compte tenu de la longueur d'atténuation des électrons de la transition Si L₂₃VV (environ 5Å), l'épaisseur analysée est de l'ordre de 15-20Å correspondant à la partie supérieure du film de titane déposé (70Å) dans laquelle le titane sous forme polycristalline est la seule espèce présente (Cf. §IV.2.1.). Les valeurs du coefficient de diffusion D obtenues seront donc liées à la diffusion du silicium dans le titane polycristallin.

Les figures IV.34, IV.35 et IV.36 comparent le début de l'évolution expérimentale du signal Auger du silicium pour les trois températures envisagées (200, 250 et 300°C) avec les meilleures simulations théoriques obtenues pour différentes valeurs de D (en traits pleins).

T°C	D en 10 ⁻¹⁵ cm ² /s
200	0,15 ± 0,05
250	2 ± 0,5
300	15 ± 5

Tableau IV.2

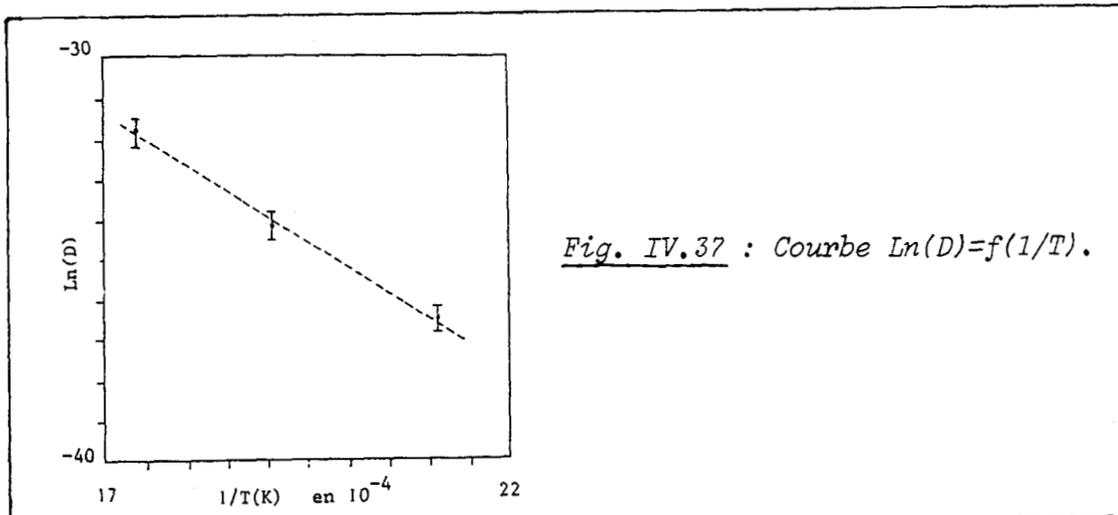
Le tableau IV.2 rassemble les valeurs de D obtenues en fonction de la température. Si l'on suppose que la dépendance de D en fonction de la température suit une loi d'Arrhénius :

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{E_a}{kT} \right) \quad (\text{IV.20})$$

où : D₀ est appelé facteur préexponentiel et E_a énergie d'activation de la diffusion.

Le tracé de la courbe $\text{Ln}D = f\left(\frac{1}{kT}\right)$ permet la détermination de E_a (Cf. fig. IV.37). On a alors :

$$E_a = 1 \pm 0,15\text{eV} \quad (\text{IV.21})$$



Nous n'avons pas mentionné la valeur de D_0 car l'incertitude sur les valeurs de D induit une incertitude sur D_0 au moins égale à sa valeur moyenne. La valeur de l'énergie d'activation E_a est en bon accord avec celle de Chambers $1\text{eV} \pm 0,4\text{eV}$. Compte tenu de la simplicité du modèle employé, elle ne représente qu'une moyenne. Néanmoins, elle n'est pas compatible avec des phénomènes de diffusion par interstitiels ou substitutionnels qui conduisent typiquement à des valeurs de E_a de l'ordre de 1,5 à 2eV dans le cas du système Ti-Si [29]. Elle met donc en évidence la prépondérance de la diffusion aux joints de grains qui seule peut expliquer cette faible valeur de E_a [30].

Etant donné la nature polycristalline du film de titane, ce résultat n'est guère surprenant et la diffusion aux joints de grains avait déjà été évoquée dans la littérature pour expliquer certains résultats (Cf. Chap. I). L'étude ci-dessus apporte une justification quantitative à cette hypothèse.

**b - Etat final du système*

Sur la figure IV.33, pour $T = 200^\circ\text{C}$, on note que le système évolue très lentement. Par contre pour $T = 250$ et 300°C , l'évolution est d'abord rapide, puis le signal du silicium cesse sa progression et on a alors une sorte de "palier" en fonction du temps. Dans les deux cas, au niveau du palier, les intensités du silicium et du titane sont identiques aux environs de 0,55-0,60 pour les deux espèces. Tout se passe donc comme si on avait atteint un état d'équilibre a priori identique dans les deux cas.

CARACTERISATION DU FILM OBTENU APRES RECUIT A 250-300°C

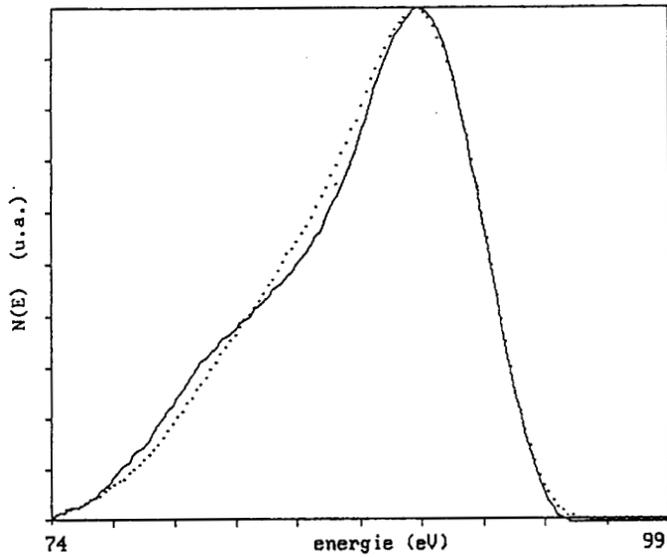


Fig. IV.38 : Forme de la raie Si $L_{23}VV$ (en pointillés, dans le silicium pur).

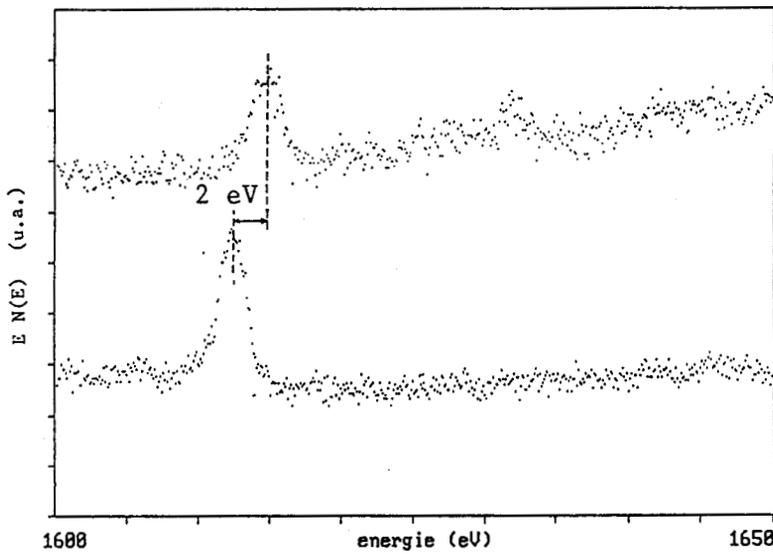


Fig. IV.39 : Raie Si KLL après recuit (haut) et dans le silicium pur (bas).

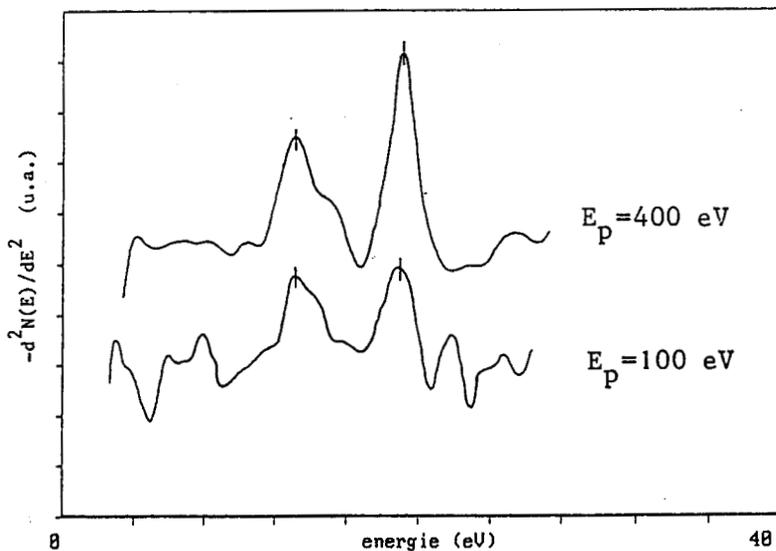


Fig. IV.40 : Spectres E.L.S. à $E_p = 100$ eV et $E_p = 400$ eV après recuit.

Pour mieux caractériser ce palier, nous avons, pour ces deux températures, relevé la forme de la raie Si $L_{23}VV$ ainsi que les spectres E.L.S. à 100 et 400eV. Ces spectres se sont révélés semblables confirmant que l'état atteint au niveau du palier est le même à 250 et 300°C. Nous allons maintenant détailler l'analyse de ces spectres afin d'identifier les composés présents ou non.

b.1. - Spectres Auger

La figure IV.38 montre la forme de raie Auger obtenue sur le "palier". La comparaison avec les formes de raies théoriques présentées au paragraphe IV.2. ne permet pas d'attribuer cette forme à l'un des trois siliciures. Néanmoins, l'apparition de l'épaule à environ 6eV du pic principal témoigne de la présence de TiSi qui serait mélangé à d'autres composés.

Compte tenu de l'épaisseur du film déposé (70Å) et de la longueur d'atténuation pour les électrons de la transition Si KLL à environ 1600eV ($\approx 25\text{Å}$), l'utilisation de cette transition permet d'obtenir une information supplémentaire sur le film sans contribution liée au substrat. La figure IV.39 représente la raie Si KLL dans le silicium pur et sur le "palier" mettant en évidence un déplacement d'environ 1,5 à 2eV. Ceci est un indice supplémentaire prouvant qu'il y a eu réaction dans le film. De même, le rapport entre les hauteurs des raies Ti LMV(415eV) et Ti LMM(385eV) est voisin de 0,8 c'est-à-dire inférieur à sa valeur dans le titane pur proche de 1.

b.2. - Spectres E.L.S.

La figure IV.40 montre les spectres E.L.S. obtenus à 100 et 400eV. Les énergies liées aux pertes de plasmons sont à 19eV et 13eV pour les plasmons de volume et de surface respectivement. Ces valeurs prouvent également qu'il y a eu formation de composés. Si l'on se réfère au paragraphe IV.2, elles sont compatibles avec la formation de TiSi et/ou Ti_5Si_3 .

b.3. - Interprétation

Spectres Auger et E.L.S. révèlent la formation de composés ou plutôt d'un mélange contenant TiSi. Compte tenu des températures de recuit et de l'épaisseur des films, la présence de TiSi_2 est peu probable si l'on se réfère à la littérature (Cf. Chap.I). De plus, une proportion significative de TiSi_2 induirait en E.L.S. des pics de plasmons à des énergies plus élevées que celles observées (Cf. §IV.2).

Il nous reste donc TiSi et Ti_5Si_3 comme éléments du mélange. Ceci n'est pourtant pas satisfaisant pour deux raisons. La première est que l'hypothèse de la formation d'un mélange de TiSi et Ti_5Si_3 sans plus de précisions n'explique pas l'apparition d'un palier. La seconde raison est que quantitativement le mélange TiSi- Ti_5Si_3 ne pourra jamais être compatible avec les intensités Auger du silicium et du titane sur le palier, intensités proches de celles attendues pour TiSi (Cf. Chap.III).

Une explication plus précise et cohérente peut être obtenue si l'on considère les résultats du paragraphe a). En effet, il a été montré que durant ces recuits, la diffusion se fait essentiellement aux joints de grains. Dès lors, le "palier" correspondrait à l'arrêt de la diffusion par joints de grains dès que le silicium aurait atteint la surface. Le processus de diffusion dans les grains se poursuivrait mais étant beaucoup plus lent compte tenu d'une énergie d'activation plus élevée, ne se traduirait pas par des variations d'intensité Auger sur les intervalles de temps étudiés. La prise en compte d'une ségrégation de silicium en surface en plus du mélange TiSi- Ti_5Si_3 permet d'obtenir des intensités cohérentes avec les valeurs expérimentales.

Nous avons donc modélisé le système par un mélange de Ti_5Si_3 (proportion α) et de TiSi (proportion β) recouvert en partie (θ : taux de couverture) d'une couche de silicium. L'intensité totale du silicium, I_{TSi} , s'écrit alors :

$$\begin{aligned}
 I_{\text{TSi}} &= I_{\text{Si}}(\text{Si}) (1-k_{\text{Si}})\theta \\
 &+ [\alpha I_{\text{Si}}(\text{Ti}_5\text{Si}_3) + \beta I_{\text{Si}}(\text{TiSi})] \theta \times k_{\text{Si}} \\
 &+ [\alpha I_{\text{Si}}(\text{Ti}_5\text{Si}_3) + \beta I_{\text{Si}}(\text{TiSi})] (1 - \theta)
 \end{aligned}
 \tag{IV.22}$$

avec :

- $I_{Si}(Si) = 1.0$
- $I_{Si}(Ti_5Si_3) = 0,424$
- $I_{Si}(TiSi) = 0,584$ (Cf. Chap. III)
- k : facteur d'atténuation moyen (IV.23a)
pour une couche pour les électrons
de la transition $Si L_{23}VV$

Dans l'équation IV.22, le premier terme correspond à l'intensité provenant du silicium ségrégué, le second à celle du mélange sous le silicium et le troisième du mélange non recouvert de silicium. De plus, on a :

$$\alpha + \beta = 1 \quad (IV.23b)$$

Nous avons alors fait varier α , déduit β et θ des équations (IV.23a) et (IV.23b) et ainsi calculé la raie théorique par combinaison linéaire des raies théoriques de Si, TiSi et Ti_5Si_3 (Cf. §IV.2) :

$$\begin{aligned} Si L_{23}VV &= a_{Si} Si L_{23}VV(Si) + a_{TiSi} Si L_{23}VV(TiSi) \\ &+ a_{Ti_5Si_3} Si L_{23}VV(Ti_5Si_3) \end{aligned} \quad (IV.24)$$

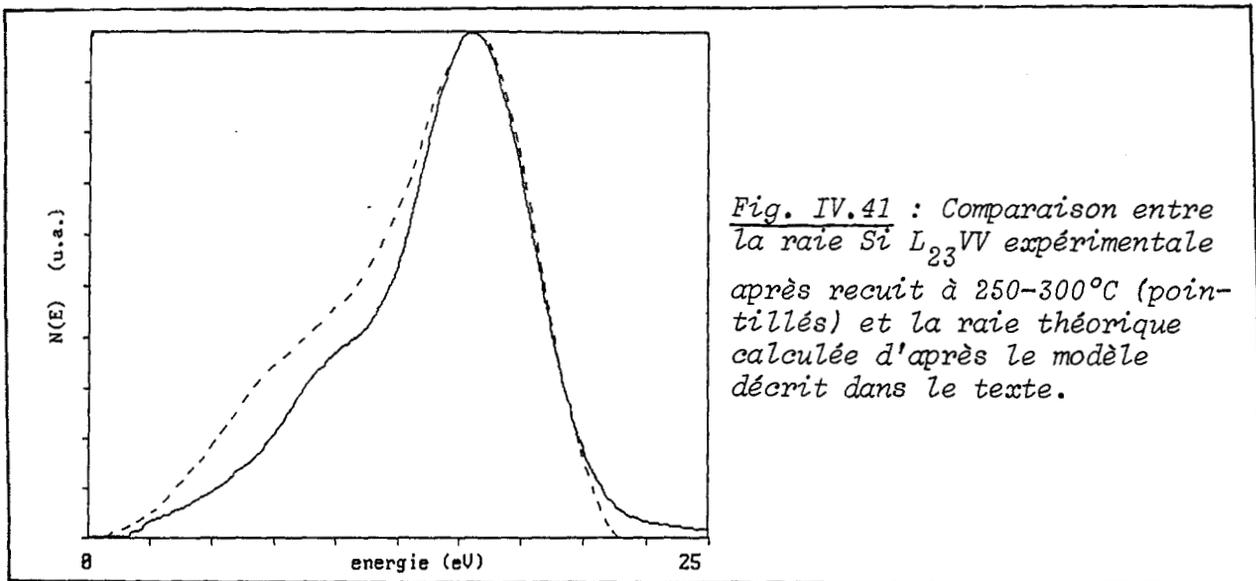
La figure IV.41 montre la meilleure combinaison linéaire obtenue comparée à la raie expérimentale (en pointillés). Les valeurs des paramètres sont :

$$\begin{aligned} a_{Si} &= 0,36 \\ a_{TiSi} &= 0,3 \\ a_{Ti_5Si_3} &= 0,34 \end{aligned} \quad (IV.25a)$$

correspondant à :

$$\begin{aligned} \alpha &= 0,6 \\ \beta &= 0,4 \\ \theta &= 0,55 \end{aligned} \quad (IV.25b)$$

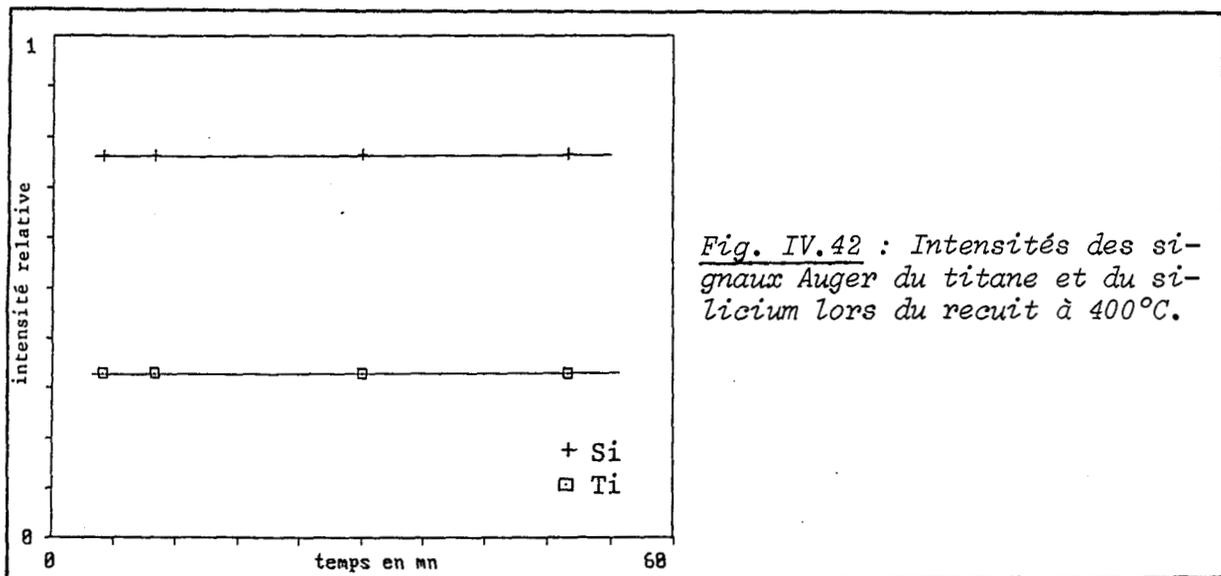
L'intensité du signal du titane calculée avec les paramètres (IV.25) est 0,54 très proche de la valeur expérimentale.



IV.3.3. - RECUITS POUR $400^{\circ}\text{C} \leq T \leq 500^{\circ}\text{C}$

Cette zone de température correspond à un palier sur la figure IV.30. Les intensités des signaux Auger du titane et du silicium correspondent à celles attendues théoriquement pour TiSi_2 (Cf. Chap.III).

Néanmoins, l'état du système décrit sur la figure IV.30 correspond à des recuits de seulement 10mn. Nous avons testé la stabilité de cet état final en fonction du temps en effectuant des recuits s'étendant de 5mn à 60mn à 400°C . Aucune évolution n'apparaît comme le montre la figure IV.42.



Nous allons maintenant caractériser cet état final à l'aide de la forme de la raie Si $L_{23}VV$ et des spectres E.L.S.

CARACTERISATION DU FILM OBTENU APRES RECUIT A 400°C

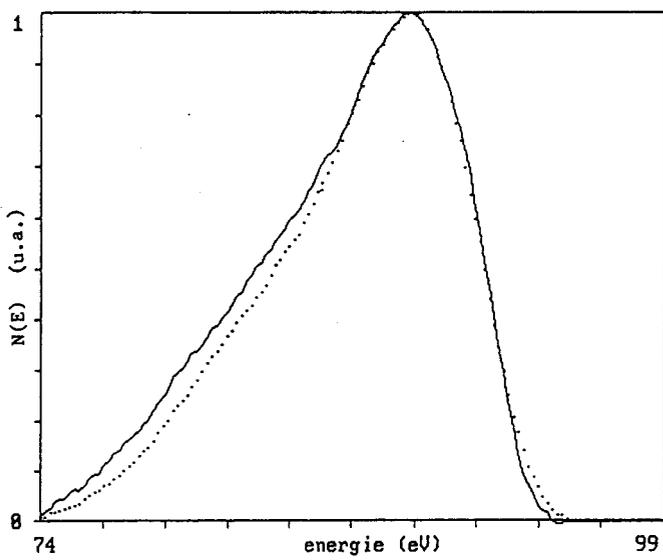


Fig. IV.43a : Forme de la raie $Si L_{23}VV$ après recuit (en pointillés, dans le silicium pur).

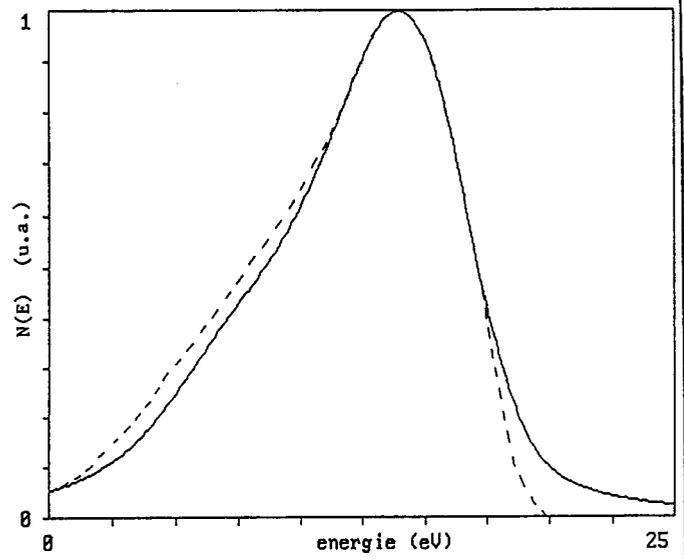


Fig. IV.43b : Comparaison entre la forme de la raie $Si L_{23}VV$ après recuit (pointillés) et la forme théorique de la raie dans $TiSi_2$.

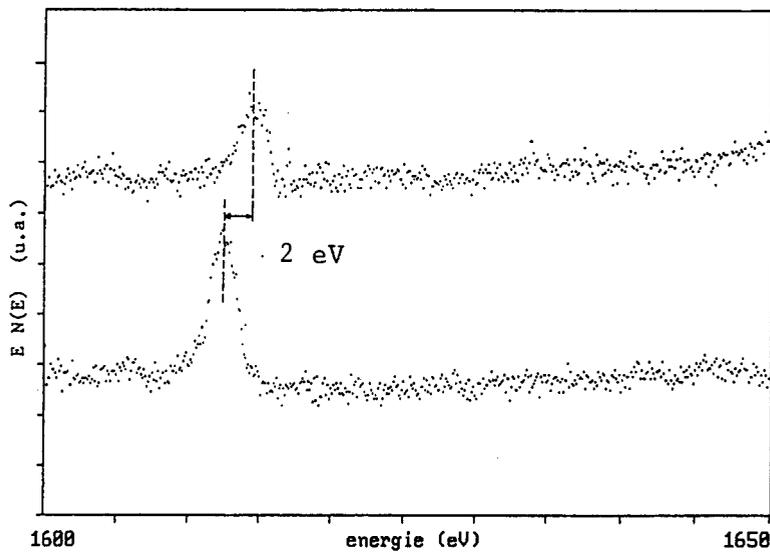


Fig. IV.44 : Raie $Si KLL$ après recuit (haut) et dans le silicium pur (bas).

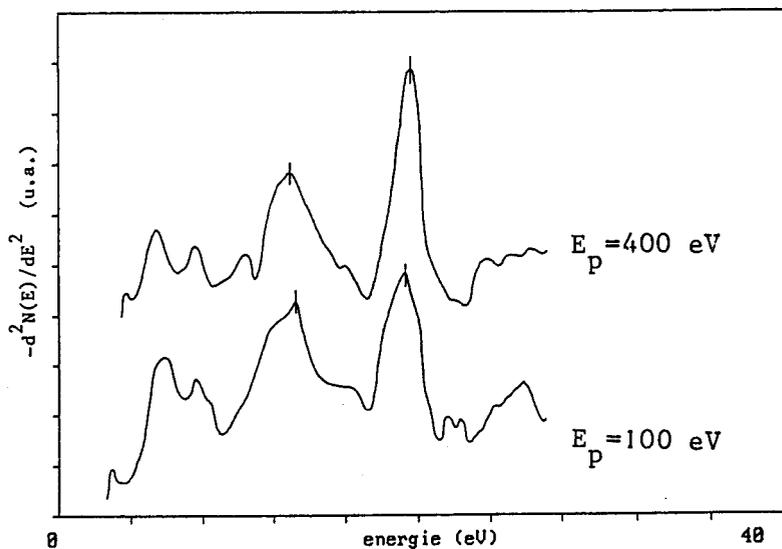


Fig. IV.45 : Spectres E.L.S. à $E_p = 100$ eV et $E_p = 400$ eV après recuit.

** a - Résultats expérimentaux*

a.1. - Spectres Auger

La forme de la raie Si $L_{23}VV$ après recuit à 400°C est représentée sur la figure IV.43 a. La forme générale de la raie est peu différente de celle obtenue pour le silicium pur (Cf IV.1). Néanmoins, on note un élargissement du pic comme le montre la figure IV.43a. Cet élargissement est attendu par la théorie et la figure IV.43b révèle le bon accord entre la raie théorique calculée pour $TiSi_2$ et la raie expérimentale obtenue. La figure IV.44 met en évidence le shift de la transition Si KLL d'environ 2eV relevé dans ce cas.

a.2. - Spectres E.L.S.

Les spectres E.L.S. à 100 et 400eV sont présentés sur la figure IV.45. Les énergies correspondant aux pertes des plasmons de volume et de surface sont respectivement de 19,5 et 13,5eV, en bon accord avec les valeurs théoriques espérées pour $TiSi_2$, à savoir 19,7 et 14eV.

** b - Interprétation*

Les résultats présentés ci-dessus suggèrent tous sans exception la formation de $TiSi_2$. Les observations en diffraction d'électrons lents n'ayant révélé aucun diagramme, le film obtenu est certainement polycristallin avec une taille de grain inférieure à 500-1000Å.

La température de 400°C pour la formation de $TiSi_2$ est sensiblement plus basse que celle de 600-650°C mentionnée par BUTZ et al. [31] qui ont utilisé des films légèrement plus épais ($\approx 100-120\text{Å}$). De plus, ces auteurs avouent avoir décelé une fuite sur leur système ultra-vide au niveau de la chambre d'évaporation causant une contamination en oxygène des films déposés. Ils affirment que leurs conclusions ne sont pas altérées par cette contamination mais d'autres auteurs [32] ont montré clairement que la présence d'oxygène dans le film de titane a pour effet d'augmenter la température de formation du siliciure.

Par contre, la structure polycristalline du film obtenu avec des grains de 500-1000Å est en accord avec les résultats de BUTZ et al. [31].

CARACTERISATION DU FILM OBTENU APRES RECUIT A 600°C

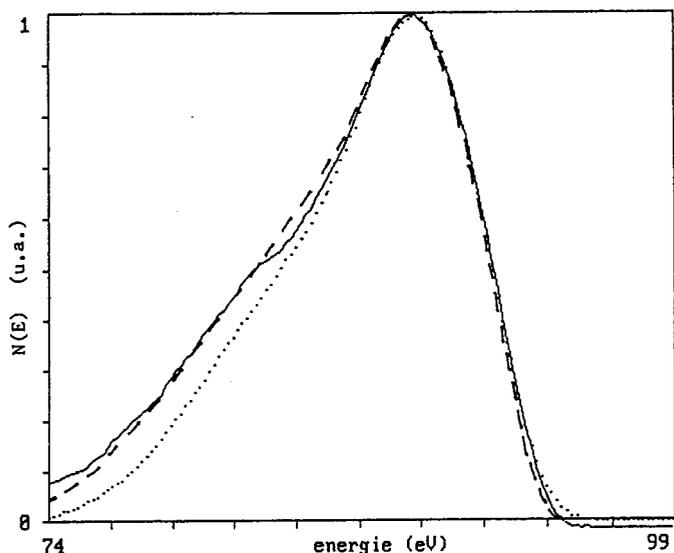


Fig. IV.46 Forme de la raie $Si L_{23}VV$ après recuit (en pointillés, dans le silicium pur; en traits discontinus, dans $TiSi_2$).

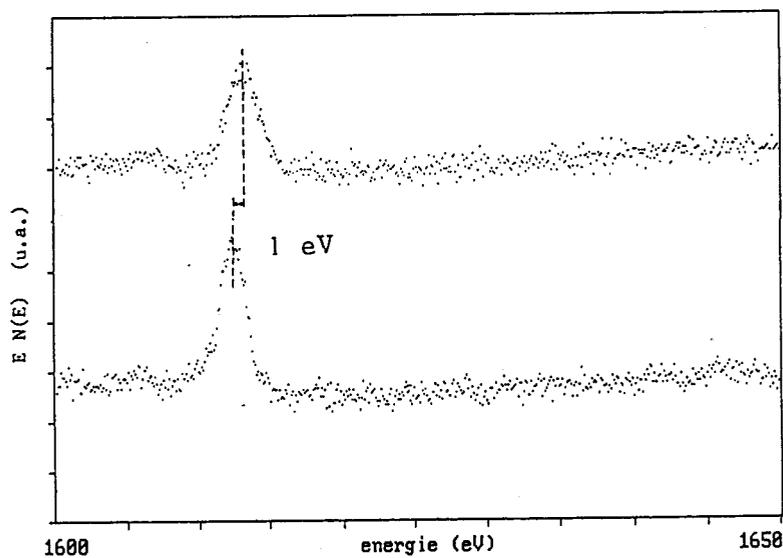


Fig. IV.47 : Raie Si KLL après recuit (haut) et dans le silicium (bas).

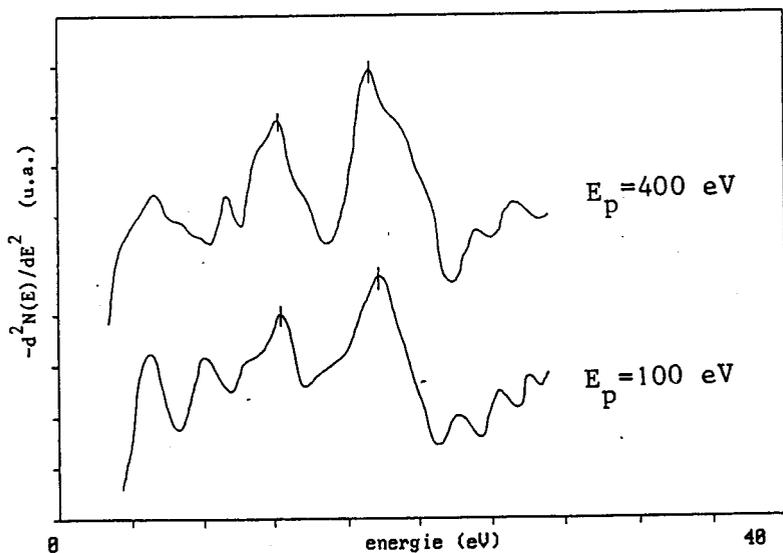


Fig. IV.48 : Spectres E.L.S. à $E_p=100$ eV et $E_p=400$ eV après recuit.

IV.3.4. - RECUITS POUR $T \geq 500^\circ\text{C}$

La dernière zone de température à examiner est celle au-delà de 500°C à partir de laquelle reprend l'évolution des intensités Auger du silicium et du titane sur la figure IV.30. Nous allons présenter la caractérisation du système pour un recuit à 600°C .

*a - *Résultats expérimentaux*a.1. - Spectroscopie Auger

La forme de la raie Si $L_{23}VV$ obtenue est intermédiaire entre celle du silicium pur et celle obtenue sur TiSi_2 comme le montre la figure IV.46.

Le shift de la raie SiKLL est également intermédiaire entre sa valeur dans TiSi_2 ($\approx 2\text{eV}$) et sa valeur dans Si (0eV) et se situe à environ 1eV (Fig. IV.47).

a.2. - Spectres E.L.S.

Les spectres E.L.S. à 100 et 400eV (Fig. IV.48) mettent en évidence le retour des énergies de pertes associées aux plasmons vers les valeurs du silicium.

a.3. - Diffraction

Les figures IV.49 a et b montrent les diagrammes de diffraction obtenus dans le cas des surfaces Si(100) et Si(111) et l'on reconnaît les diagrammes caractéristiques des substrats initiaux.

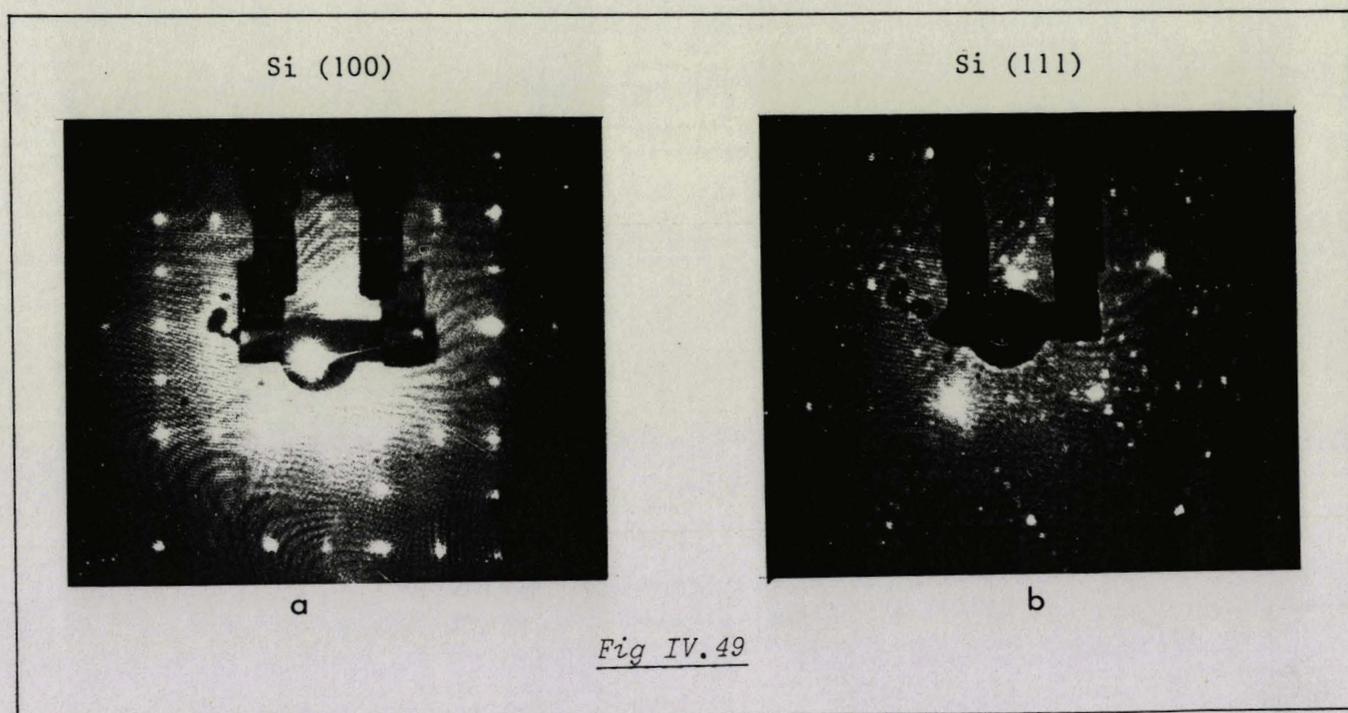


Fig IV.49

**b - Interprétation*

Tous les résultats ci-dessus sont caractéristiques de l'observation conjointe de silicium cristallin et de TiSi_2 .

On pourrait dès lors supposer une ségrégation de silicium à la surface du film de TiSi_2 précédemment formé. Cette hypothèse semble peu plausible pour trois raisons. Premièrement, l'observation de la reconstruction 7×7 dans le cas de la surface $\text{Si}(111)$ implique qu'il y ait au moins trois couches de silicium cristallin au-dessus du TiSi_2 , ce qui est beaucoup pour un phénomène de ségrégation. Deuxièmement, le diagramme de diffraction observé après recuit a exactement la même orientation que celui du substrat initial sans aucune rotation. Enfin, compte tenu du caractère polycristallin du film de TiSi_2 formé, il est difficile d'expliquer l'apparition de silicium cristallin à sa surface.

Nous préférons donc une seconde hypothèse. Sous l'effet de la température, le film polycristallin de TiSi_2 se rompt avec formation de "pyramides" de TiSi_2 résultant de l'agglomération des grains. Ces pyramides occupent une proportion de la surface telle que l'on observe en grande partie le substrat initial.

Cette hypothèse qui est la plus probable pour expliquer nos observations a été confirmée sur d'autres systèmes : NiSi_2 , CoSi_2 [33].

IV.3.5. - CONCLUSION

Lors du recuit de films de 70\AA de titane déposé sur des substrats $\text{Si}(111)$ ou (100) , nous avons distingué quatre gammes de température :

- 1) $T < 200^\circ\text{C}$
- 2) $200 \leq T \leq 300^\circ\text{C}$
- 3) $400 \leq T \leq 500^\circ\text{C}$
- 4) $T > 500^\circ\text{C}$

En dessous de 200°C, le système n'évolue quasiment pas même après un long temps de recuit.

Pour une température de 250-300°C, il y a une évolution rapide due à la diffusion du silicium par joints de grains dans le film de titane polycristallin, l'énergie d'activation de 1eV n'étant pas compatible pour le système Ti-Si avec d'autres mécanismes de diffusion. L'état final du système fait apparaître la ségrégation de silicium à la surface sur un mélange de grains de TiSi et de Ti_5Si_3 . La ségrégation de silicium à la surface lors de recuits a également été observée dans le cas de films de 1000Å de tungstène chauffés à 400°C [34]. Toutefois, BEYERS et SINCLAIR [35] ont remis en question la présence de Ti_5Si_3 et TiSi lors des recuits affirmant que les raies de diffraction X observées provenaient de la formation de $TiSi_2$ dans sa phase métastable C49. Cependant, dans ce cas, les températures de recuit étaient supérieures à 500°C et il ne semble donc pas qu'il faille considérer la formation de $TiSi_2$ C49 pour une température de 250-300°C pour laquelle nous confirmons donc la formation de grains de TiSi et de Ti_5Si_3 .

Par contre, lors des recuits à 400-500°C, nous avons obtenu un film continu polycristallin de $TiSi_2$ et l'on peut supposer alors qu'il s'agisse de la phase métastable C49 observée par BEYERS et al. [35]. En effet, la phase stable C54 de faible résistivité ($15\mu\Omega\text{cm}$) n'apparaît qu'à plus haute température, aux environs de 650°C [35].

Pour tenter d'obtenir cette phase stable, nous avons réalisé des recuits à des températures supérieures à 500°C. Que ce soit en effectuant des recuits en deux étapes, 400°C puis 600°C, ou en une étape, directement à 600°C, nous avons toujours observé le retour du diagramme de diffraction du substrat initial, indiquant l'agglomération des grains de $TiSi_2$ sur la surface du silicium. Le diagramme observé proviendrait alors du substrat monocristallin laissé libre entre les grains de $TiSi_2$. Nous n'avons pas pu mettre en évidence l'épitaxie possible des grains de $TiSi_2$ car leur taille est petite et ils peuvent avoir différentes orientations relativement au substrat. Cependant, rien ne prouve que ces grains ne soient pas monocristallins et orientés. Ce comportement a été également observé pour les mêmes températures pour d'autres systèmes tels $NiSi_2$ ou $CoSi_2$ [33]. La transition de la phase C49 à la phase C54 semble donc induire des contraintes telles que l'on ne puisse pas obtenir un film continu de $TiSi_2$ C54 dans la gamme d'épaisseur explorée ici.

IV.4. - DEPOT DE TITANE SUR SUBSTRATS DE SILICIUM CHAUFFES

Nous venons d'examiner la formation de siliciures de titane, et notamment de $TiSi_2$, par recuit d'un dépôt de titane réalisé à température ambiante. Même dans des conditions de propreté optimales, tant au niveau de la surface initiale que du dépôt, le système se comporte de manière complexe et les films obtenus sont toujours polycristallins avec des grains petits (de l'ordre de 500\AA). De plus, cette méthode est très sensible aux impuretés résiduelles (Cf. Chap. I).

Pour tenter de fabriquer des films de meilleure qualité, on peut déposer le titane directement sur des substrats chauffés. TANELIAN et al. [36] ont montré que cette méthode permet d'obtenir des films plus purs, les impuretés étant systématiquement éjectées de l'interface au fur et à mesure de la formation du siliciure. De plus, ils ont pu obtenir des films de $TiSi_2$ à une température de 550°C nettement inférieure à la température requise par le procédé classique de dépôt-recuit (650°C). Néanmoins, ces auteurs n'ont pas précisé la morphologie du film et la qualité de l'interface obtenus. Nous allons essayer de répondre à ces questions dans le cas du système Ti-Si. Nous pourrons ensuite comparer les deux méthodes de formation de siliciures.

Pour ce faire, nous avons entrepris l'étude de dépôts de titane sur des surfaces de silicium Si(100) et Si(111) chauffées à différentes températures afin d'identifier les phases formées et leur mode de croissance en fonction de la température du substrat.

Nous avons opéré aux trois températures suivantes : 200, 300 et 400°C avec une vitesse d'évaporation d'environ $1\text{\AA}/\text{mn}$.

IV.4.1. - DEPOT DE TITANE SUR UN SUBSTRAT CHAUFFE A 200°C

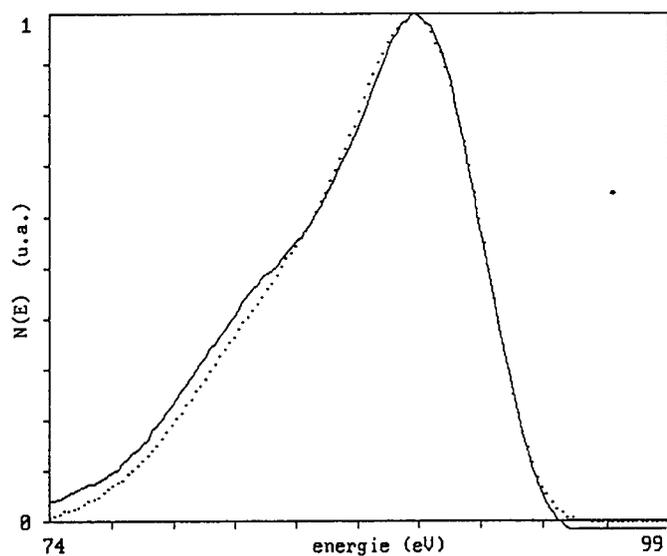
** a - Résultats expérimentaux*

a.1. - Spectroscopie Auger

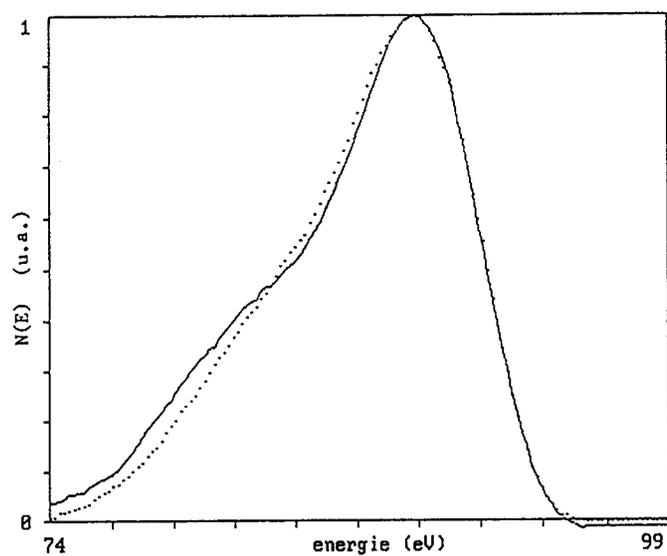
La croissance est caractérisée par l'évolution des intensités Auger du titane et du silicium (figure IV.50). Quatre régions peuvent être distinguées en fonction de l'épaisseur déposée :

DEPOT DE TITANE SUR SILICIUM (100) A 200°C

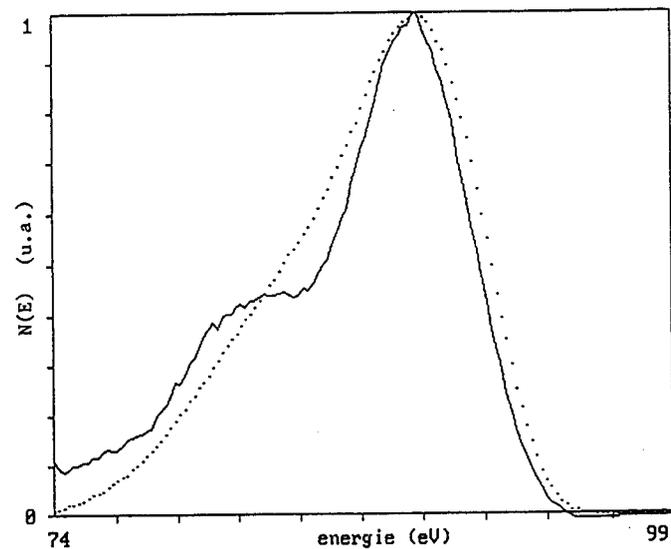
FORMES DE LA RAIE SI L_{23}^{VV}



*Fig. IV.51a : Forme de la raie
Si L_{23}^{VV} après 2.10^{15} at.Ti/cm²
déposés (en pointillés, dans Si
pur).*



*Fig. IV.51b : Forme de la raie
Si L_{23}^{VV} après 6.10^{15} at.Ti/cm²
déposés (en pointillés, dans Si
pur).*



*Fig. IV.51c : Forme de la raie
Si L_{23}^{VV} après 18.10^{15} at.Ti/cm²
déposés (en pointillés, dans Si
pur).*

1 - de 0 à $1,5 \cdot 10^{15}$ at/cm² : évolution quasi-linéaire des signaux proche de celle relevée lors du dépôt à 25°C

2 - de $1,5 \cdot 10^{15}$ à $7,5 \cdot 10^{15}$ at/cm² : variation des intensités plus lente qu'à 25°C

3 - de 7,5 à $13,5 \cdot 10^{15}$ at/cm² : comportement linéaire à faible pente

4 - au-delà de $13,5 \cdot 10^{15}$ at/cm² : reprise nette de la croissance du signal du titane et de la décroissance de celui du silicium.

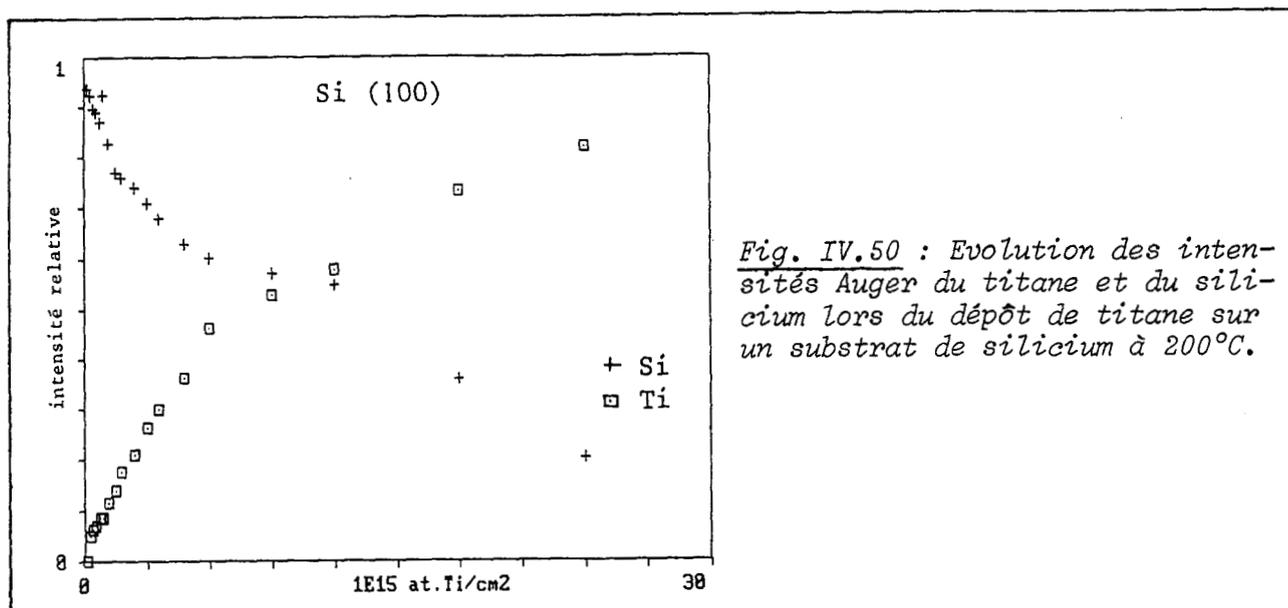


Fig. IV.50 : Evolution des intensités Auger du titane et du silicium lors du dépôt de titane sur un substrat de silicium à 200°C.

Les formes de la raie Si L₂₃VV au cours du dépôt sont présentées sur les figures IV.51a,b et c après 2,6 et $18 \cdot 10^{15}$ at/cm² déposés. Elles ne sont pas directement identifiables avec les formes théoriques calculées pour les différents siliciures (Cf. §IV.2). Néanmoins, apparaît un épaulement à environ 6eV du pic principal, caractéristique de la présence de TiSi. La similitude entre la forme à $18 \cdot 10^{15}$ at/cm² et celle relevée à $7,3 \cdot 10^{15}$ at/cm² lors du dépôt à 25°C indique que, comme à 25°C, il y a formation d'un mélange TiSi-Ti₅Si₃. La forme de la raie à $6 \cdot 10^{15}$ at/cm² est proche de celle enregistrée lors des recuits à 250-300°C de dépôts à 25°C (Cf. §IV.3) et peut donc s'interpréter de la même façon à l'aide de la

DEPOT DE TITANE SUR
SILICIUM (100) A 200°C

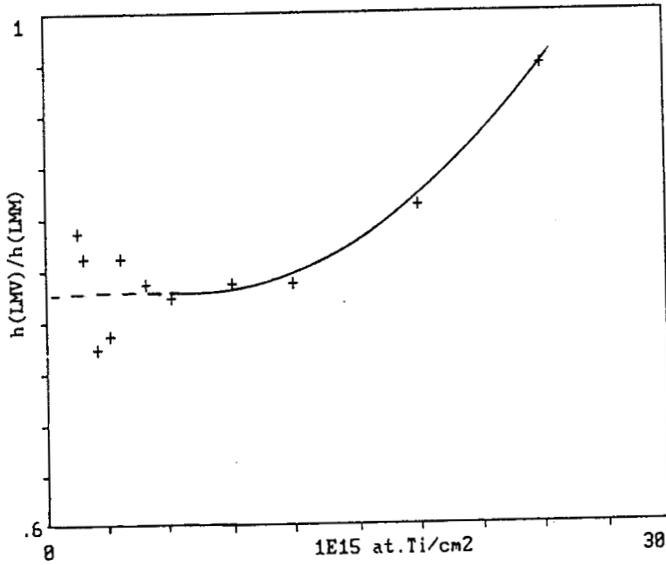


Fig. IV.52 : Evolution du rapport $\frac{h(LMV)}{h(LMM)}$ durant le dépôt.

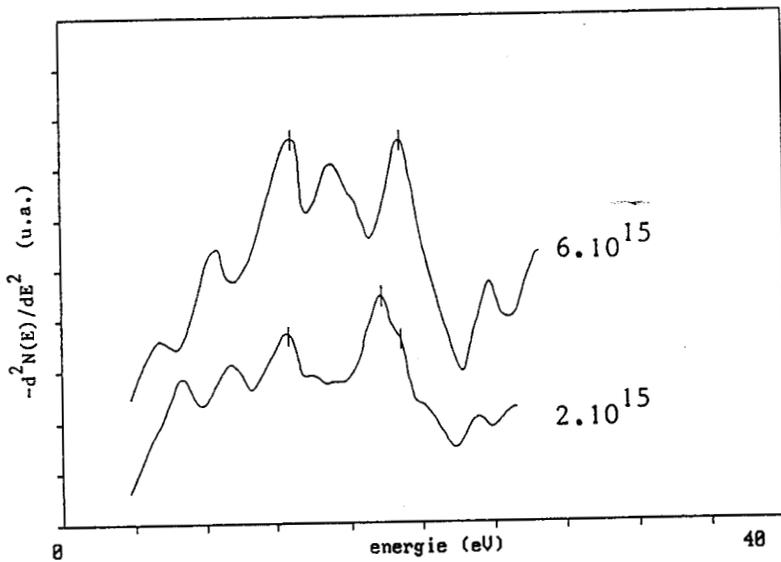


Fig. IV.53a : Spectres E.L.S. à $E_p = 100$ eV durant le dépôt.

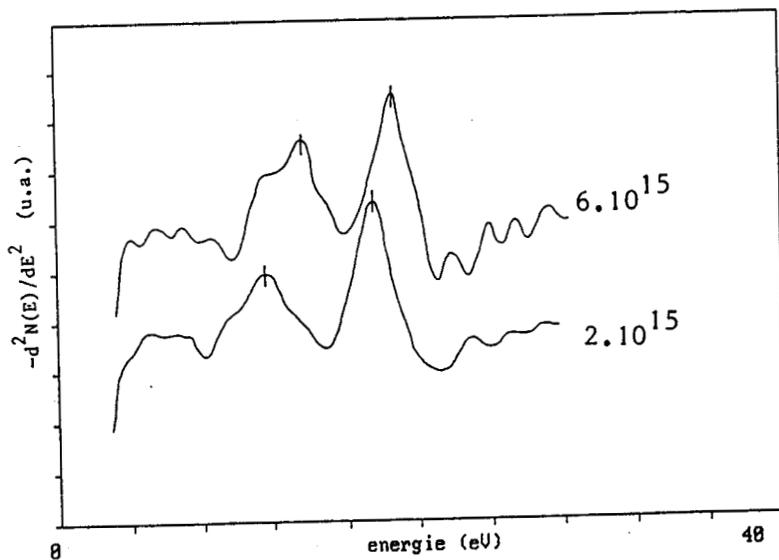


Fig. IV.53b : Spectres E.L.S. à $E_p = 400$ eV durant le dépôt.

formation d'un mélange $\text{TiSi-Ti}_5\text{Si}_3$ avec une contribution significative du silicium.

La figure IV.52 montre l'évolution du rapport des intensités des raies Ti LMV (415eV) et Ti LMM (385eV). Ce rapport se situe aux environs de 0,8 jusque 18.10^{15}at/cm^2 avant de tendre vers 1, sa valeur dans le titane pur.

a.2. - Spectres E.L.S.

Les spectres E.L.S. à 100 et 400eV relevés lors du dépôt (fig. IV.53 a et b) font apparaître le déplacement des énergies de plasmons vers 19eV pour le plasmon de volume et 13eV pour le plasmon de surface. Ces deux valeurs sont caractéristiques de la formation de TiSi et/ou Ti_5Si_3 (Cf. §IV.2).

a.3. - Diffraction d'électrons lents

Les observations en diffraction d'électrons lents n'ont révélé aucun diagramme caractéristique lors du dépôt. Le film formé est donc polycristallin avec une taille de grains inférieure à 500-1000Å.

* b - *Interprétation*

La partie de la croissance s'étendant de 0 à environ $1,5.10^{15}\text{at/cm}^2$ (fig. IV.50) est quasiment similaire au début de la croissance lors du dépôt à 25°C. Compte tenu des indications données par les formes de raies, on peut supposer qu'il se forme, comme à 25°C, une couche continue de mélange $\text{TiSi-Ti}_5\text{Si}_3$ dans cette région.

Au-delà de $1,5.10^{15}$, l'évolution des intensités Auger du titane et du silicium est plus lente qu'à 25°C avant de reprendre vers 13.10^{15} . Ce type de variation lente n'est plus compatible avec la formation d'une couche continue du mélange (comme à 25°C) mais est caractéristique d'une croissance tri-dimensionnelle [35]. En particulier, dans la région comprise entre $7,5$ et $13,5.10^{15}$, l'évolution est quasi-linéaire correspondant à une

croissance latérale d'ilôts. La zone allant de $1,5$ à $7,5 \cdot 10^{15}$ s'interpréterait alors par la croissance de ces ilôts en hauteur sur une partie à peu près constante de la surface. Cette hypothèse de croissance d'ilôts est confirmée par la forme de raie à $6 \cdot 10^{15}$ qui contient une contribution importante du silicium pur ne pouvant provenir ici que du substrat.

Nous modélisons donc la formation de l'interface de la façon suivante :

- formation d'une couche continue de mélange $\text{TiSi-Ti}_5\text{Si}_3$ jusque $1,5 \cdot 10^{15}$
- croissance en hauteur d'ilôts de TiSi et Ti_5Si_3 sur une fraction θ de la surface de $1,5$ à environ $7,5 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$
- coalescence de ces ilôts de $7,5$ à $13,5 \cdot 10^{15}$
- croissance tri-dimensionnelle de titane pur au-delà de $13,5 \cdot 10^{15}$.

Nous allons maintenant vérifier ces hypothèses et en préciser les paramètres, notamment la proportion du mélange et le taux de couverture de la surface par les ilôts. Si l'on considère que la croissance en hauteur des ilôts s'étend entre $1,5$ et $7,5 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$ déposés et qu'ils coalescent ensuite entre $7,5$ et $13,5 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$ en accord avec la figure IV.50, les deux types de croissance correspondent à une même quantité déposée. Ceci induit une valeur de θ proche de $0,5$ pour un mélange à composition constante.

La similitude notée plus haut entre le début de la croissance de la figure IV.50 et celui de la croissance à 25°C incite à choisir un mélange de composition proche de celui utilisé à 25°C , à savoir 60% TiSi et 40% Ti_5Si_3 (Cf. §IV.2). Ceci permet d'expliquer, comme à 25°C , les formes de raie à 2 et $18 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$ déposés. Il nous faut vérifier que cette composition de mélange alliée à une croissance tri-dimensionnelle est compatible avec la forme de raie à $6 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$ voisine de celle relevée lors des recuits à $250-300^\circ\text{C}$.

Pour cela, nous exprimons la forme de raie à 6.10^{15} at/cm² comme une combinaison linéaire des formes théoriques dans Si, TiSi et Ti₅Si₃ :

$$\begin{aligned} \text{Si } L_{23}\text{VW } (6.10^{15}) &= a_{\text{Si}} \text{Si } L_{23}\text{VW}(\text{Si}) + a_{\text{TiSi}} \text{Si } L_{23}\text{VW}(\text{TiSi}) \\ &+ a_{\text{Ti}_5\text{Si}_3} \text{Si } L_{23}\text{VW}(\text{Ti}_5\text{Si}_3) \end{aligned} \quad (\text{IV.26})$$

Les coefficients de (IV.26) sont évalués à partir des indications quantitatives du modèle ci-dessus. En effet, l'intensité du silicium à 6.10^{15} at/cm² sera la somme de :

- l'intensité du substrat masquée par la zone de mélange continue (n_1 couches) et sur une fraction θ par les îlots (hauteur moyenne : n_2 couches) ;
- l'intensité du silicium dans TiSi dans la zone de mélange continue et dans les îlots ;
- l'intensité du silicium dans Ti₅Si₃ dans la zone continue et dans les îlots.

On a alors :

$$\begin{aligned} I_{\text{Si}}(6.10^{15}) &= I_{\text{Si}}(\text{Si})k^{n_1}(1-\theta) + I_{\text{Si}}(\text{Si})k^{(n_1+n_2)}\theta \\ &+ \alpha I_{\text{Si}}(\text{TiSi}) \left[(1-k^{n_1})(1-\theta) + (1-k^{n_1})\theta k^{n_2} + \theta(1-k^{n_2}) \right] \\ &+ \beta I_{\text{Si}}(\text{Ti}_5\text{Si}_3) \left[(1-k^{n_1})(1-\theta) + (1-k^{n_1})\theta k^{n_2} + \theta(1-k^{n_2}) \right] \end{aligned} \quad (\text{IV.27})$$

avec :

- $I_{\text{Si}}(\text{Si})$: intensité du silicium dans le silicium pur : 1
- $I_{\text{Si}}(\text{TiSi})$: intensité du silicium dans TiSi relativement à l'intensité dans le silicium pur : 0,584 (Cf. Chap.III)
- $I_{\text{Si}}(\text{Ti}_5\text{Si}_3)$: intensité du silicium dans Ti₅Si₃ relativement à l'intensité dans le silicium pur : 0,424 (Cf. Chap.III)
- k : facteur d'atténuation moyen d'une couche atomique pour les électrons de la transition Si L_{23} VW (Cf. Chap.III)
- α, β : proportion de TiSi et Ti₅Si₃ dans le mélange
- θ : taux de couverture de la surface par les îlots : 0,5.
- n_1 et n_2 sont calculés compte tenu du nombre moyen d'atomes de titane dans une couche atomique de Ti₅Si₃ (1.10^{15}) et de TiSi ($0,84.10^{15}$) et les proportions du mélange.

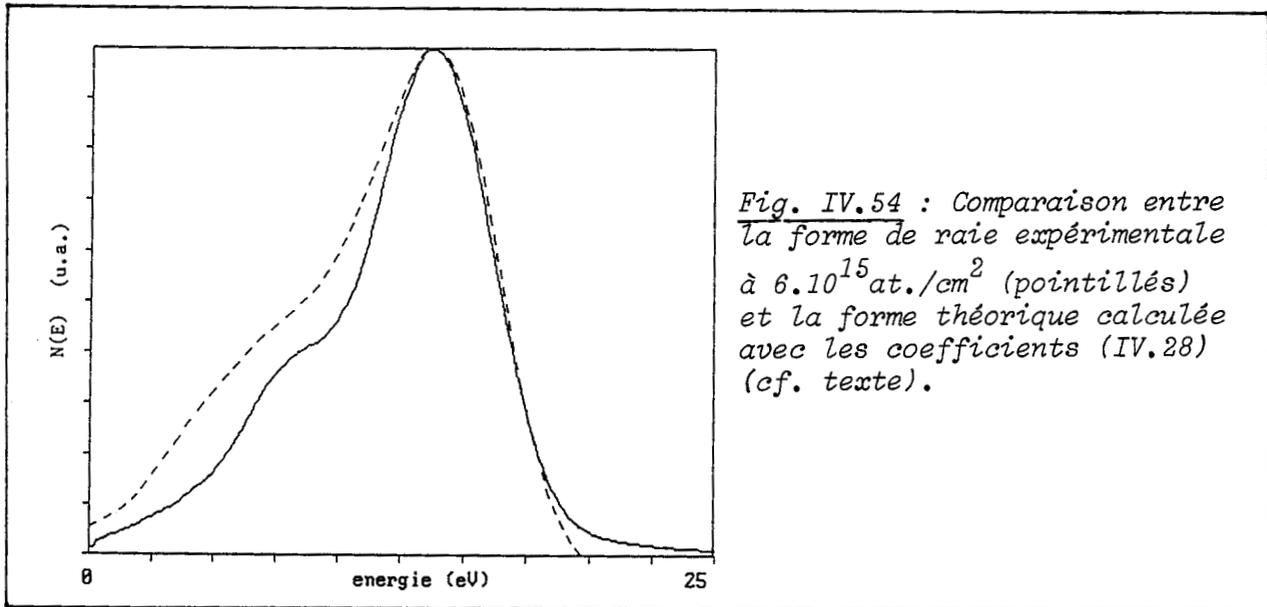
Avec les proportions du mélange utilisé lors de dépôts à 25°C ($\alpha = 0,6$, $\beta = 0,4$), l'équation (IV.27) permet de déterminer les coefficients de la combinaison linéaire (IV.26) qui valent pour des raies d'amplitude normalisée :

$$\begin{aligned} a_{\text{Si}} &= 0,35 \\ a_{\text{TiSi}} &= 0,45 \\ a_{\text{Ti}_5\text{Si}_3} &= 0,2 \end{aligned} \quad (\text{IV.28})$$

Or, lors des recuits à 250-300°C, les valeurs obtenues étaient (Cf. §IV.3) :

$$\begin{aligned} a_{\text{Si}} &= 0,36 \\ a_{\text{TiSi}} &= 0,3 \\ a_{\text{Ti}_5\text{Si}_3} &= 0,34 \end{aligned} \quad (\text{IV.29})$$

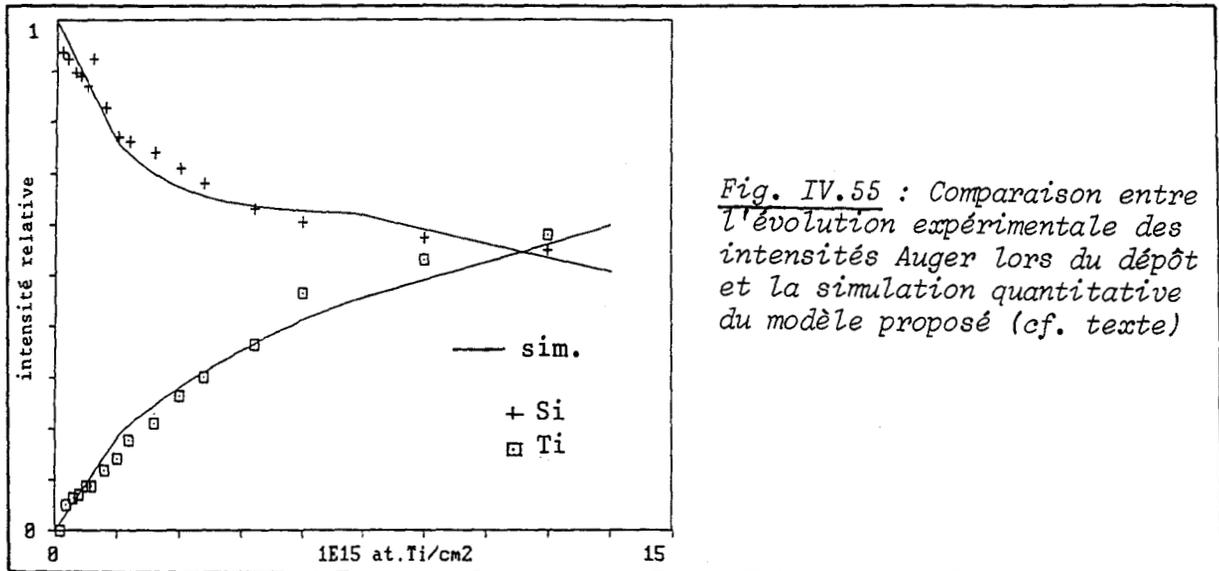
La comparaison des deux séries de coefficients (IV.28) et (IV.29) montre que la contribution de TiSi est surestimée par rapport à celle de Ti_5Si_3 dans (IV.29) comme le montre la simulation de la figure IV.54.



Pour améliorer l'accord, on peut modifier légèrement les proportions du mélange et choisir 50% TiSi et 50% Ti_5Si_3 en gardant le même modèle. Ceci ne modifie pas de façon drastique les intensités comme le prouve la simulation quantitative de la figure IV.55. Par contre, en reprenant les équations (IV.26) et (IV.27) avec ces nouvelles proportions, les coefficients de la combinaison linéaire sont :

$$\begin{aligned} a_{\text{Si}} &= 0,35 \\ a_{\text{TiSi}} &= 0,35 \\ a_{\text{Ti}_5\text{Si}_3} &= 0,3 \end{aligned} \quad (\text{IV.30})$$

Ces nouveaux coefficients sont alors en bon accord avec ceux de (IV.29).



IV.4.2. - DEPOT DE TITANE SUR UN SUBSTRAT CHAUFFE A 300°C

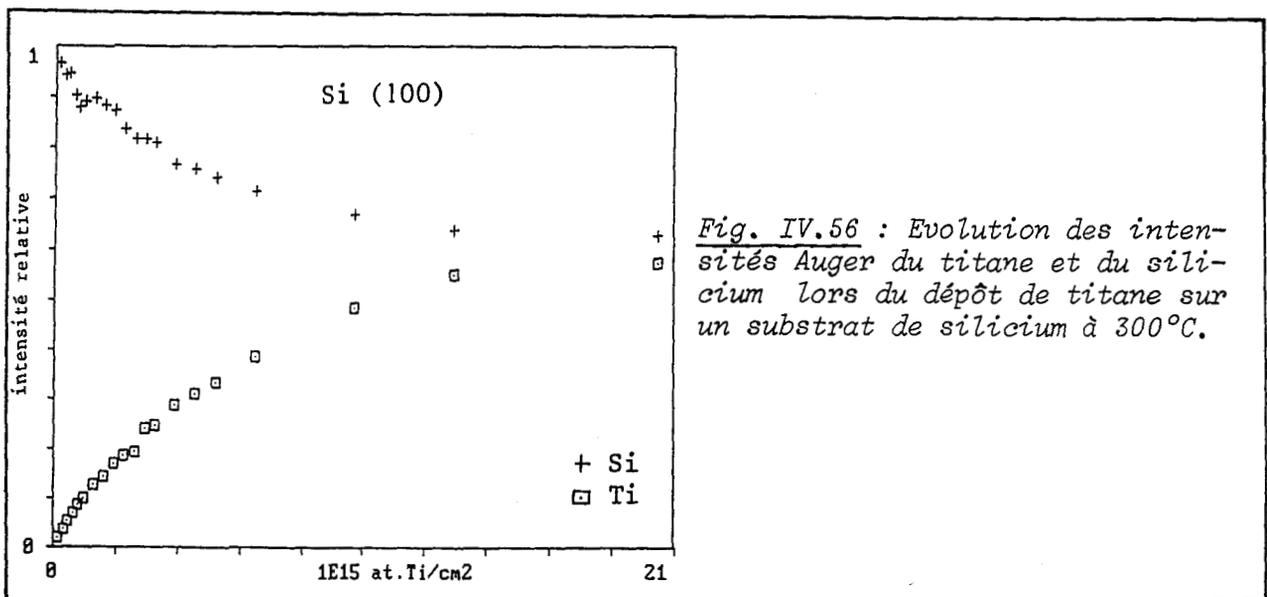
* a - Résultats expérimentaux

a.1. - Spectroscopie Auger

L'évolution des intensités Auger du titane et du silicium est représentée sur la figure IV.56. Deux régions caractéristiques apparaissent :

- 1 - de 6 à $13,5 \cdot 10^{15}$ at/cm² déposés : évolution quasi-linéaire des signaux
- 2 - de $13,5$ à $20 \cdot 10^{15}$ at/cm² : aucune variation.

Dans la zone s'étendant de 0 à $6 \cdot 10^{15}$ at/cm², on note que les intensités varient plus lentement que lors du dépôt à 200°C (Cf. §IV.4.1).



DEPOT DE TITANE SUR SILICIUM (100) A 300°C

FORMES DE LA RAIE $Si L_{23}VV$

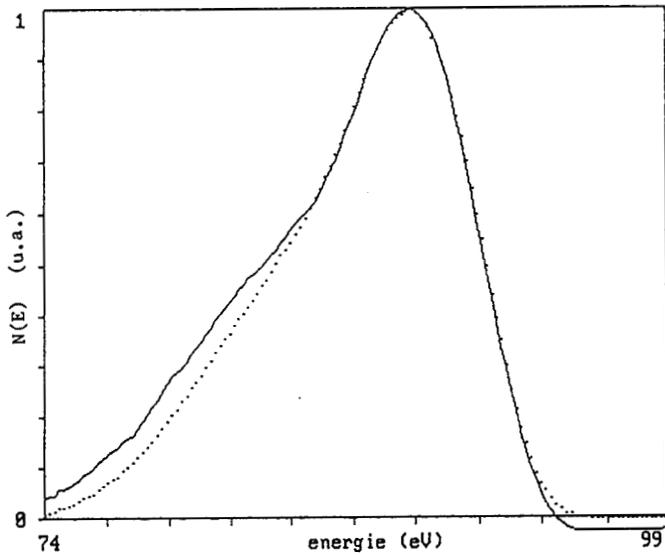


Fig. IV.57a : Forme de la raie $Si L_{23}VV$ après $6.10^{15} \text{at.Ti/cm}^2$ déposés (en pointillés, dans Si pur).

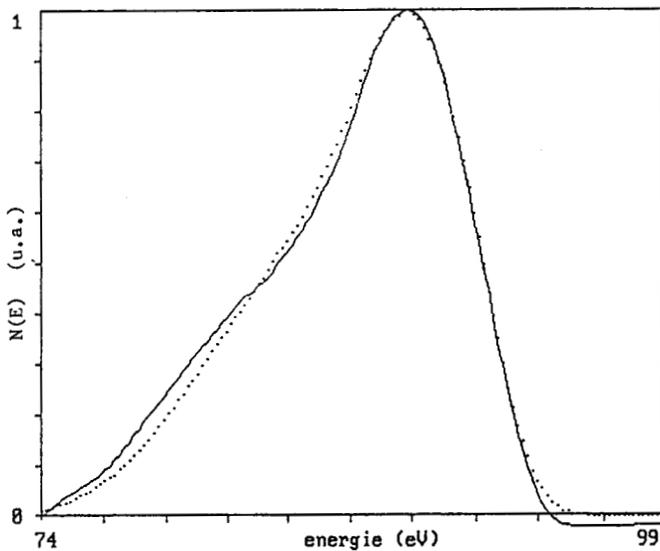


Fig. IV.57b : Forme de la raie $Si L_{23}VV$ après $12.10^{15} \text{at.Ti/cm}^2$ déposés (en pointillés, dans Si pur).

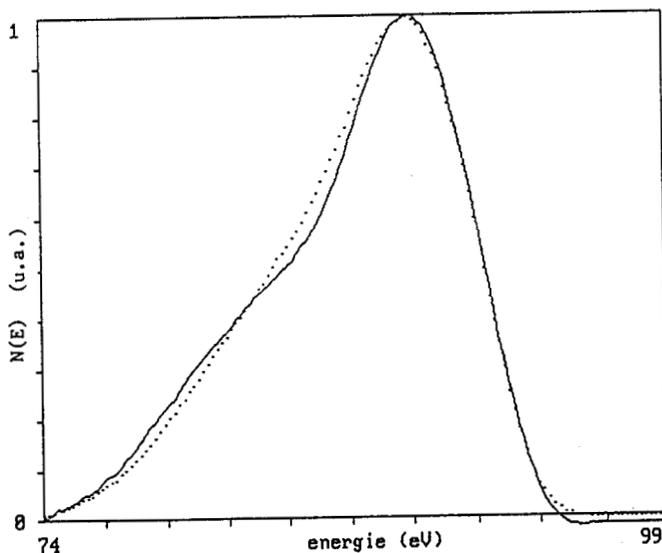


Fig. IV.57c : Forme de la raie $Si L_{23}VV$ après $18.10^{15} \text{at.Ti/cm}^2$ déposés (en pointillés, dans Si pur).

Les figures IV.57a,b et c montrent les formes de la raie Si $L_{23}VV$ relevées après 6, 12 et $18 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$ déposés. Ces formes ne s'identifient à aucune des formes théoriques calculées pour les trois siliciures (Cf. §IV.2). Néanmoins, les deux dernières présentent un épaulement à environ 6eV du pic principal caractéristique de la présence de TiSi. De plus, elles se rapprochent assez fortement de la forme de la raie obtenue lors des recuits à 250-300°C interprétée à l'aide d'un mélange TiSi-Ti₅Si₃-Si. Par contre, sur la première, on distingue le même type d'élargissement que dans TiSi₂ (Cf. §IV.2 et IV.3).

Le rapport des intensités des raies du titane (fig. IV.58) reste proche de 0,8 durant tout le dépôt, indiquant que le titane se trouve dans des composés.

a.2. - Spectres E.L.S.

Les spectres E.L.S. des figures IV.59a et b montrent l'évolution des énergies de plasmons vers 19 et 13eV, les deux valeurs caractéristiques de TiSi et/ou Ti₅Si₃. On note de plus sur les spectres à $6 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$ l'apparition d'un épaulement vers 19,5-20eV pour le plasmon de volume et vers 14eV pour le plasmon de surface. Ces valeurs sont celles attendues pour TiSi₂ (Cf. § IV.2).

* b - *Interprétation*

Les spectres E.L.S. et la forme de raie à $6 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$ laissent supposer la formation d'une fine épaisseur de TiSi₂ au début du dépôt. Ceci est vérifié par la simulation quantitative de la figure IV.60 qui montre que cette couche s'étend environ jusque $1,2 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$ déposés.

Au-delà, la zone linéaire d'évolution des intensités Auger du silicium et du titane s'étendant de 6 à $13,5 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$ (Cf. Fig. IV.56) correspond à une croissance latérale d'ilôts et met en évidence le caractère tri-dimensionnel de la croissance. Celle-ci aboutit à un état

DEPOT DE TITANE SUR
SILICIUM (100) A 300°C

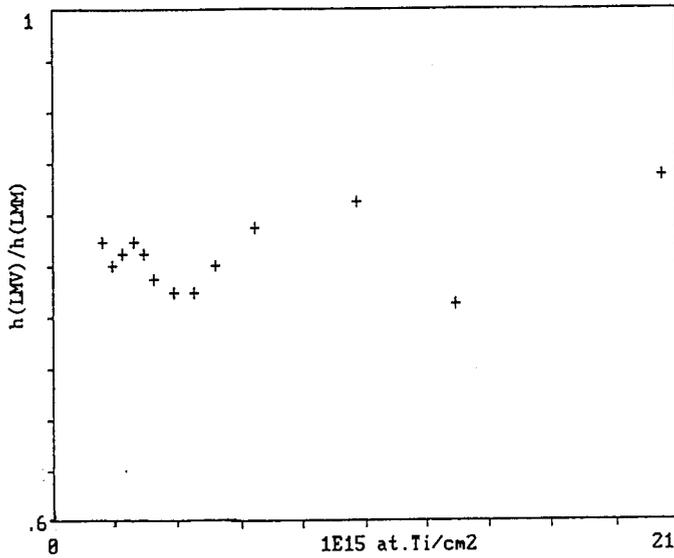


Fig. IV.58 : Evolution du rapport $\frac{h(LMV)}{h(LMM)}$ durant le dépôt.

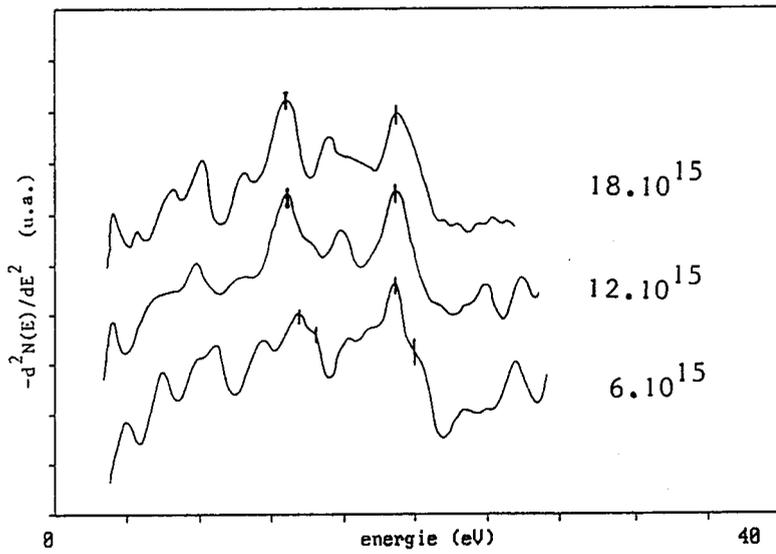


Fig. IV.59a : Spectres E.L.S. à $E_p = 100$ eV durant le dépôt.

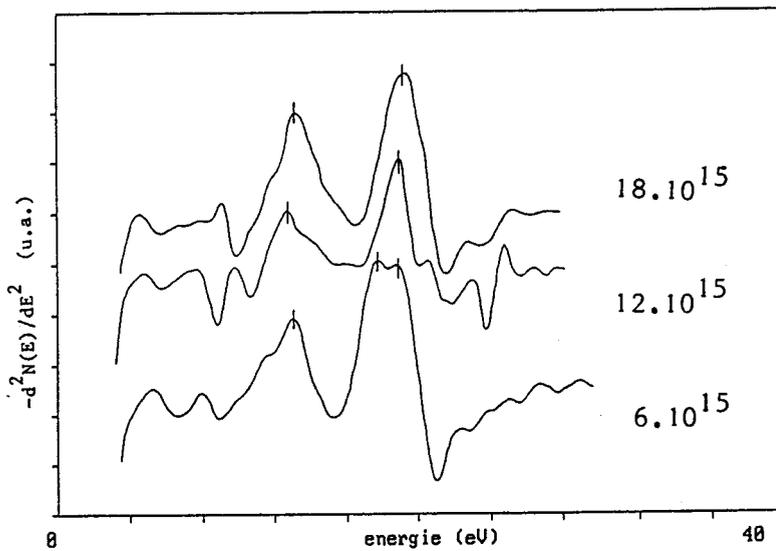
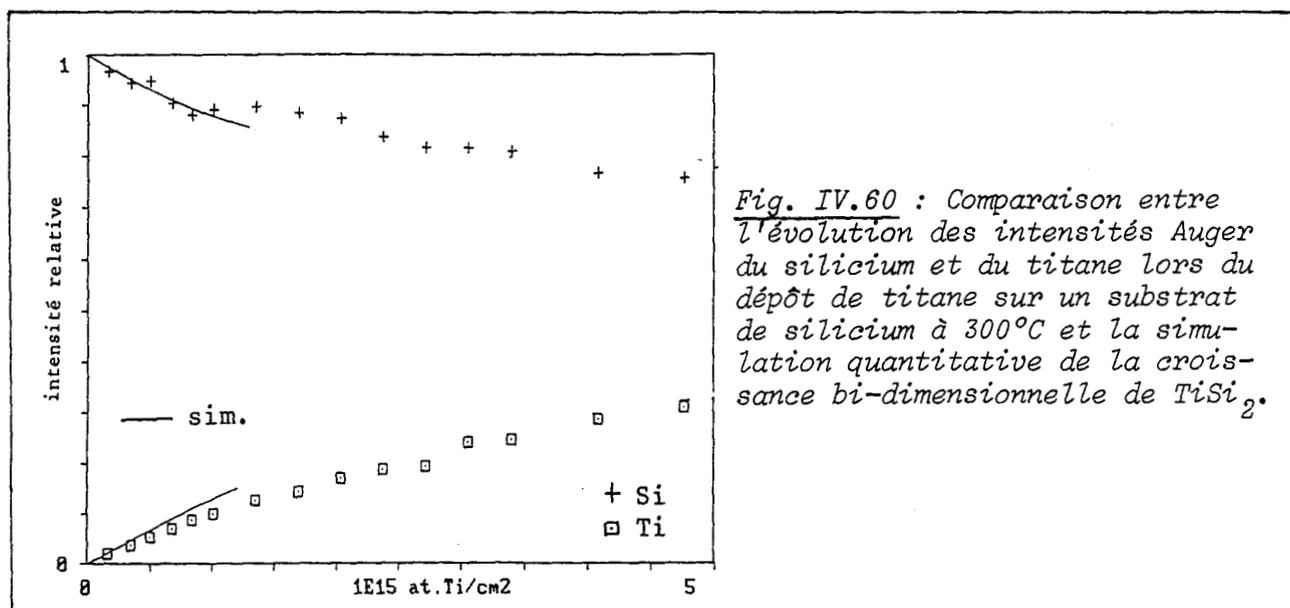


Fig. IV.59b : Spectres E.L.S. à $E_p = 400$ eV durant le dépôt.

final (au-delà de $13,5 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$) où les intensités du silicium et du titane sont proches des valeurs attendues théoriquement pour TiSi (Cf. Chap. III). Cependant, la forme de raie à $18 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$ n'est pas celle de TiSi (Cf. §IV.2).



Dès lors, pour expliquer cet état final, on peut faire deux hypothèses :

- 1 - formation d'un film continu composé des trois siliciures (Ti_5Si_3 , TiSi, TiSi_2) de manière à respecter la composition
- 2 - existence d'îlots d'un mélange TiSi-Ti₅Si₃ occupant une fraction du substrat initial recouvert de la fine couche de TiSi₂.

Examinons la première hypothèse. Sur la forme de raie à $18 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$ déposés, l'épaule à 6 eV du pic principal est peu prononcé : ceci indique que le mélange des trois siliciures contiendrait assez peu de TiSi ($\approx 30\%$). Les proportions de Ti_5Si_3 et TiSi_2 correspondantes seraient donc du même ordre compte tenu de la composition finale. Cependant, ceci est en contradiction avec les spectres E.L.S. qui ne révèlent guère de pics à 19,5-20 eV et 14 eV caractéristiques des plasmons de volume et de surface de TiSi₂.

D'autre part, étant donné la quantité déposée ($\approx 20 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$) et le nombre moyen d'atomes de titane dans une couche de mélange ($0,8-0,9 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$), l'épaisseur du film serait environ de 60-70 Å permettant l'utilisation de la raie Si KLL (1600 eV) sans contribution

notable du substrat. En particulier, le déplacement mesuré devrait correspondre au mélange des trois siliciures. Or, sur la figure IV.61, on note au déplacement de 1 eV seulement alors que pour les films composés de siliciures, ce déplacement est de 2 eV. Un déplacement de 1 eV n'a été observé que dans le cas d'un film discontinu de $TiSi_2$ (Cf. §IV.3). La valeur de 1 eV pour le déplacement de la raie Si KLL à la fin du dépôt n'est donc pas compatible avec l'hypothèse de la formation d'un film continu composé des 3 siliciures.

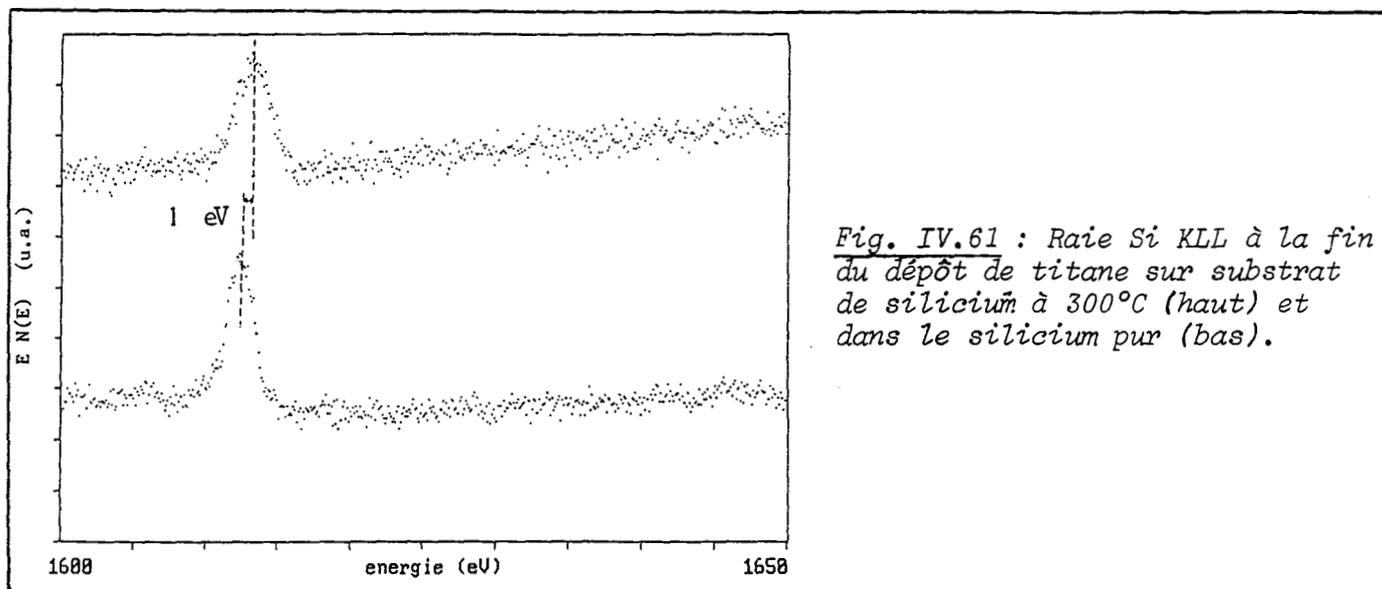


Fig. IV.61 : Raie Si KLL à la fin du dépôt de titane sur substrat de silicium à 300°C (haut) et dans le silicium pur (bas).

Nous choisissons donc la seconde hypothèse, à savoir :

- de 0 à $1,2 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$, formation d'une couche de $TiSi_2$;
- de $1,2$ à $6 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$, croissance en hauteur d'ilôts de mélange $TiSi-Ti_5Si_3$ sur une fraction θ_1 de la surface;
- de 6 à $13,5 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$, croissance latérale des ilôts de θ_1 à θ_2 ($\theta_2 > \theta_1$).

Nous allons maintenant préciser les valeurs de θ_1 , θ_2 et la composition du mélange. Pour cela, nous allons utiliser la raie à $18 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$ déposés. L'intensité de cette raie est la somme de :

- l'intensité après $1,2 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$, $I_{Si}(1,2 \cdot 10^{15})$ (substrat + couche de $TiSi_2$) sur une fraction $(1-\theta_2)$ de la surface
- l'intensité du silicium dans les ilôts de mélange recouvrant une partie θ_2 de la surface.

On a donc :

$$I_{Si}(18.10^{15}) = I_{Si}(1,2.10^{15})(1-\theta_2) + \theta_2[\alpha I_{Si}(TiSi) + \beta I_{Si}(Ti_5Si_3)] \quad (IV.31)$$

avec :

- $I_{Si}(TiSi)$: intensité du silicium dans $TiSi$: 0,584 (Cf. Chap. III) ;
- $I_{Si}(Ti_5Si_3)$: intensité du silicium dans Ti_5Si_3 : 0,424 (Cf. Chap. III) ;
- α, β : proportions du mélange $TiSi-Ti_5Si_3$: $\alpha + \beta = 1$.

D'autre part, la forme de la raie à $18.10^{15}at/cm^2$ est très proche de celle relevée lors des recuits à $250-300^\circ C$ et interprétée à l'aide d'une combinaison linéaire des formes de raies théoriques de Si , $TiSi$ et Ti_5Si_3 s'écrivant (Cf. §IV.3) :

$$a_{Si} Si L_{23} VV(Si) + a_{TiSi} Si L_{23} VV(TiSi) + a_{Ti_5Si_3} Si L_{23} VV(Ti_5Si_3) \quad (IV.32)$$

avec :

$$\begin{aligned} a_{Si} &= 0,36 \\ a_{TiSi} &= 0,3 \\ a_{Ti_5Si_3} &= 0,34 \end{aligned} \quad (IV.33)$$

Dans le cadre de notre modèle, on peut supposer que la forme de raie théorique correspondant au substrat recouvert de la fine épaisseur de $TiSi_2$ est très proche de celle du silicium compte tenu du peu de différences entre les formes de raie dans Si et $TiSi_2$ et de la faible épaisseur de $TiSi_2$. Dès lors, la forme de raie à $18.10^{15}at/cm^2$ peut s'interpréter par la combinaison linéaire (IV.32) avec la série de coefficients IV.33. La valeur de ces coefficients reportée dans (IV.31) conduit à :

$$\begin{aligned} \theta_2 &\neq 0,8 \\ \alpha &= 0,4 \\ \beta &= 0,6 \end{aligned} \quad (IV.34)$$

L'intensité du titane à $18.10^{15}at/cm^2$ calculée avec les valeurs de (IV.34) est de 0,56, très proche de la valeur expérimentale et confirmant ainsi le modèle.

Il nous reste à estimer θ_1 . Si l'on considère que la quantité déposée correspondant à la croissance latérale des îlots de θ_1 à θ_2 est de $7,5 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$ (de 6 à $13,5 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$) et que celle servant à la croissance des îlots en hauteur est de $4,8 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$ (de 1,2 à $6 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$), la valeur de θ_2 conduit à :

$$\theta_1 \approx 0,3 \quad (\text{IV.35})$$

La figure IV.62 présente la simulation quantitative du modèle et la comparaison avec les évolutions expérimentales révèle un bon accord.

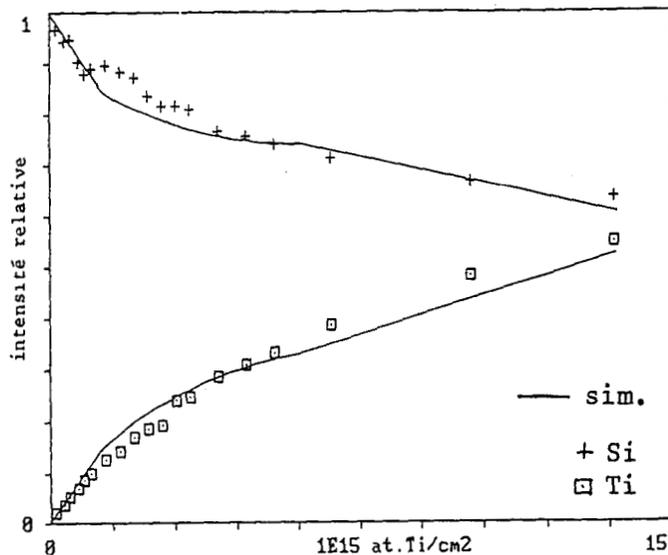


Fig. IV.62 : Comparaison entre l'évolution expérimentale des intensités Auger lors du dépôt et la simulation quantitative du modèle proposé (cf. texte).

Ce modèle permet d'expliquer la différence entre la forme de raie à $6 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$ et les formes à 12 et $18 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$ par la différence des taux de couverture. A $6 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$, ce taux vaut 0,3 et la forme de la raie reflète de façon significative le silicium du substrat et dans la couche de TiSi_2 . Par contre, à 12 et $18 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$, θ vaut 0,8 et la forme de la raie ressemblera davantage à celle relevée dans le mélange $\text{TiSi-Ti}_5\text{Si}_3$. Cette différence des taux de couverture rend compte également des différences notées sur les spectres E.L.S.

IV.4.3. - DEPOT DE TITANE SUR UN SUBSTRAT CHAUFFE A 400°C

* a - Résultats expérimentaux

a.1. - Spectroscopie Auger

L'évolution des intensités Auger du silicium et du titane est très lente comme le montre la figure IV.63.

DEPOT DE TITANE SUR SILICIUM (100) A 400°C

FORMES DE LA RAIE $Si L_{23}VV$

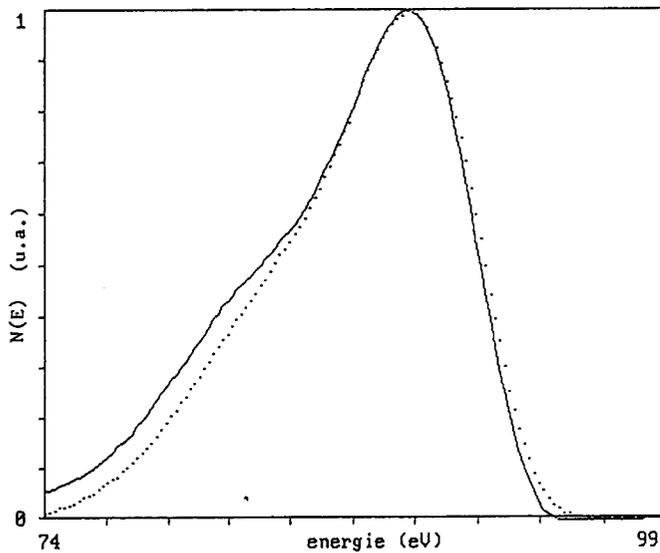


Fig. IV.64a : Forme de la raie $Si L_{23}VV$ après $7.10^{15} \text{at.Ti/cm}^2$ déposés (en pointillés, dans Si pur).

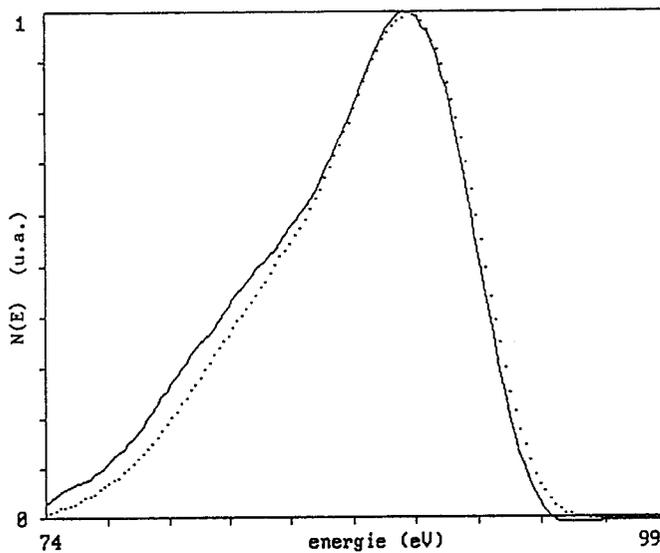


Fig. IV.64b : Forme de la raie $Si L_{23}VV$ après $14.10^{15} \text{at.Ti/cm}^2$ déposés (en pointillés, dans Si pur).

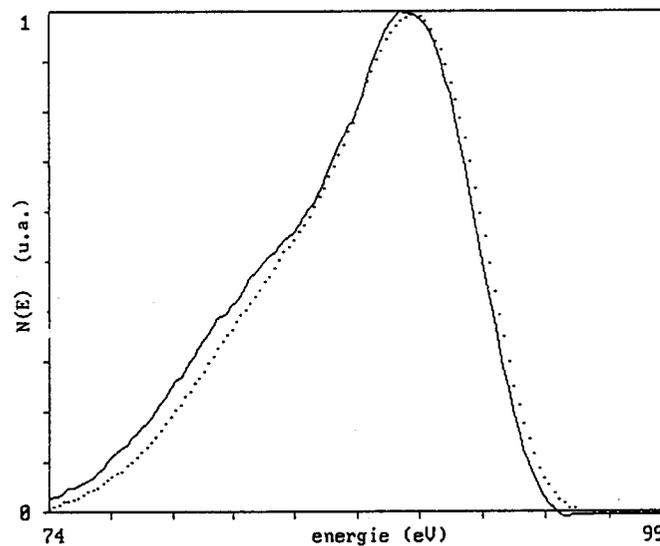
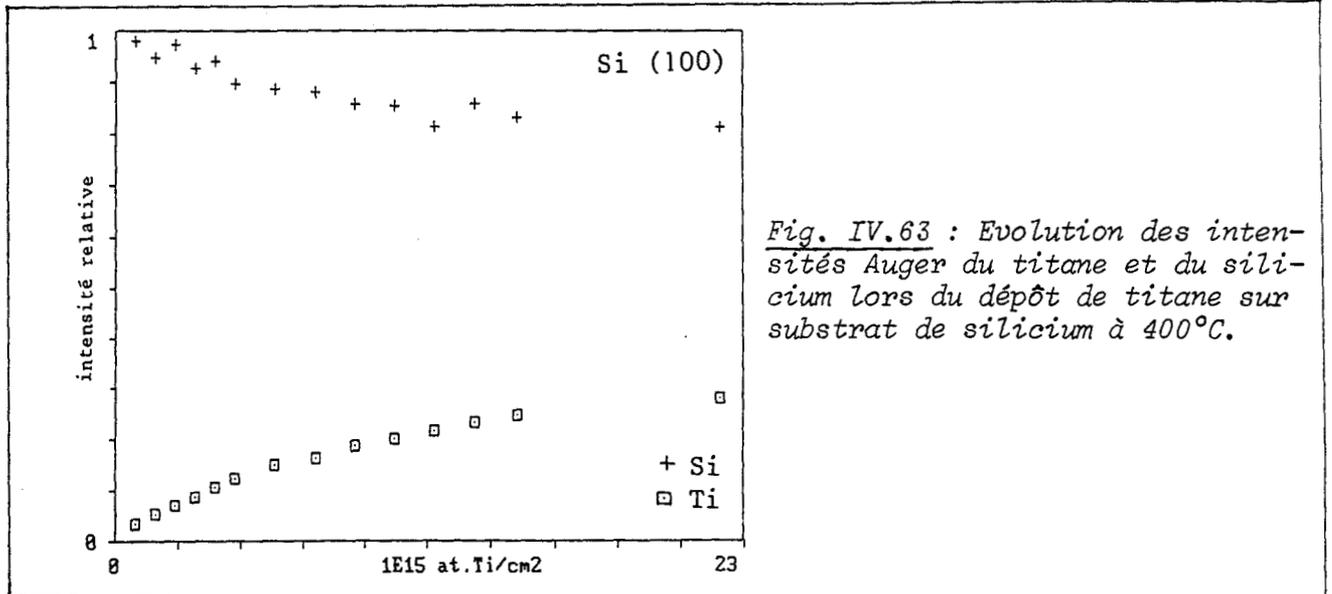


Fig. IV.64c : Forme de la raie $Si L_{23}VV$ après $21.10^{15} \text{at.Ti/cm}^2$ déposés (en pointillés, dans Si pur).



Les formes de la raie Si $L_{23}VV$ après 7,14 et $21 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$ déposés présentées sur les figures IV.64a, b et c sont caractéristiques de $TiSi_2$ (Cf. § IV.2 et IV.3).

Le rapport des intensités des raies Ti LMV (415eV) et Ti LMM (385eV), voisin de 0,8 (fig. IV.65), indique la présence de titane sous forme de composés.

a.2. - Spectres E.L.S.

Les spectres des figures IV.66a et b mettent en évidence le dédoublement des pics de plasmons. Les pics correspondant aux plasmons de volume sont constitués d'un pic à 17,3eV et d'un pic à environ 19,5eV tandis que les pics liés aux plasmons de surface contiennent une composante à 11eV et une seconde à 13,5-14eV. Ces valeurs sont caractéristiques des spectres de pertes du $TiSi_2$ et du silicium.

a.3. - Cristallographie - Morphologie

Aucun diagramme de diffraction d'électrons lents n'a été observé durant la croissance : le film obtenu est donc polycristallin à petits grains ($\leq 500 \text{Å}$). Sur le même échantillon, après amincissement de la face arrière, des études par microdiffraction électronique (200 keV) ont été faites [38]. Un diagramme a été observé (fig. IV.67) montrant que les grains sont monocristallins et que leur croissance est épitaxiale sur le substrat de silicium. Une photographie en microscopie électronique par transmission réalisée en champ sombre avec les électrons de la tâche (400) utilisant la technique des moirés révèle clairement la présence d'ilôts de 200 à 300 Å (fig. IV.68).

DEPOT DE TITANE SUR
SILICIUM (100) A 400°C

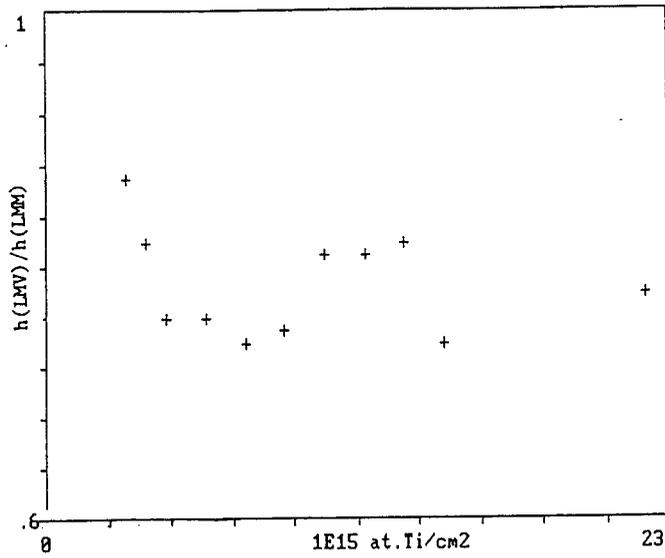


Fig. IV.65 : Evolution du rapport $\frac{h(LMV)}{h(LMM)}$ durant le dépôt.

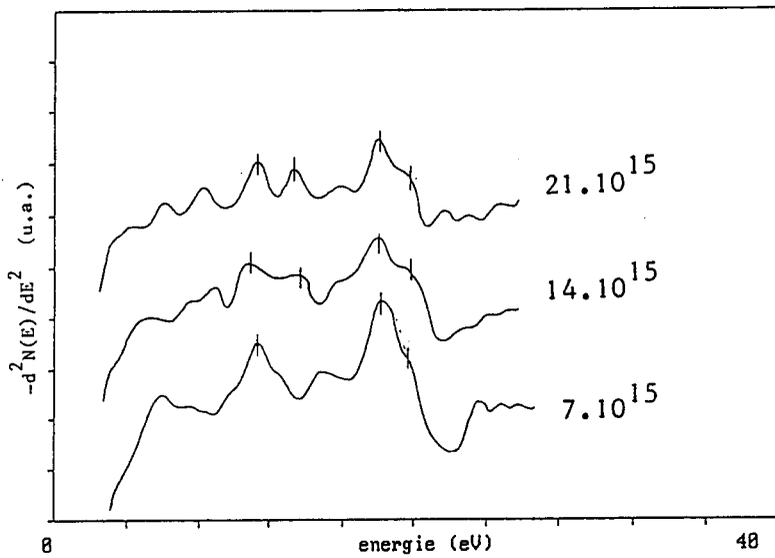


Fig. IV.66a : Spectres E.L.S. à $E_p = 100$ eV durant le dépôt.

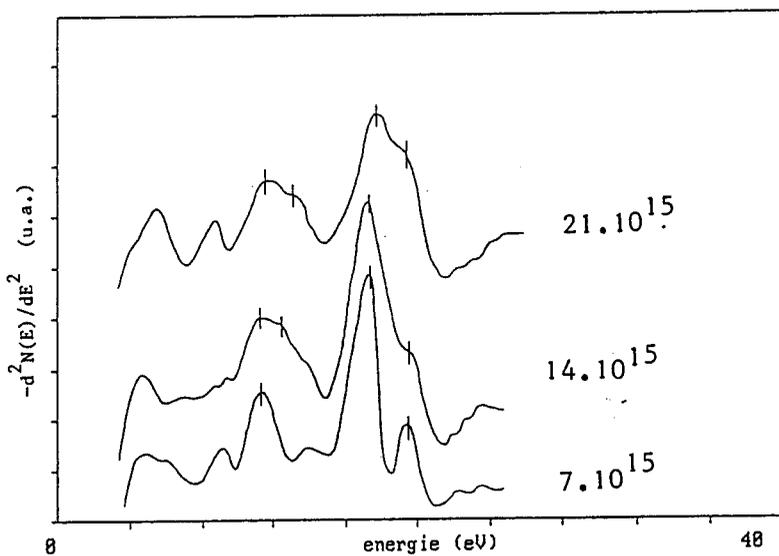


Fig. IV.66b : Spectres E.L.S. à $E_p = 400$ eV durant le dépôt.

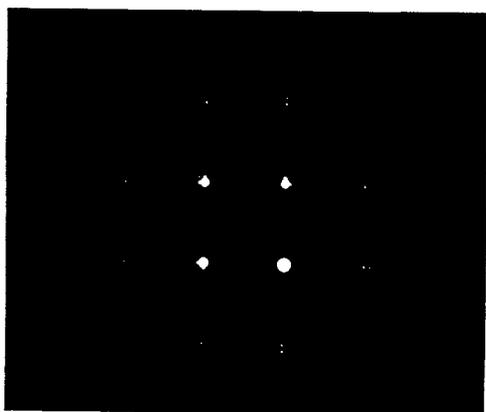


Fig. IV.67 : Diagramme de microdiffraction relevé à la fin du dépôt de titane sur substrat de silicium chauffé à 400°C.

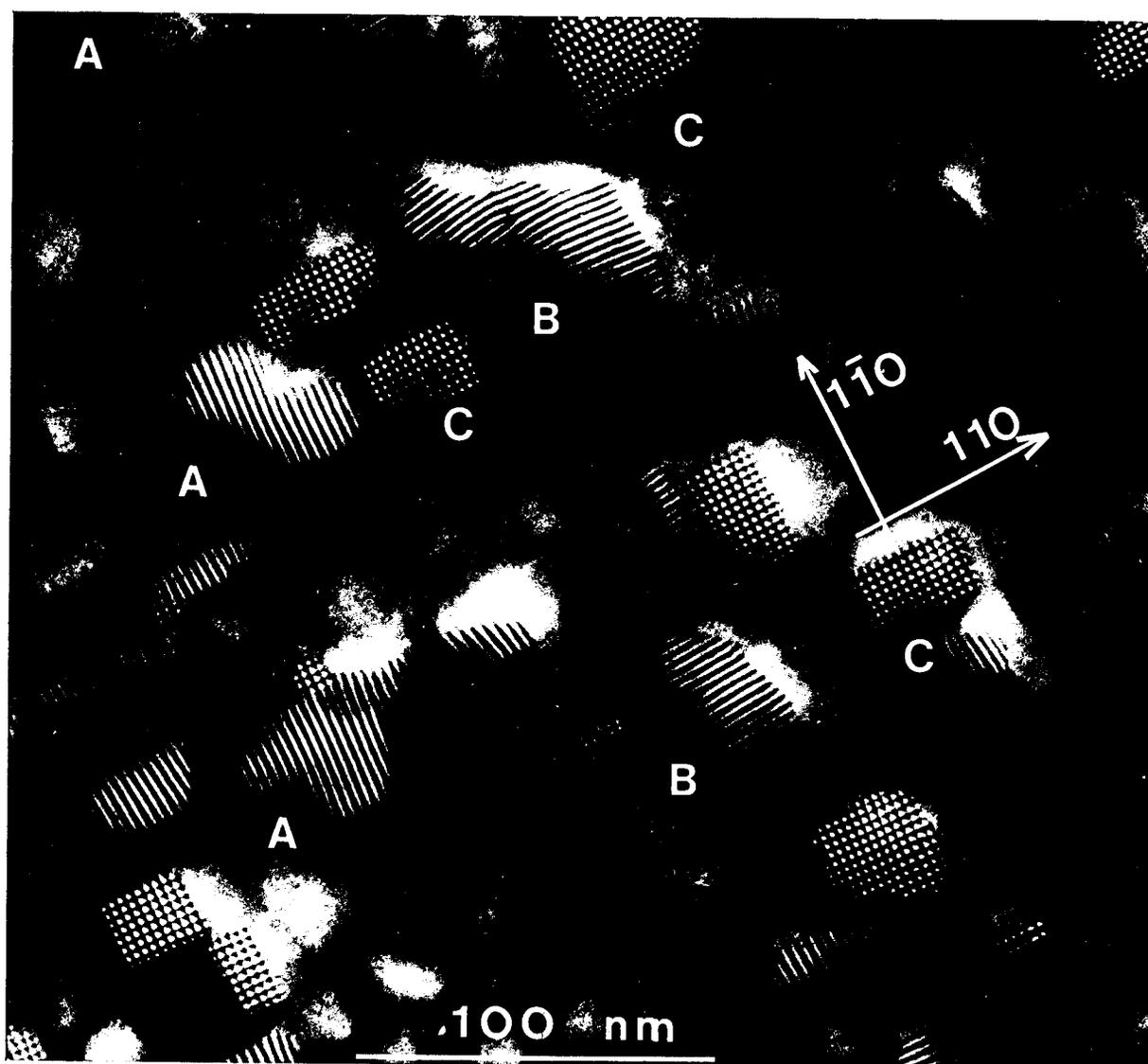
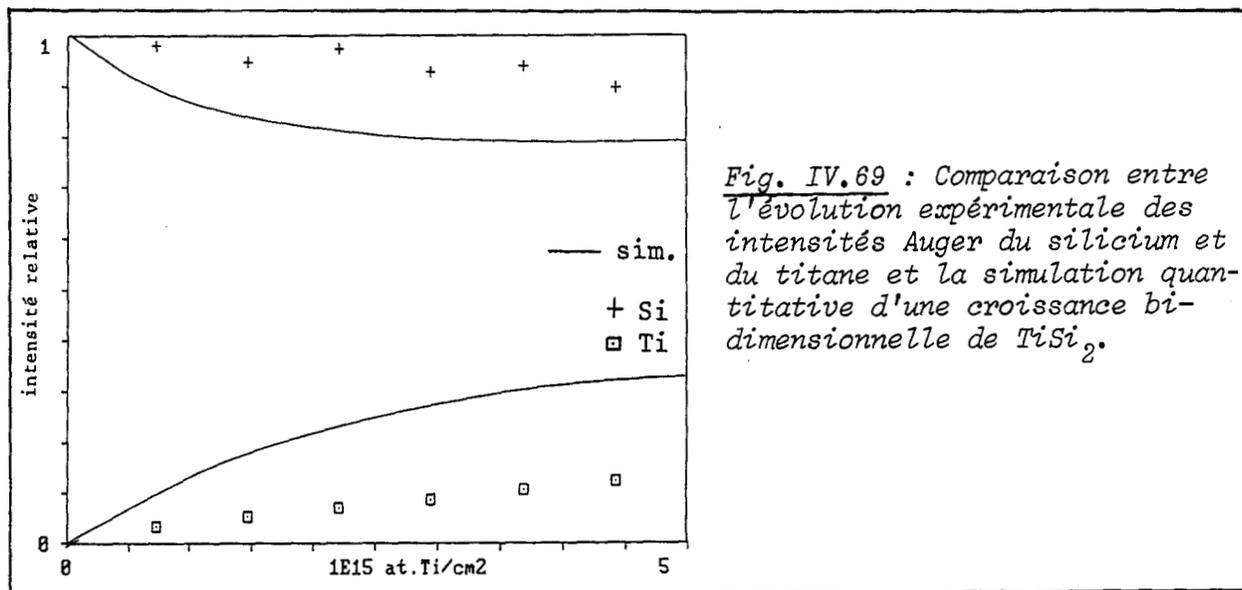


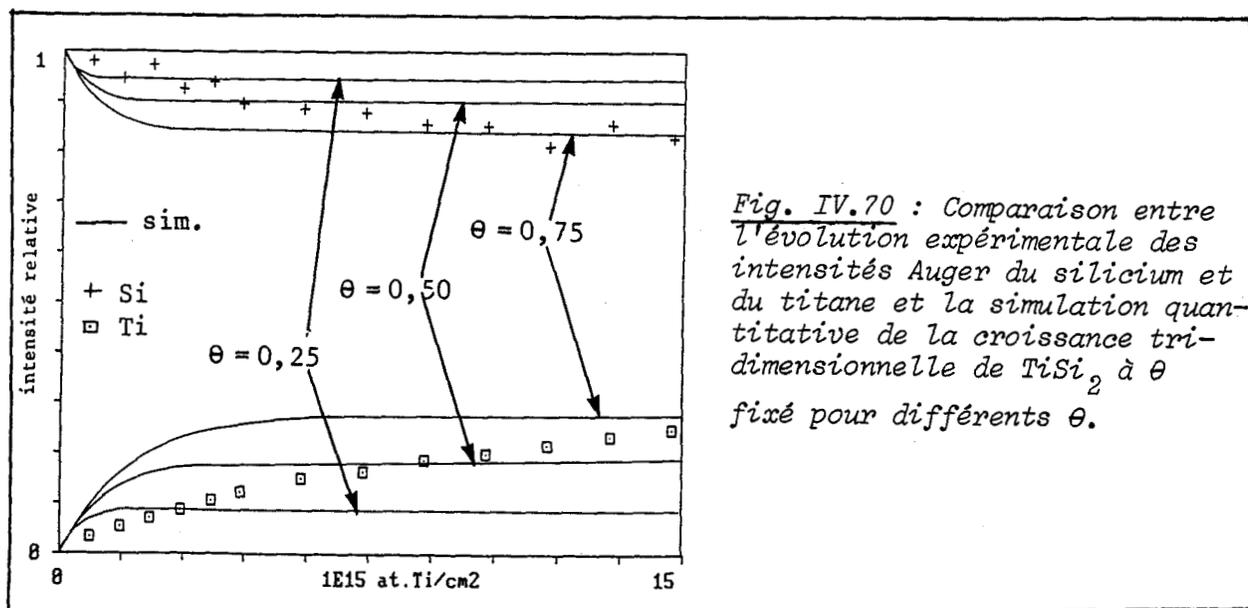
Fig. IV.68 : Photo de microscopie électronique à transmission utilisant la technique des moirés prise à la fin du dépôt de titane sur substrat de silicium chauffé à 400°C.

* b - Interprétation

Les résultats ci-dessus démontrent clairement l'existence d'ilôts de TiSi_2 sur le substrat initial sans formation d'une couche quasi-continue de TiSi_2 au début de la croissance. En effet, la simulation quantitative de cette hypothèse (fig. IV.69) prouve que les ilôts se forment dès le début du dépôt.



Sur la figure IV.70 sont comparées les simulations théoriques correspondant à la croissance d'ilôts de TiSi_2 sur une fraction θ constante de la surface pour différentes valeurs de θ . Les ilôts occupent environ 25% de la surface jusque $4 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$ déposés avant de croître latéralement pour recouvrir la moitié de la surface à $7,5 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$ puis entre 65 et 75% de celle-ci à la fin du dépôt. Cette valeur finale est corroborée par la photo IV.68.



Enfin, la photo IV.68 permet de mettre en évidence la concordance entre les directions cristallines du silicium (cas d'un substrat (100)) et celles du TiSi_2 dans sa structure C49. Les moirés observés sont de deux sortes :

- les premiers ne présentent qu'un seul système de franges parallèles aux plans (220). Ils sont repérés par A et B. Ils mettent en évidence le parallélisme des plans (220) du silicium avec les plans (200) ou (002) du TiSi_2 que l'on ne peut différencier l'un de l'autre car leur écart paramétrique est égal à $1,6 \cdot 10^{-3}$. Les observations n'ont pas encore permis de préciser plus les relations d'orientations qui sont associées à ces moirés.

- les seconds, repérés par C, sont constitués de deux systèmes de franges perpendiculaires portés par les plans (110) du silicium. Le double système de franges croisés s'expliquent par deux phénomènes de moiré qui interviennent simultanément sur les deux familles de plans perpendiculaires. Ces moirés sont obtenus grâce à un phénomène de double diffraction qui n'apparaît qu'avec les conditions particulières d'observation qui ont été utilisées ici à savoir que les réflexions (220), (220) et (400) du silicium en position de BRAGG.

Les grains de siliciure pour lesquels de tels moirés sont observés ont une relation d'épitaxie particulière avec le substrat (001) de silicium : l'axe $\langle 010 \rangle$ de TiSi_2 est parallèle à l'axe $\langle 001 \rangle$ du silicium.

IV.4.4. - PARAMETRES ESSENTIELS - INFLUENCE DE LA VITESSE DE DEPOT SUR LA FORMATION DE L'INTERFACE

Tous les résultats présentés ci-dessus ont été obtenus pour une vitesse d'évaporation de $1 \pm 0,1 \text{ \AA/mn}$. Nous avons réalisé le même type d'expérience avec une vitesse plus élevée proche de 2 \AA/mn . Pour les températures de 200 et 300°C, les différences concernent surtout les valeurs des bornes de zone alors qu'à 400°C, elles sont plus importantes.

A 200°C, il y a toujours formation d'une zone de mélange croissant

de façon bi puis tri-dimensionnelle. Cependant, elle ne s'étend que jusque 7.10^{15} at/cm² déposés au lieu de 13.10^{15} après quoi subsiste la croissance tri-dimensionnelle du titane pur.

Il en va de même à 300°C où la coalescence des îlots du mélange TiSi-Ti₅Si₃ est totale plus rapidement qu'à 1Å/mn conduisant à une zone de mélange moins étendue.

Par contre à 400°C, le comportement diffère totalement et la situation est analogue à celle obtenue à 300°C avec une vitesse de 1Å/mn. Il semble donc que pour des vitesses de quelques Å/mn, la température minimale nécessaire à la formation de TiSi₂ se situe aux alentours de 400°C.

Cependant, la formation de tel ou tel composé résulte surtout des valeurs relatives de la vitesse de dépôt et des coefficients de diffusion à l'interface. Le fait de retrouver la même évolution à 300°C, 1Å/mn et 400°C, 2Å/mn en est une illustration. Si localement la diffusion assure une concentration proche de l'un des siliciures, celui-ci se forme "spontanément" : ceci est en accord avec les enthalpies de formation négatives pour les trois siliciures de titane.

Plus généralement, la formation de l'interface semble pouvoir se décrire à l'aide de trois paramètres principaux :

- la vitesse de dépôt : v_D
- le coefficient de diffusion des atomes de titane à la surface : D_S
- le coefficient d'interdiffusion titane-silicium : D_{int} .

A vitesse de dépôt constante, lorsque l'on augmente la température du substrat, les composés formés s'enrichissent en silicium et leur épaisseur augmente : ceci résulte de l'augmentation de D_{int} . Mais on note également l'importance grandissante du caractère tri-dimensionnel de la croissance, correspondant à une augmentation de D_S . Ceci est illustré par la croissance purement 3D de TiSi₂ à 400°C, 1Å/mn. Les atomes de titane déposés ont alors la mobilité nécessaire pour rejoindre les sites privilégiés de formation du siliciure. Nous n'avons aucune caractérisation précise de ces sites mais pouvons supposer qu'ils proviennent des imperfections de la surface initiale. En effet, même si celle-ci présente

un bon diagramme de diffraction d'électrons lents, elle n'est pas atomiquement plane mais comporte certainement des marches et des "kinks" qui sont autant de sites privilégiés pour le début de la croissance.

Si ensuite on augmente v_D , il faut alors augmenter D_S et D_{int} et donc la température du substrat pour retrouver la même évolution de l'interface.

IV.4.5. - CONCLUSION

La résistivité de l'interface lors du dépôt de titane sur des substrats de silicium Si(100) ou (111) chauffés est d'une manière générale complexe.

A 200°C, il y a formation d'un mélange de grains de TiSi et de Ti_5Si_3 sur une épaisseur de l'ordre de 30-40Å et dont la croissance est bi puis tri-dimensionnelle. Au-delà, un film de titane pur croît de façon tri-dimensionnelle. A 300°C se forme une couche interfaciale de type "TiSi₂" sur une épaisseur d'environ 5Å avant la croissance tri-dimensionnelle d'un mélange de grains de TiSi et de Ti_5Si_3 sur une épaisseur d'au moins 60-70Å. A 400°C, nous observons la formation purement tri-dimensionnelle de TiSi₂ dans sa phase métastable C49 dont les îlots sont en épitaxie sur le substrat initial. Ceci a été prouvé par les différentes techniques utilisées : simulation quantitative des intensités Auger, analyse de la forme de la raie Si L₂₃VV, spectres E.L.S. lors de la croissance et microscopie électronique en transmission à la fin du dépôt. Soulignons l'excellent accord enregistré entre les interprétations dérivées des spectroscopies et les observations de microscopie électronique qui prouve la qualité et la richesse des informations fournies par les spectroscopies Auger et E.L.S.

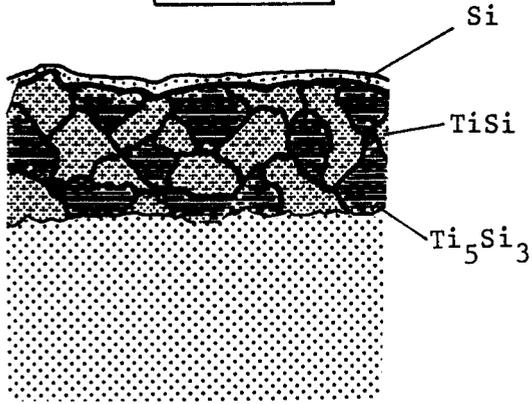
Ces résultats mettent en évidence l'enrichissement en silicium des composés formés et l'augmentation du caractère tri-dimensionnel de la croissance quand augmente la température du substrat. Ceci fait donc ressortir l'importance des paramètres décrivant l'interdiffusion titane-silicium à l'interface et la diffusion en surface des atomes de titane lors du dépôt.

Nous avons pu obtenir la formation de TiSi₂ à une température de

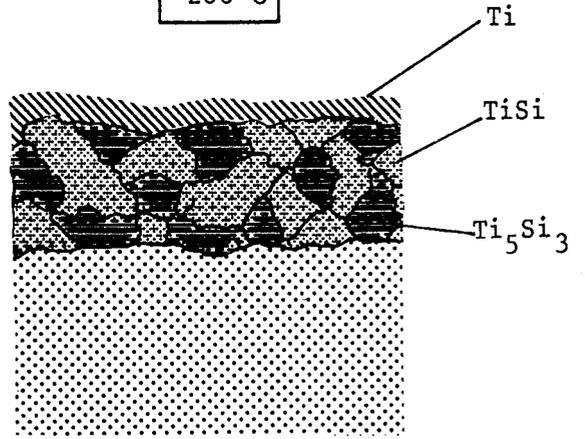
Recuits de dépôts effectués à température ambiante

Dépôts sur substrat chauffé

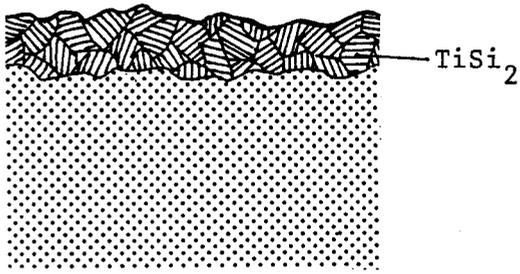
250-300°C



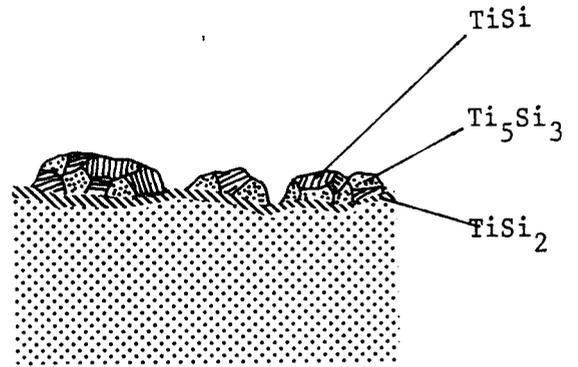
200°C



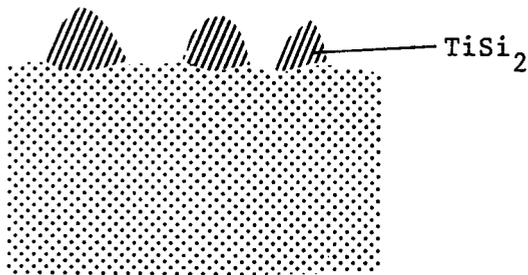
400°C



300°C



600°C



400°C

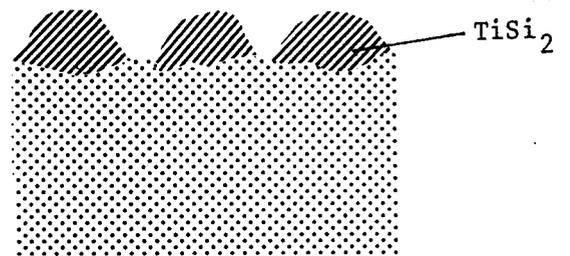


Fig. IV.71 : Représentation schématique de l'évolution de l'interface lors des différents traitements.

400°C, plus basse que celle de TANELIAN [36]. Néanmoins, la phase formée ($\text{TiSi}_2\text{C49}$) n'est pas celle de faible résistivité ($\text{TiSi}_2\text{C54}$). De plus, la croissance tri-dimensionnelle du siliciure laisse supposer que pour des films plus épais, l'interface siliciure-silicium sera rugueuse et le film de TiSi_2 polycristallin.

IV.5. - COMPARAISON ENTRE LES DEUX METHODES DE FORMATION DES SILICIURES

Dans les paragraphes IV.3 et IV.4, nous avons détaillé la formation des siliciures de titane et de l'interface siliciure-silicium par deux méthodes :

- 1 - dépôt de titane à 25°C + recuit
- 2 - dépôt de titane sur un substrat chauffé.

La figure IV.71 schématise les résultats obtenus en fonction de la température. Dans les deux cas, le système se comporte de manière complexe. Dans la gamme de température 200-300°C, les films obtenus sont toujours polycristallins à petits grains (500-1000Å) et résultent du mélange de plusieurs phases, essentiellement TiSi et Ti_5Si_3 .

Au-delà de 400°C, une phase unique prédomine : TiSi_2 . Lorsqu'il est formé par dépôt à 25°C puis recuit à 400°C, le film obtenu est polycristallin à petits grains. Sa tenue en température n'est pas bonne car dès 500°C, le film devient discontinu avec formation d'ilôts. Le chauffage à des températures supérieures à 500°C a pour but initial de favoriser la cristallisation i.e. la croissance latérale des grains : il semble pourtant que celle-ci engendre des contraintes trop importantes pour que le film demeure continu.

Lors du dépôt de titane sur un substrat à 400°C, TiSi_2 (C49) se forme de manière purement tri-dimensionnelle avec des ilôts de petite taille ($\approx 300\text{Å}$) en épitaxie locale. Dans le cas de dépôts de films plus épais, ceci laisse présager une interface au moins aussi rugueuse sinon plus que lors de la formation du siliciure par dépôt-recuit.

La méthode de dépôt sur substrat chauffé n'apporte donc aucune amélioration quant à la morphologie du film et à la rugosité de l'interface

obtenues.

Pour obtenir un film de $TiSi_2$ avec une taille de grains plus importante, il faut sans doute recourir à d'autres méthodes de fabrication. On peut par exemple alterner le dépôt de fines épaisseurs de titane (2-3Å) et les recuits. Ceux-ci favorisent la diffusion du silicium du substrat mais également la cristallisation qui, compte tenu de l'épaisseur du dépôt, engendrerait sans doute des contraintes plus faibles ne conduisant pas à la formation d'ilôts.

Il est également possible de codéposer du titane et du silicium dans des proportions proches de celles du siliciure souhaité puis d'opérer un recuit pour assurer la cristallisation. Dans ce cas, la formation de siliciure se fait sans consommation du silicium du substrat et la qualité de l'interface siliciure-silicium peut s'en trouver améliorée.

BIBLIOGRAPHIE

1. M.A. TAUBENBLATT, C.R. HELMS
J. Appl. Phys. 59, 1992 (1986)
2. J.P. CONTOUR, J. MASSIES, F. ARNAUD D'AVITAYA
J. Vac. Sci. Technol. B5, 908 (1987)
3. Y. ISHIKAWA, N. IKEDA, M. KENMOCHI, T. ICHINOKAWA
Surf. Sci. 159, 256 (1985)
4. M.A. TAUBENBLATT, C.R. HELMS
Journ. Appl. Phys. 53, 6308 (1982)
5. J.D. MOTTRAM, A. THANAILAKIS, D.C. NORTHROP
J. Phys. D 8, 1316 (1975)
6. M. LIEHR, M. RENIER, R.A. WACHNIK, J. WERNER, G.S. SCILLA,
P.S. HO
J. Vac. Sci. Technol A5, 2131 (1987)
7. A. CASEL, E. KASPER, H. KIBBEL, E. SASSE
J. Sci. Technol. B5, 1650 (1987)
8. H. FROITZHEIM, U. KOHLER, H. LAMMERING
Phys. Rev. B30, 5771 (1984)
9. W. MONCH
Surf. Sci. 86, 672 (1979)
10. M.A. VAN HOVE, W.H. WEINBERG, C.M. CHAN
"Low Energy Electron Diffraction" Springer Verlag (1986)

11. I. ANDRIAMANANTENASOA, J.P. LACHARME, C.A. SEBENNE, F. PROIX
Semicond. Sci. Technol. 2, 145 (1987)
12. J.E. HOUSTON, G. MOORE, M.G. LAGALLY
Solid State Commun. 21, 879 (1977)
13. D.E. RAMAKER, F.L. HUTSON, N.H. TURNER, W.N. MEI
Phys. Rev. B33, 2574 (1986)
14. P.J. FEIBELMAN, E.J. Mc GUIRE
Phys. Rev. B17, 690 (1978)
15. T. KUNJUNNY, D.K. FERRY
Phys. Rev. B24, 4593 (1981) ; 24, 4604 (1981)
- 16a. I. LEFEBVRE, G. ALLAN
Communication privée
- 16b. D.A. PAPACONSTANTOPOULOS, E.N. ECONOMOU
Phys. Rev. B22, 2903 (1980)
17. J.E. ROWE, H. IBACH
Phys. Rev. Letters 31, 102 (1973)
18. J.A. APPELBAUM, D.R. HAMANN
Phys. Rev. Letters 31, 106 (1973)
19. J.S. SOLOMON, W.L. BAUN
Surf. Sci. 51, 228 (1975)
20. C. WEHENKEL, B. GAUTHE
Phys. Stat. Sol. B64, 515 (1974)
21. B. BROUSSEAU, J. FRANDON, A. OSTRY, A. ESCAUT
Surf. Sci. 71, 679 (1977)
22. J.L. ROBINS, J.B. SWAN
Proc. Phys. Soc. (London) 76, 857 (1960)

23. E. BERTEL, R. STOCKBAUER, T.E. MADEY
Surf. Sci. 141, 355 (1984)
24. D.E. EASTMAN
Solid State Comm. 10, 933 (1972)
25. I. LEFEBVRE, G. ALLAN
Communication privée
26. E.J. VAN LOENEN, A.E.M.J. FISCHER, J.F. VAN DER VEEN
Surf. Sci. 155, 65 (1986)
27. S.A. CHAMBERS, D.M. HILL, F. XU, J.H. WEAVER
Phys. Rev. B35, 634 (1987)
28. F. PONS, J. LE HERICY, J.P. LANGERON
Surf. Sci. 69, 547 (1977)
29. S.P. MURARKA
"Silicides for VLSI Applications" Academic Press (1983)
30. Y. ADDA, J. PHILIBERT
"La diffusion dans les solides", P.U.F. (1966), Tome II
31. R. BUTZ, G.W. RUBLOFF, T.Y. TAN, P.S. HO
Phys. Rev. B30, 5421 (1984)
32. G.G. BENTINI, M. SERVIDORI, C. COHEN, R. NIPOTI, A.V. DRIGO
J. Appl. Phys. 53, 1525 (1982)
33. R. CINTI, J. DERRIEN
Communication privée
34. A. CROS
Communication aux journées du GCIS, Toulouse (1988)
35. R. BEYERS, R. SINCLAIR, M.E. THOMAS
J. Vac. Sci. Technol. B2, 781 (1984)
36. M. TANELIAN, S. BLACKSTONE
Appl. Phys. Lett. 45, 673 (1984)

37. J. WERCKMANN, A. MOSSER, J.P. DEVILLE
Analisis 9, 213 (1981)
38. S. DORIOT, J. CRESTOU, A. ROCHER
Communication privée

CONCLUSION

Cette étude fournit des éléments de réponse aux questions posées à l'issue du Chapitre I concernant le système Ti-Si tout en confirmant la complexité de ce système. Elle permet également d'apprécier l'étendue de l'information obtenue par les différentes techniques utilisées.

A température ambiante, l'interface titane-silicium n'est pas abrupte : une zone composée de grains de TiSi et de Ti_5Si_3 se forme sur une épaisseur de 15\AA avant la croissance du titane pur. Cependant, cette évolution est fortement modifiée en présence d'impuretés sur la surface initiale (carbone) ou dans l'atmosphère résiduelle (carbone, oxygène). Le titane se lie alors préférentiellement avec les impuretés empêchant toute réaction titane-silicium. Ceci a également été observé dans le cas de dépôt de titane sur des surfaces de silicium recouvertes d'une fine couche d'oxyde où il y a formation d'oxydes de titane. Compte tenu des faibles doses d'impuretés en cause dans notre étude, ceci montre l'extrême sensibilité de la réactivité du système Ti-Si à toute contamination parasite. Dès lors, en fabrication de composants où les quantités de contaminants sont plus ou moins contrôlées, il sera difficile d'assurer la reproductibilité de la préparation de l'interface titane-silicium. Ceci explique sans doute en partie les discordances relevées au Chapitre I sur les conditions de recuit (temps, température) nécessaires à la fabrication du disiliciure, d'autant plus que le comportement du système Ti-Si pur lors des recuits semble déjà complexe.

En effet, lors de recuits opérés sur des films de 70\AA de titane déposé à température ambiante, nous avons mis en évidence l'importance de la diffusion par joints de grains, la structure polycristalline à petits grains ($< 500\text{\AA}$) des films obtenus et la difficulté de fabriquer un film continu de TiSi_2 de faible épaisseur dans sa phase stable C54. La

réactivité du système titane-silicium ne semble donc pas pouvoir s'expliquer par les modèles classiques de formation de siliciure à l'interface (formation gouvernée par la diffusion). Elle reflète plutôt la variété de situations locales due peut-être à la morphologie du film de titane déposé (polycristallin à petits grains) ou à des défauts de la surface initiale. L'importance de ce caractère local de la réactivité avait déjà été remarqué par BENTINI et al. dans le cas d'expériences menées sous un vide de l'ordre de 10^{-6} Torr. Nous avons montré qu'il est déjà prédominant pour le système pur, sans impuretés, ce qui conduirait alors à une interprétation de la réactivité en termes de nucléation dont le rôle a été souligné par D'HEURLE pour d'autres systèmes. Ceci pourrait expliquer par exemple l'existence d'un mélange de grains de $TiSi$ et de Ti_5Si_3 lors des recuits à 250-300°C. La réaction se produirait aux joints de grains du film de titane pour former des grains de Ti_5Si_3 puis de $TiSi$, le degré d'avancement de la réaction dépendant de la situation locale : taille du grain, orientation,

Cette complexité de la réactivité Ti-Si se retrouve lors des dépôts de titane sur substrats de silicium chauffés. Nous avons pu obtenir la formation de $TiSi_2$ à 400°C sous forme d'ilôts en épitaxie sur le substrat mais dans sa phase métastable C49. Dans ces conditions de fabrication, si du point de vue des impuretés, la méthode de dépôt sur substrat chauffé apporte une amélioration par rapport au procédé classique de dépôt-recuit, elle ne permet pourtant pas d'améliorer la morphologie de l'interface et du film de siliciure formé. En effet, la croissance tri-dimensionnelle du siliciure que nous avons observée laisse supposer que pour des films plus épais, l'interface siliciure-silicium sera rugueuse et le film de $TiSi_2$ polycristallin.

Améliorer la qualité de l'interface Si- $TiSi_2$ et la morphologie du film de $TiSi_2$ ne paraît possible qu'en utilisant d'autres méthodes de fabrication. Des cycles de dépôt de fines couches (5Å) de titane suivi de recuit pourrait contribuer à favoriser diffusion et cristallisation sans engendrer de contraintes de nature à rompre le film. De même, une codéposition de titane et de silicium dans des proportions proches de celles du siliciure suivie d'un recuit permettrait de fabriquer $TiSi_2$ sans contribution du silicium du substrat et d'obtenir ainsi une interface moins rugueuse.

Tout au long de ce travail, nous avons essentiellement utilisé les

spectroscopies Auger et E.L.S. ainsi que la diffraction d'électrons lents. Les résultats présentés démontrent clairement la richesse de l'information fournie par ces techniques, leur mise en valeur nécessitant des traitements appropriés.

Concernant l'analyse Auger quantitative, le choix des raies et des critères appliqués est essentiel pour minimiser l'erreur. Il faut à priori choisir des raies n'impliquant pas d'électrons de valence mais nous avons montré dans le cas du système titane-silicium que l'utilisation de la transition Si $L_{23}VV$ (impliquant deux électrons de valence) permet une analyse quantitative correcte car sa forme évolue peu. L'amplitude 0 à pic négatif en mode dérivé et le rapport hauteur du pic sur hauteur du fond de secondaires en mode direct sont deux critères fiables et simples de mise en oeuvre.

L'analyse de la forme des raies Auger est à priori un domaine complexe. L'obtention de la forme de la raie peut cependant se faire simplement par la procédure empirique de MADDEN. La méthode de TOUGAARD reposant sur des bases théoriques plus solides, donne également des résultats corrects bien qu'elle ne couvre à priori que les solides homogènes. Elle a néanmoins l'inconvénient de ne pas prendre en compte l'élargissement expérimental. Pour l'analyse de la raie proprement dite, nous avons prouvé qu'il est possible d'obtenir des informations cohérentes à l'aide des densités d'états partielles théoriques. Pour la raie Auger du silicium, une interprétation utilisant l'autoconvolution des densités d'états partielles s et p et négligeant les phénomènes d'interaction dans l'état final ne semble pas induire d'erreur importante. L'incertitude la plus grande réside dans la détermination des intensités relatives des contributions sp et pp lors de la synthèse des formes théoriques : aussi, certains aspects quantitatifs déduits de cette analyse ne sont qu'approchés.

Néanmoins, l'accord enregistré entre les résultats dérivés des spectroscopies et les observations en diffraction d'électrons lents et en microscopie électronique consolident les interprétations envisagées. La cohérence des informations fournies par les différentes techniques démontrent que nous avons développé un outil de mesure et de traitement performant pouvant s'appliquer dans l'avenir à de nombreux autres systèmes.



RESUME

Nous caractérisons sous ultra-vide, par les spectroscopies Auger et de pertes d'énergie, diffraction d'électrons lents et microscopie électronique la formation encore mal comprise des interfaces technologiquement importantes silicium-titane et silicium-siliciures de titane. En particulier, nous utilisons la raie Auger Si $L_{2,3}$ VV comme sonde chimique locale de la réactivité du système titane-silicium qui, même dans ces conditions optimales, s'avère complexe. Néanmoins, la cohérence des informations fournies par les différentes techniques permet de proposer des interprétations précises.

Nous montrons que l'interface titane-silicium formée à 25°C n'est pas abrupte sauf en présence d'impuretés qui, même en faibles quantités, empêchent la réaction titane-silicium. Lors des recuits de films de titane, nous mettons en évidence l'importance de la diffusion aux joints de grains, la structure polycristalline à petits grains des films obtenus et la difficulté de fabriquer un film continu de $TiSi_2$ de faible épaisseur dans sa phase de faible résistivité. Le dépôt de titane sur substrats de silicium chauffés (200-400°C) conduit à des croissances dont le caractère tri-dimensionnel augmente avec la température du substrat et à 400°C, nous observons l'épitaxie locale de grains de $TiSi_2$ sur le substrat. Cette méthode de formation de $TiSi_2$ n'améliore ni la morphologie du film, ni la rugosité de l'interface; d'autres procédures de fabrication de $TiSi_2$ sont sans doute à explorer.

Mots-clés

Spectroscopie Auger
Auger Spectroscopy

Siliciure de Titane
Titanium silicide

Croissance de films minces
Thin Films Growth

Interface Silicium-Siliciure
Silicon-Silicide Interface

Structure Electronique
Electronic Structure

Interfaces Réactives
Reactive Interfaces