

161044

n° Alph 161044

**T H E S E**

présentée à

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

pour obtenir le grade de

Docteur en Science des Matériaux

par

**Hong sheng ZENG**



**ETUDE DE LA FORMATION DE FILMS MINCES DE SILICIURES DE FER  
PAR SPECTROSCOPIES D'ELECTRONS**

Soutenue le 23 Octobre 1991 devant la commission d'Examen

Président M. DERRIEN

Rapporteurs Mme. NOGUERA  
M. FRIEDEL

Examineurs M. LANNOO  
M. WALLART

Thèse préparée au Laboratoire d'Etude des Surfaces et Interfaces  
de l'ISEN à Lille.

## REMERCIEMENTS

*Cette thèse a été préparée au laboratoire d'Etude des Surfaces et Interfaces (L.E.S.I.) de l'ISEN à Lille.*

*Je remercie Monsieur M. LANNOO de m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je lui suis reconnaissant de l'intérêt porté à ce travail et de m'avoir fait l'honneur de siéger à mon jury.*

*J'exprime ma reconnaissance à Monsieur J. DERRIEN, Professeur à l'Université d'Aix-Marseille, pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de ma thèse.*

*Je tiens à témoigner toute ma gratitude à Monsieur P. FRIEDEL, chef de division au LEP, pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail, pour les discussions fructueuses qu'il m'a accordées, pour les conseils précieux qu'il m'a apportés en me guidant durant ce travail. Je lui suis très reconnaissant d'avoir accepté d'être rapporteur scientifique de cette thèse.*

*Je remercie Madame C. NOGUERA, Professeur à l'Université d'Orsay, pour les discussions que j'ai eues avec elle. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour avoir consenti à être membre rapporteur du jury.*

*J'exprime ma très grande reconnaissance à Monsieur X. WALLART, chargé de recherches au CNRS. Il a participé à toutes les phases de ce travail, m'aidant dans les moindres détails en m'assurant de son soutien constant et amical. Tout au long de ce travail, sa compétence, son dynamisme, son humour, sa patience ont été pour moi d'une aide inestimable, tant sur le plan scientifique qu'humain. Ce travail n'aurait jamais vu le jour sans sa précieuse contribution. Je le remercie pour sa participation à mon jury de thèse.*

*Le bon déroulement de la partie expérimentale de ce travail n'aurait*

été possible sans la compétence, l'efficacité et la gentillesse de Monsieur J.P. NYS, assistant-Ingénieur au CNRS. La réalisation pratique des dispositifs expérimentaux lui est due. Je l'en remercie sincèrement.

J'exprime ma reconnaissance à Madame B. SIEBER, de l'Université de Lille I pour les observations en SEM et à Monsieur P.A. BADOZ du CNET Meylan pour les mesures électriques.

Je voudrais remercier également Madame G. DALMAI pour l'aide qu'elle m'a apportée au cours de cette thèse.

J'ai eu la chance de mener ce travail au sein d'une équipe très sympathique, dirigée par Monsieur D. STIEVENARD. Qu'il soit particulièrement remercié de m'avoir accueilli dans son groupe.

A tous les membres du laboratoire que je n'ai pu citer ici et qui m'ont entouré de leur sympathie.

Je remercie l'Institut Supérieur d'Electronique du Nord qui m'a permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions.

## SOMMAIRE

INTRODUCTION .....	1
BIBLIOGRAPHIE .....	5
CHAPITRE I: PRESENTATION GENERALE DU SYSTEME FER-SILICIUM .....	7
I.1. SILICIURES DE FER MASSIFS .....	7
I.1.1. Diagramme de phase binaire Fe-Si .....	7
I.1.2. Structures cristallines des siliciures .....	9
I.2. LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DE $\text{FESI}_2\text{-}\beta$ .....	12
I.3. LES PROPRIETES ELECTRONIQUES ET OPTIQUES DES FILMS $\text{FESI}_2\text{-}\beta$ .....	12
I.4. FORMATION DE L'INTERFACE INITIALE FE-SI .....	15
I.5. LA CROISSANCE DES FILMS DE $\text{FESI}_2\text{-}\beta$ SUR SUBSTRAT SI .....	16
BIBLIOGRAPHIE .....	18
CHAPITRE II: SPECTROSCOPIES D'ELECTRONS .....	20
II.1. INTRODUCTION .....	20
II.2. SPECTROSCOPIE D'ELECTRONS AUGER .....	23
II.2.1. Cas de l'atome libre .....	23

*a Aspect énergétique .....	23
*b Intensité du signal Auger émis par un atome isolé .	26
II.2.2. Ejection d'un électron Auger d'un solide .....	27
*a Energie de liaison et déplacement chimique .....	27
*b Intensité du signal Auger émis par un solide .....	28
b.1 Atténuation des électrons Auger .....	28
b.2 Facteur de rétrodiffusion .....	29
II.3. DIFFRACTION D'ELECTRONS LENTS .....	30
II.3.1. Définition et notation .....	30
II.3.2. Condition de diffraction .....	32
II.4. SPECTROSCOPIE DE PERTES D'ENERGIE DES ELECTRONS .....	33
II.4.1. Traitement diélectrique de l'interaction	
inélastique électron-matière .....	35
*a Fonction de pertes d'énergie .....	35
*b Excitations collectives du gaz électronique:	
plasmons .....	35
b.1. Plasmon de volume .....	35
b.2. Plasmon de surface .....	36
b.3. Couplage des plasmons de surface:	
plasmons d'interface .....	37
*c Excitations électroniques individuelles .....	39
*d Application à l'étude des surfaces et interfaces ..	39
II.5. SPECTROSCOPIE SEELFS .....	40
II.5.1. Description qualitative de l'EXAFS .....	41
II.5.2. Description quantitative de l'EXAFS .....	43
II.5.3. Description qualitative du SEELFS .....	49
II.5.4. Description du processus de diffusion en SEELFS ...	50
II.5.5. Théorie du SEELFS .....	58
BIBLIOGRAPHIE .....	62

CHAPITRE III: DISPOSITIF EXPERIMENTAL -ANALYSE DES SPECTRES ..... 65

III.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL ..... 65

III.1.1. Système ultra-vide ..... 65

III.1.2. Appareillage de mesure ..... 65

III.1.3. Analyseurs ..... 67

\*a Analyseur à potentiel retardateur ..... 67

a.1. Principe de fonctionnement ..... 67

a.2. Quelques aspects pratiques ..... 69

\*b Analyseur hémisphérique VSW HA 50 ..... 71

III.1.4. L'évaporation du fer ..... 74

III.2. ANALYSE AUGER ..... 74

III.2.1. Processus d'analyse quantitative

des spectres Auger ..... 76

\*a Cas du silicium ..... 76

\*b Cas du fer ..... 76

III.2.2. Estimation des intensités Auger

relatives dans les siliciures ..... 77

III.2.3. Application à l'étude des mécanismes de croissance 79

III.2.4. Analyse Auger qualitative ..... 79

III.3. TECHNIQUE D'ANALYSE DES SPECTRES SEELFS ..... 81

III.3.1. Soustraction du fond continu des spectres SEELFS .. 81

III.3.2. Conversion du spectre dans l'espace

des vecteurs d'onde ..... 82

III.3.3. Facteur de correction ..... 82

III.3.4. Le choix des deux valeurs extrêmes  $k_{min}$  et  $k_{max}$  ... 82

III.3.5. Minimisation de l'effet de troncature ..... 83

III.3.6. Transformée de Fourier:

extraction des informations structurales ..... 84

III.3.7. Transférabilité de déphasage ..... 84

III.3.8. Méthode d'évaluation des déphasages ..... 85

III.3.9. Détermination de distance dans l'espace des R ..... 86

\*a Méthode de rapport (ratio method) ..... 86

*b	méthode de LEE-BENI .....	87
III.3.10.	Détermination de distance dans l'espace des K .....	88
III.3.11.	Quelques aspects pratiques en SEELFS .....	90
*a	Superposition des signaux .....	90
*b	Influence des plasmons .....	91
*c	Le choix des seuils .....	92
*d	Paramétrisation des déphasages et des amplitudes de rétrodiffusion théoriques .....	94
d.1.	<i>Paramétrisation des déphasages</i> .....	94
d.2.	<i>Paramétrisation des amplitudes</i> .....	94
BIBLIOGRAPHIE .....		96
CHAPITRE IV: RESULTATS EXPERIMENTAUX-DISCUSSION .....		98
IV.1.	OBTENTION ET CARACTERISATION D'UNE SURFACE Si(111) PROPRE ET D'UN FILM DE FER MASSIF .....	98
IV.1.1.	Obtention de la surface Si(111) propre .....	98
IV.1.2.	Caractérisation d'une surface Si(111) propre .....	99
*a	Diffraction d'électrons lents .....	99
*b	Spectroscopie Auger .....	99
*c	Caractérisation ELS .....	101
*d	Caractérisation SEM .....	104
IV.1.3.	Caractérisation d'un film de fer massif .....	104
*a	Spectroscopie Auger .....	104
*b	Caractérisation ELS .....	106
*c	Caractérisation en SEM et DEL .....	108
*d	Caractérisation SEELFS .....	108
IV.2.	RESULTATS SUR LES FILMS EPAIS RECUITS .....	113
IV.2.1.	Réaction et formation de phases .....	113
*a	Spectroscopie Auger .....	113
a.1.	<i>Evolution des intensités Auger lors de recuits progressifs</i> .....	114
a.2.	<i>Mise en évidence de l'enrichissement de la</i>	

<i>surface en silicium</i> .....	114
a.3. <i>Forme des raies Auger</i> .....	117
a.4. <i>Déplacement chimique</i> .....	121
a.5. <i>Conclusion</i> .....	125
*b Spectroscopie ELS .....	126
*c Diffraction d'électrons lents .....	129
*d Spectroscopie SEELFS .....	129
*e Morphologie : observation en SEM .....	138
IV.2.2. <i>Caractérisation d'un film de FeSi<sub>2</sub>-β épitaxié</i> ....	139
*a Observation en DEL .....	139
*b Observation en SEM .....	142
*c Propriétés électriques .....	145
IV.2.3. <i>Discussion et conclusion</i> .....	151
IV.3. <i>FORMATION DE L'INTERFACE Fe/Si(111)</i>	
A TEMPERATURE AMBIANTE .....	153
IV.3.1. <i>Spectroscopie Auger</i> .....	153
*a Evolution des intensités Auger .....	153
*b Formes des raies Auger .....	153
*c Déplacement chimique .....	156
IV.3.2. <i>Spectroscopie ELS</i> .....	156
IV.3.3. <i>Observation en DEL</i> .....	159
IV.3.4. <i>Spectroscopie SEELFS</i> .....	161
IV.3.5. <i>Discussion et conclusion</i> .....	165
IV.4. <i>RECUITS DE FILMS ULTRA-MINCES</i> .....	167
IV.4.1. <i>Recuits progressifs sur un film de 7Å de fer</i> ....	167
*a Cas 1: 2x2 en DEL .....	167
a.1. <i>Spectroscopie Auger</i> .....	167
a.2. <i>Spectroscopie ELS</i> .....	169
*b Cas 2: $\sqrt{3}\times\sqrt{3} + 2\times 2$ en DEL .....	173
b.1. <i>Diffraction d'électrons lents</i> .....	173
b.2. <i>Spectroscopie Auger</i> .....	175
b.3. <i>Spectroscopie ELS</i> .....	175
b.4. <i>Discussion</i> .....	179
*c Conclusion .....	180
IV.4.2. <i>Recuits directs</i> .....	181

*a Influence du temps de recuit à 450°C sur un film de 7Å de fer .....	181
*b Recuit d'un film de 7Å de fer à 350°C pendant 5 minutes .....	182
*c Influence de l'épaisseur de fer sur la phase formée .....	182
*d Croissance de films épitaxiés utilisant une couche "tampon" .....	182
*e Spectroscopie SEELFS .....	185
IV.4.3. Conclusion .....	187
 BIBLIOGRAPHIE .....	 191
 CONCLUSION GENERALE .....	 194

## INTRODUCTION

Les systèmes métal-silicium ont été intensivement étudiés dans les années quatre vingts [1,2]. Il a été montré que les siliciures peuvent être formés par réaction d'un film de métal déposé sur un substrat de silicium. L'étude des siliciures présente un double intérêt, tant d'un point de vue fondamental avec les mécanismes de formation de la barrière de Schottky que d'un point de vue technologique. Grâce à leur faible résistivité et leur grande stabilité thermique et chimique, la plupart des siliciures ( $\text{TiSi}_2$ ,  $\text{WSi}_2$ , etc), peut être utilisée dans les domaines microélectroniques pour la réalisation de barrières de Schottky ou comme matériaux de métallisation pour la réalisation d'interconnexions et de contacts de source et de drain. Ces dernières années, beaucoup d'études se sont aussi consacrées aux siliciures métalliques épitaxiés sur silicium ( $\text{CoSi}_2$  et  $\text{NiSi}_2$ ) [3,4] car ces siliciures forment un système métal-semiconducteur idéal pour étudier la formation de la barrière Schottky. De plus, les caractéristiques de ces systèmes ont permis des applications nouvelles comme le transistor bipolaire à base métallique ou le transistor à base perméable [5].

La plupart des siliciures sont métalliques mais les propriétés de transport électrique ont révélé un caractère semiconducteur pour certains d'entre eux dont les propriétés optiques sont encore mal connues. Cependant, peu de travaux ont abordé l'étude des films de siliciures semiconducteurs et particulièrement ceux pouvant s'épitaxier sur substrat de silicium. Ces siliciures semblent pourtant intéressants car ils permettent d'envisager le développement de nouveaux composants optoélectroniques utilisant la technologie silicium.

En effet, le silicium, matériau clé en micro-électronique, est aussi utilisé pour des applications en photodétection dans le proche infrarouge. Cependant, son domaine d'application est limité par ses propriétés intrinsèques liées à sa structure de bande interdite indirecte et à la

largeur de cette bande : l'une des limitations principales étant qu'il ne peut pas être utilisé dans la gamme des communications par fibres optiques, autour de 1.3-1.5  $\mu\text{m}$ . Néanmoins, des efforts importants ont été entrepris pour tenter de réaliser des matériaux à structure de bande directe sur substrat de silicium. On peut ainsi citer des matériaux de type II-VI comme CdTe [6] ou ZnSe [7], ou de type III-V comme GaAs [8]. Les technologies correspondantes s'avèrent cependant difficilement compatibles avec celle du silicium et, de plus, les éléments des colonnes III et V sont le plus souvent des dopants naturels du silicium. Par ailleurs, l'existence de matériaux présentant une structure de bandes à gap direct parmi les alliages  $\text{Ge}_x\text{Si}_{x-1}$  [9] reste controversée.

Récemment, Bost et Mahan [10] ont, pour la première fois, analysé les propriétés optiques de films de siliciures de fer par des mesures de transmission et de réflexion optiques. Leurs résultats montrent que, parmi les siliciures semiconducteurs,  $\text{FeSi}_2\text{-}\beta$  est un matériau intéressant qui possède un gap direct de 0.89 eV. Cette largeur de bande interdite permettrait la photodétection depuis le domaine visible jusqu'à 1.3-1.55  $\mu\text{m}$ . L'utilisation du siliciure de fer pourrait ainsi constituer une alternative à l'utilisation des matériaux III-V ou II-VI sur silicium en levant de plus nombre de limitations d'ordre technologique mentionnées ci-dessus. De plus, des films très minces  $\text{FeSi}_2\text{-}\beta$  épitaxiés sur silicium ont déjà été réalisés par l'équipe de J. Derrien [11]. Ces premiers travaux prometteurs laissent entrevoir la possibilité de faire croître un semiconducteur  $\text{FeSi}_2\text{-}\beta$  épitaxié sur silicium et de réaliser ainsi une hétérostructure  $\text{FeSi}_2\text{-}\beta/\text{Si}$  qui pourrait présenter un intérêt potentiel important pour la photodétection en technologie silicium. Cependant, le domaine des siliciures semiconducteurs en est encore à un stade exploratoire et des études relatives à la physique des matériaux utilisées sont nécessaires pour pouvoir, dans l'avenir, décider de leur intérêt réel pour des applications microélectroniques. C'est dans ce contexte que nous avons entrepris une étude systématique des réactions dans le système Fe-Si et de la formation et de la croissance des films de siliciures de fer suivant différentes conditions de préparation. Nous avons également tenté d'évaluer l'influence de ces dernières sur la qualité des films obtenus.

Concernant notre contribution à cette étude, le laboratoire de

caractérisation de surfaces et interfaces de l'ISEN a entrepris durant le passé l'étude de la formation des interfaces et des couches minces de siliciures pour le système Ti-Si sous ultra-vide, par spectroscopies d'électrons [12]. Profitant de l'expérience acquise dans la fabrication et la caractérisation de films minces de siliciures ainsi que des résultats des travaux réalisés sur les systèmes métal/silicium tels  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$  et  $\text{NiSi}_2/\text{Si}$ , nous nous sommes intéressés aux propriétés physiques microscopiques de l'interface fer-silicium et siliciures-silicium. Nous avons porté notre attention plus particulièrement sur la morphologie, la cristallographie, la composition chimique, les propriétés électroniques des couches formées ainsi que sur les aspects de croissance cristalline intervenant lors de la réalisation des films.

Cette étude peut être séparée en deux parties. La première est relative à la réactivité d'un film de fer assez épais ( $\approx 70\text{\AA}$ ) et à la détermination des phases formées en fonction de la température. La seconde partie s'attache plus particulièrement aux conditions de croissance de  $\text{FeSi}_2\text{-}\beta$  sur silicium. Celles-ci sont en partie liées à la formation de l'interface [13] et aux réactions à température ambiante qui seront donc également détaillées. Ceci nous amènera enfin à discuter la formation et l'épitaxie des différentes phases en fonction de l'épaisseur et des conditions de recuit.

Une caractérisation microscopique des interfaces demande généralement de connaître leurs propriétés physico-chimiques, structurales et électroniques. La spectroscopie d'électrons Auger (AES) est une des techniques les plus utilisées pour déterminer la composition chimique des surfaces et interfaces; la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (ELS) fournit des informations électroniques sur quelques couches atomiques. La diffraction d'électrons lents (LEED) est une technique caractéristique de l'étude des surfaces ordonnées qui peut nous permettre de mettre en évidence l'épitaxie de  $\text{FeSi}_2$  sur  $\text{Si}(111)$ . Un problème ardu se pose cependant lors de la détermination des phases formées aux interfaces car ces phases sont souvent peu ordonnées ou amorphes et la diffraction d'électrons lents ne permet alors pas de décrire l'ordre atomique à l'interface. Pour les études de structure de ces matériaux désordonnés, la technique SEXAFS (Surface Extended X-ray Absorption Fine structure) peut

permettre de déterminer l'environnement local d'un atome dans un milieu donné. Ceci exige l'utilisation de la radiation synchrotron, ce qui pose des problèmes pratiques évidents. Ces dernières années a été proposée l'utilisation d'une autre technique : la technique SEELFS (Surface Extended energy Loss Fine structure) [14] ne nécessitant qu'un appareillage standard de spectroscopie Auger. Cette technique est basée sur l'exploitation des structures fines apparaissant après un seuil d'excitation sur un spectre de pertes d'énergie d'électrons, structures du même type que celles observées en SEXAFS. En appliquant les mêmes méthodes d'analyse qu'en SEXAFS, il semble alors possible d'accéder à la structure locale des surfaces et interfaces. Ainsi une grande partie de ce mémoire est consacrée à la mise en oeuvre de cette technique et aux contributions aux méthodes d'analyse des spectres pour les systèmes complexes. Enfin, la morphologie des films  $\text{FeSi}_2\text{-}\beta$  a été observée par microscope électronique à balayage (SEM).

Ce mémoire s'organise de la façon suivante. Dans le chapitre I, nous présentons les principaux travaux réalisés sur le système fer-silicium afin de définir les aspects sur lesquels portera notre étude. Les principes de base des techniques utilisées (AES, DEL, ELS, SEELFS) seront rappelés dans le chapitre II. Le chapitre III est consacré à la description du dispositif expérimental et des techniques de traitement des données. Enfin, les principaux résultats obtenus sont présentés et discutés dans le chapitre IV.

**BIBLIOGRAPHIE**

1. L.J. BRILLSON  
Surf. Sci. Rep. 2, 123 (1982).
2. G. ROSSI  
Surf. Sci. Rep. 7, 28 (1987).
3. R.T. TUNG, J.M. GIBSON, J.M. POATE  
Phys. Rev. Lett. 50, 429 (1983).
4. J. DERRIEN, F. ARNAUD D'AVITAYA  
J. Vac. Sci. Technol. A51 2111 (1987).
5. E. ROSENCHER, S. DELAGE, Y. CAMPIDELLI, F. ARNAUD. D'AVITAYA  
Electron. Lett. 20, 762 (1984).
6. R.L. CHOU, M.S. LIN, K.S. CHOU  
Appl. Phys. Lett. 48, 523 (1986).
7. R.M. PARK, H.A. MAR  
Appl. Phys. Lett. 48, 529 (1986).
8. J.W. LEE  
Mat. Res. Symp. Proc. 47, 29 (1986).
9. S. LURGI, J.P. PEARSALL, H. TEMKIN, J.C. BEAN  
IEEE Electron Devices Lett. EDL 71, 104 (1986).
10. M.C. BOST, J.E. MAHAN  
J. Appl. Phys. 58, 2696 (1985).
11. N. CHERIEF, C. D'ANTERROCHES, R.C. CINTI, T.A. NGUYEN TAN, J. DERRIEN  
Appl. Phys. Lett. 55, 1671 (1989).

12. X. WALLART, J.P. NYS, H.S. ZENG, G. DALMAI, I. LEFEBVRE, M. LANNOO  
Phys. Rev. B41, 3781 (1990).
13. J.M. GIBSON, J.L. BASTONE, R.T.TUNG, F.C. UNTERWALD  
Phys. Rev. Lett. 60, 1158 (1988).
14. M.DE CRESCENZI, G. CHIARELLO  
J. Phys. C18, 3595 (1985).

## CHAPITRE I

### PRESENTATION GENERALE DU SYSTEME FER-SILICIUM

Nous avons indiqué dans l'introduction que le système fer-silicium que nous avons choisi d'étudier commence à intéresser des équipes de chercheurs en France et à l'étranger. Dans ce chapitre, nous présentons donc les principaux résultats obtenus jusqu'à présent concernant la cristallographie, la structure électronique et les propriétés électroniques et optiques du siliciure semiconducteur. Les résultats relatifs à la formation des interfaces dans le système Fe-Si sont également exposés.

#### I.1. SILICIURES DE FER MASSIFS

##### I.1.1. Diagramme de phases binaire Fe-Si

Le diagramme de phases binaire Fe-Si est illustrée sur la figure I.1 [I.1]. On remarque qu'il existe plusieurs phases de siliciures. En particulier, parmi celles-ci, trois phases stables peuvent être obtenues par réaction directe de fer déposé sur un substrat de silicium [I.2]:  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{FeSi}$  et  $\text{FeSi}_2$ . Le disiliciure de fer existe, suivant, la température sous deux formes  $\alpha$  et  $\beta$ . La variété  $\alpha$ , stable à haute température, est quadratique de type  $D_{4h}^1$ . Elle présente un écart systématique de composition dû à la présence de lacunes dans le sous réseau de fer. Cette phase stable à haute température devient métastable à basse température et se décompose au-dessous de  $950^\circ\text{C}$  environ suivant la relation :



La phase  $\beta$  basse température est stoechiométrique et possède une structure

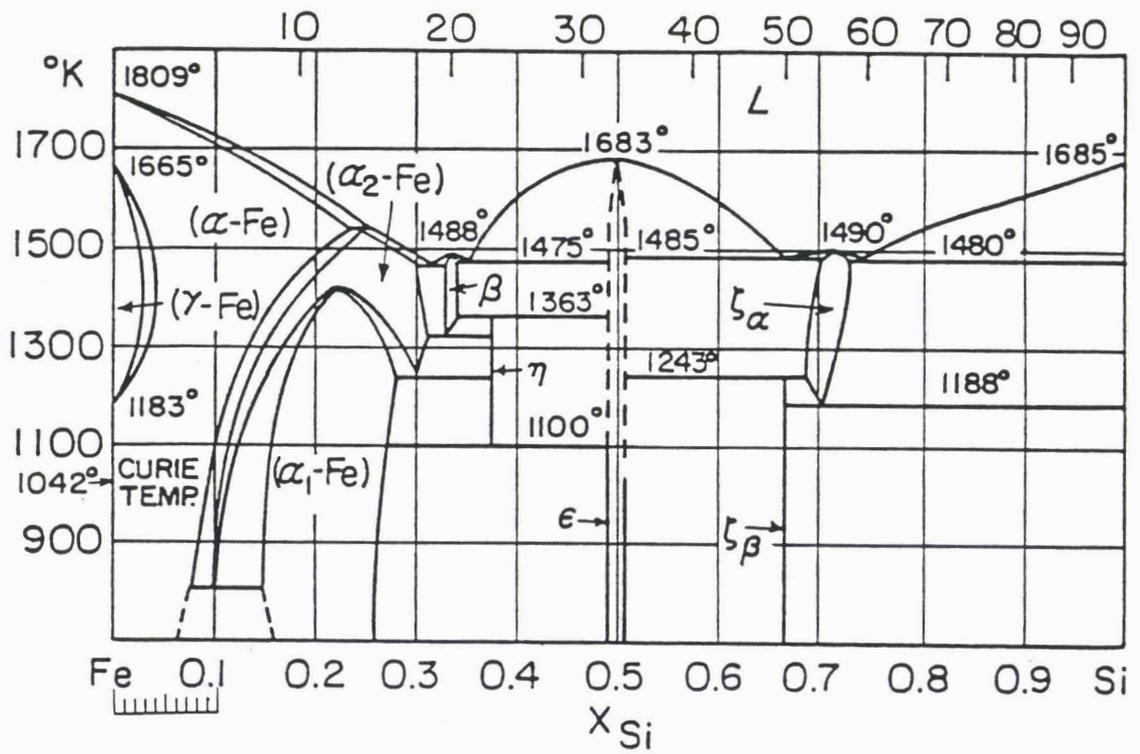
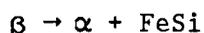


Fig.I.1: Diagramme de phase binaire Fe-Si.

orthorhombique. Elle se décompose rapidement au-dessus de 970°C :



La phase  $\text{FeSi}_2$ - $\beta$  peut être obtenue par recuit d'un alliage eutectique de fer et de silicium avec la composition correspondant à  $\text{FeSi}_2$  au dessous de 950°C. Les transformations ci-dessus ont retenu l'attention car elles s'accompagnent d'un changement de propriétés électriques, le disiliciures  $\beta$  étant semiconducteur alors que la phase  $\alpha$  est métallique.

### I.1.2. Structures cristallines des siliciures

Les structures cristallines des siliciures de fer sont représentées sur la figure I.2 [I.3]. La phase  $\text{Fe}_3\text{Si}$  cristallise dans une structure cubique de type  $\text{DO}_3$  avec un paramètre de maille  $a = 5.644\text{\AA}$ . Sa maille (fig.I.2.a) peut être obtenue à partir du réseau cubique centré du fer, en substituant des atomes de silicium aux atomes de fer comme le montre la figure I.2.a. Ceci s'accompagne d'une légère contraction de la maille. Les atomes de silicium dans la structure ainsi formée sont complètement isolés. Par contre, il existe deux sites différents pour les atomes de fer : Fe(1) et Fe(2).

La phase  $\text{FeSi}$  possède une structure cubique de paramètre  $a = 4.489\text{\AA}$  et appartient à la famille des réseaux cristallins de type B 20 comme  $\text{CoSi}$  et  $\text{MnSi}$  (fig.I.2.b). Notons que les premiers voisins de l'atome de fer sont des atomes de silicium qui sont isolés entre eux (fig.I.2.b). Cette phase possède un caractère semiconducteur avec un gap très faible de 0,05 eV [I.4].

La phase  $\text{FeSi}_2$ - $\alpha$  est quadratique avec les paramètres :  $a=2.685\text{\AA}$ ,  $c= 5.141 \text{\AA}$  (fig.I.2.c). Enfin, la phase  $\text{FeSi}_2$  - $\beta$ , possède une structure orthorhombique très complexe avec les paramètres de maille suivants :  $a = 9.863 \text{\AA}$ ,  $b = 7.791\text{\AA}$ ,  $c = 7.833\text{\AA}$ . La maille (fig.I.3.a) [I.5] peut être décrite comme celle de la fluorine (fig.I.3.b) distordue [I.6].

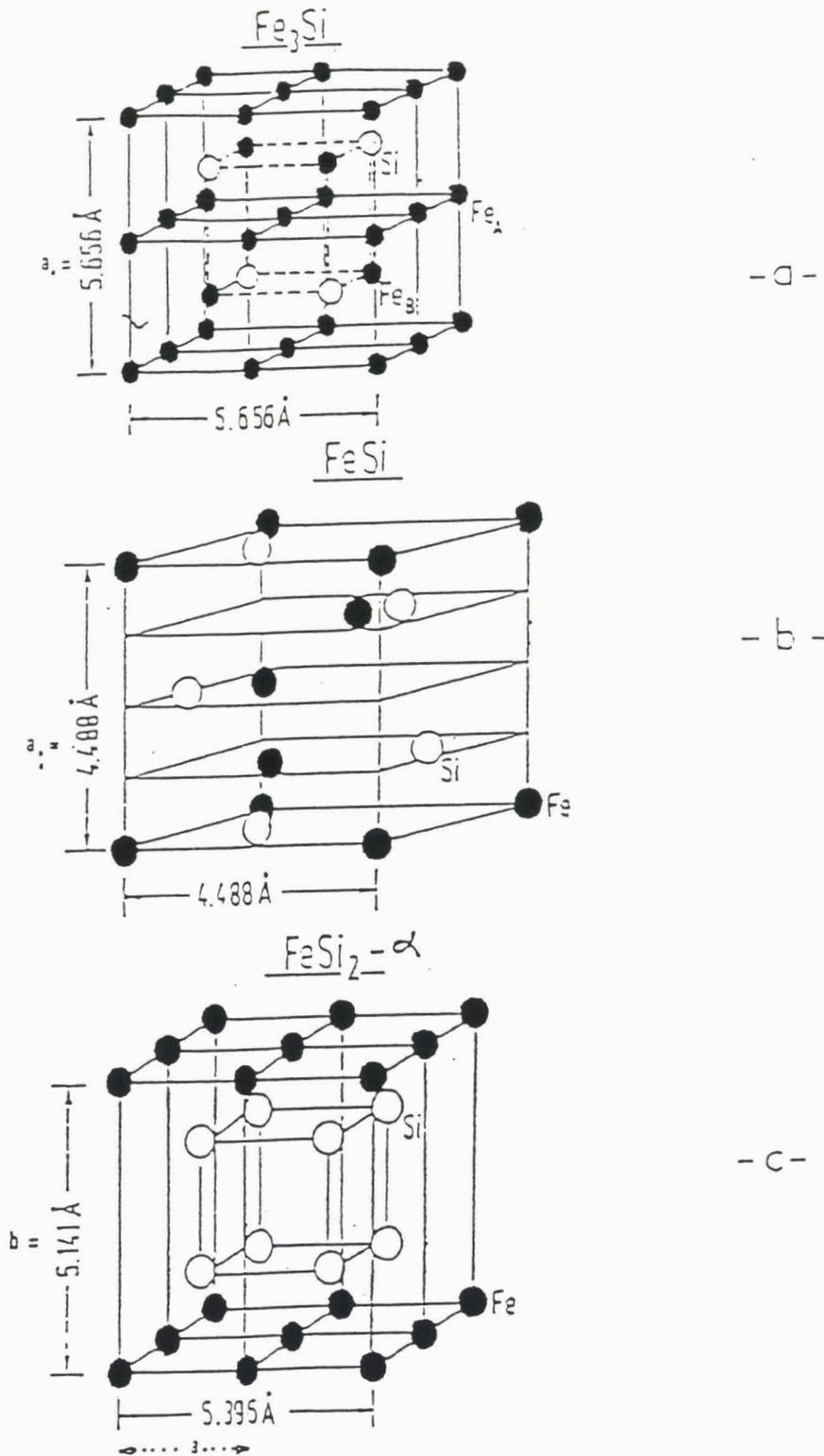


Fig.I.2: Structures cristallines des différentes siliciures de Fe.  
 a): Fe<sub>3</sub>Si, b): FeSi, c): FeSi<sub>2</sub> -α. D'après [I.3]

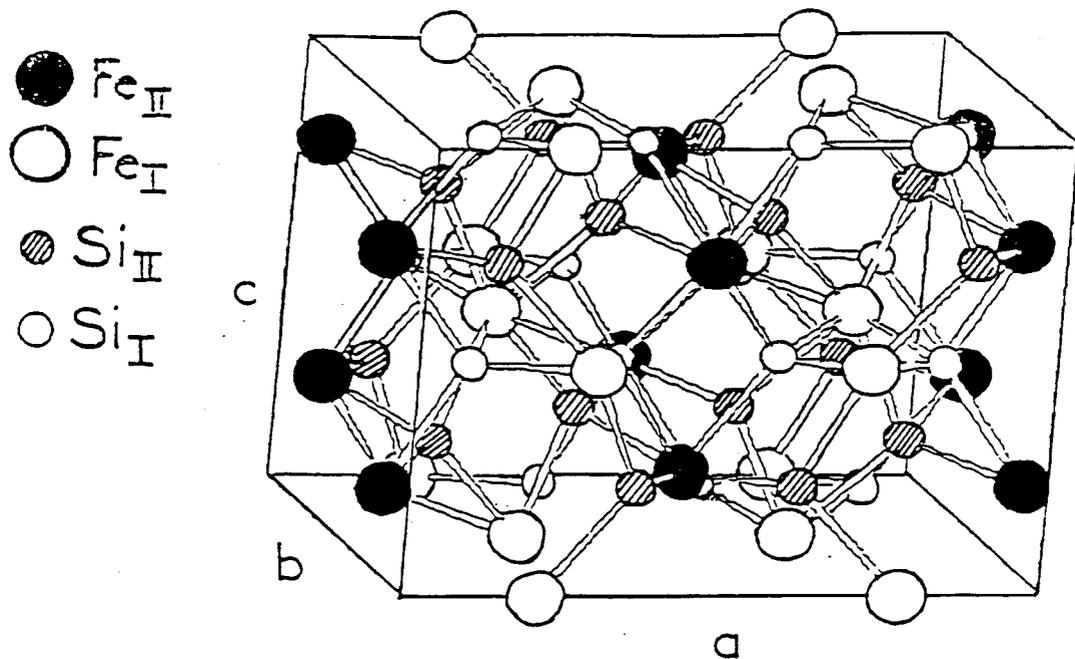


Fig.I.3.a: Maille de  $\text{FeSi}_2\text{-}\beta$ . D'après [I.5].

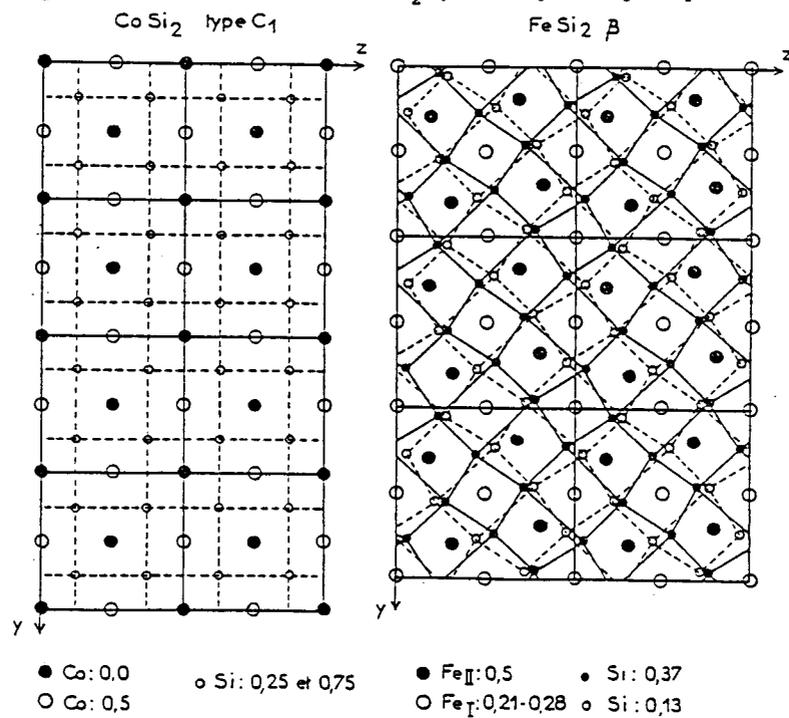


Fig.I.3.b: Comparaison de la structure de  $\text{FeSi}_2\text{-}\beta$  avec celle de type  $\text{CoSi}_2$ . D'après [I.6].

## I.2. LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DE $\text{FeSi}_2\text{-}\beta$

Récemment, suite à des résultats expérimentaux récents, R. EPPENGA [I.7] et N.E. CHRISTENSEN [I.8] ont réalisé indépendamment des calculs de la structure électronique de cette phase. Leurs résultats prédisent que la phase  $\text{FeSi}_2\text{-}\beta$  est semiconductrice. De plus, ce caractère semiconducteur de  $\text{FeSi}_2\text{-}\beta$  est lié directement à sa structure orthorhombique provenant de la distorsion de la structure fluorine. En ce qui concerne la valeur du gap, bien que leurs méthodes de calculs soient très proches, R. EPPENGA a trouvé un gap indirect de 0,44 eV tandis que N.E. CHRISTENSEN a obtenu un gap direct de 0.88 eV qui correspond bien à la valeur trouvée expérimentalement. Nous présentons ici la structure de bandes (fig.I.4) et les densités d'états partielles et totales (fig.I.5) obtenues par N.E. CHRISTENSEN. On peut remarquer que les états proches du gap ont principalement le caractère d. Ceci explique que la courbure de bandes au voisinage du maximum de la bande de valence et du minimum de la bande de conduction est faible, correspondant à de faibles mobilités ( $\mu_p, \mu_n$ ) des porteurs. D'autre part, il semble que la diffusion des électrons par les phonons du réseau soit particulièrement importante [I.8], concourrant encore à diminuer la mobilité des porteurs. Ce fort couplage électrons-phonons peut être expliqué par le fait que la formation du gap est causée directement par la distorsion du réseau.

## I.3. LES PROPRIETES ELECTRONIQUES ET OPTIQUES DES FILMS $\text{FeSi}_2\text{-}\beta$

Les propriétés optiques des films de  $\text{FeSi}_2\text{-}\beta$  polycristallins ont été d'abord étudiées par M.C. BOST et J.E. MAHAN [I.9] par des mesures de transmission et de réflexion. Plus systématiquement, une étude des propriétés optiques et électroniques de films de  $\text{FeSi}_2\text{-}\beta$  polycristallins a été menée par C.A.DIMITRIADIS et al. [I.10]. Le caractère semiconducteur avec un gap de 0.85 eV est confirmé mais les films ont une grande densité de défauts (de l'ordre de  $10^{19}\text{cm}^{-3}$ ) et une faible mobilité ( $\approx 1\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). Lors de la formation de  $\text{FeSi}_2\text{-}\beta$ , un recuit à plus basse température peut diminuer la concentration de défauts mais peut aussi dégrader la conductivité électrique par une moins bonne cristallisation. L'amélioration de la qualité des films devient donc un problème important. Il faut

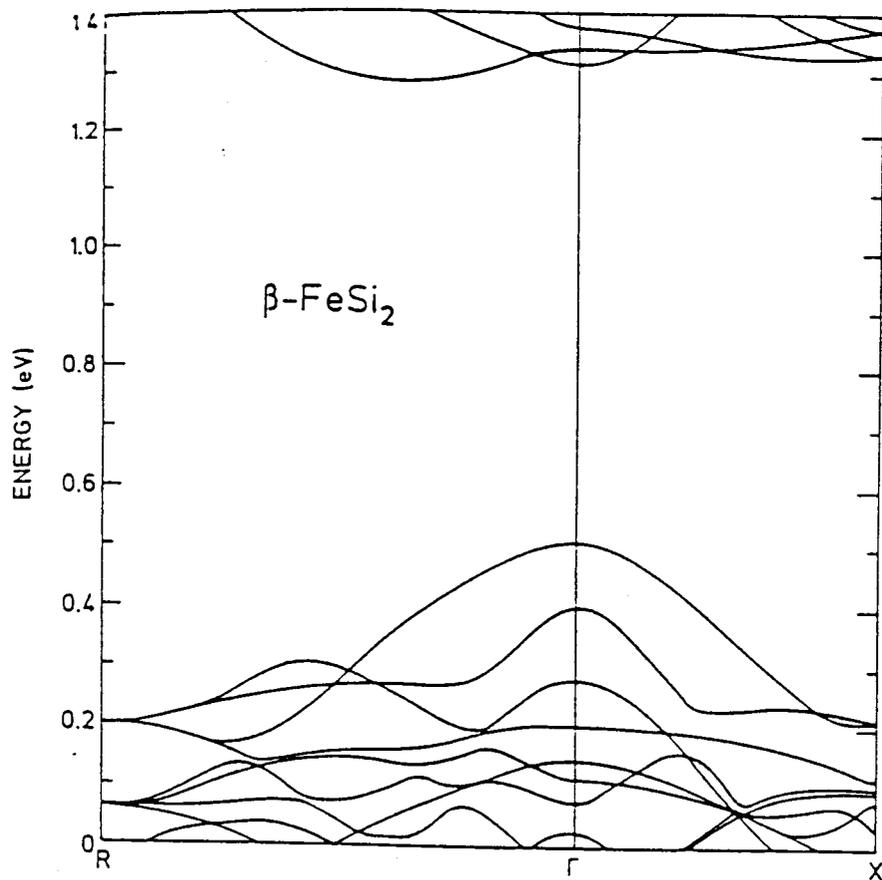


Fig.I.4: Structure de bande pour  $\text{FeSi}_2\text{-}\beta$ .TX-(100), TR-(111). D'après [I.8].

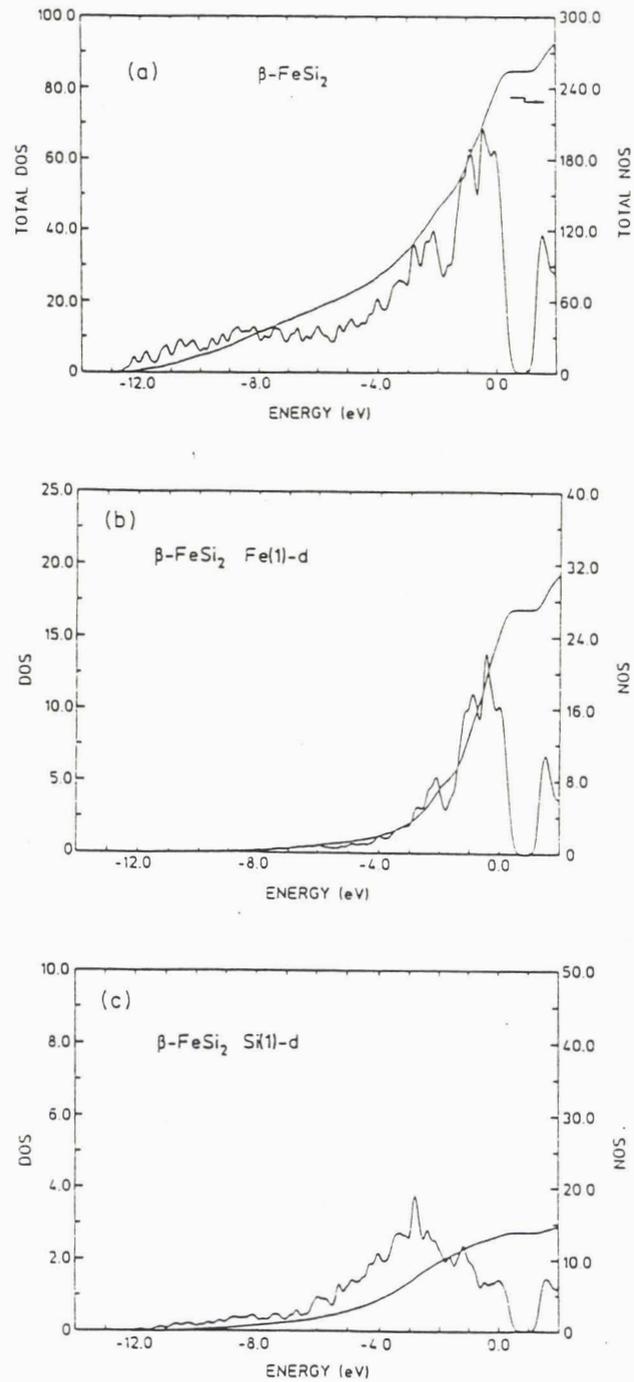


Fig.I.5: Densités d'états totales et partielles pour  $\text{FeSi}_2\text{-}\beta$ . a): totale, b):  $\text{Fe}(1)d$ , c):  $\text{Si}(1)p$ . D'après [I.8].

remarquer que, jusqu'à présent, toutes ces propriétés ont été mesurées sur des films polycristallins : il reste donc à caractériser les films épitaxiés. Il est donc nécessaire d'examiner les problèmes fondamentaux liés à la formation des interfaces et des couches minces pour le système fer-silicium.

#### I.4. FORMATION DE L'INTERFACE INITIALE FE-SI

Les études portant sur la formation de l'interface Fe-Si par suivi du dépôt de Fe sur Si à température ambiante n'ont fait l'objet que de quelques publications. De plus, les résultats font apparaître d'importants désaccords.

URANO et al. [I.11], par des mesures LEED-I(V) ainsi que par UPS résolue angulairement, ont montré que l'interface Fe/Si(111) est abrupte avec une croissance couche par couche d'un film de fer.

Par contre, les autres groupes interprètent leurs résultats en termes d'interface diffuse avec formation de composés  $Fe_xSi_y$ . Cependant, des désaccords existent encore dans ce cas. UFUKTEPE et al. [I.12] ont observé par photoémission résolue angulairement la formation de FeSi à 4 Å de fer suivie par celle de  $Fe_3Si$  à 8 Å. Par contre, d'après les observations de De CRESCENZI et al. [I.13] en BIS et XPS, la phase  $FeSi_2-\beta$  est formée après dépôt de 1-2 Å de fer précédant la croissance tridimensionnelle d'ilôts de fer pur jusque  $\simeq 40$  Å.

La caractérisation de l'interface initiale Fe-Si à température ambiante est d'une importance cruciale car, si l'interface est diffuse, ce qui est souvent le cas pour les systèmes métaux de transition-silicium, les phases formées à l'interface peuvent servir de précurseurs pour l'épitaxie. Dans les cas favorables, ces phases peuvent servir de couches tampons pour l'épitaxie des disiliciures. C'est pour cette raison que l'on a réussi à obtenir des films épitaxiés ( $NiSi_2$ ,  $CoSi_2$ ) de bonne qualité à température ambiante [I.14, I.15]. Dans le cas contraire, pour le système Pd-Si, la formation initiale de la phase  $Pd_2Si$  est responsable de la difficulté d'obtenir la phase PdSi [I.16]. Pendant la formation des phases de

siliciures, la nucleation et la croissance d'un siliciure peut dépendre des énergies d'interfaces déterminées par la structure de ces interfaces. Ces aspects importants restent à identifier pour le système Fe-Si.

#### I.5. LA CROISSANCE DES FILMS DE $\text{FeSi}_2$ - $\beta$ SUR SUBSTRAT SI

La phase  $\text{FeSi}_2$ - $\beta$  peut être épitaxiée sur silicium (111) suivant les relations  $\text{FeSi}_2$ - $\beta$  (110)//Si (111) ou  $\text{FeSi}_2$ - $\beta$  (101)//Si(111) qui ont été pour la première fois suggérées par CHENG et al. [I.17, I.18]. Une étude plus systématique de l'épitaxie a été faite par N. CHERIEF et al. [I.19] avec la méthode d'épitaxie en phase solide (SPE), l'épaisseur du film du siliciure étant d'environ 100Å. Des films épitaxiés plus épais ont également été obtenus mais toujours d'une épaisseur largement inférieure à 1000Å et avec une concentration de défauts très importante.

Par ailleurs, d'après le diagramme de phase binaire Fe-Si, il existe plusieurs phases pouvant être obtenues par recuit d'un film de fer déposé sur silicium [I.2] telles  $\text{Fe}_3\text{Si}$ , FeSi et  $\text{FeSi}_2$ . L'ordre d'apparition des phases intermédiaires formées lors du recuit est important pour obtenir la phase finale. Dans ce cas, mis à part l'étude menée par CHEHG et al [I.17, I.18], peu d'études ont été faites sur les mécanismes de formation des phases pendant recuit. ZHU et al. [I.20] ont étudié simplement la séquence de formation des phases lors du recuit d'un film de 32 Å de fer par spectroscopie d'électrons Auger (AES) et par pertes d'énergie d'électrons (ELS) : ces mesures confirment la formation des phases FeSi ainsi que  $\text{FeSi}_2$ .

Enfin, jusqu'à présent et à notre connaissance, aucune étude portant sur la formation des films ultra-minces de disiliciure de fer épitaxié n'a été publiée. Ces films sont a priori difficiles à obtenir mais sont très importants pour étudier les propriétés structurales et électroniques de l'interface siliciure-silicium. D'autre part, ces films ultra-minces peuvent servir de couches tampons pour épitaxier un film plus épais : c'est une méthode qui est souvent utilisée pour faire croître des films épitaxiés épais de siliciures ( $\text{CoSi}_2$ ,  $\text{NiSi}_2$ ) . L'avantage de cette méthode est de diminuer considérablement la concentration de défauts [I.21].

Motivés par les propriétés intéressantes de la phase  $\text{FeSi}_2\text{-}\beta$ , nous avons entrepris une étude fondamentale portant sur la formation de l'interface initiale Fe-Si ainsi que sur les conditions de croissance de  $\text{FeSi}_2$  (épaisseur des films déposés, temps et température de recuit) par la méthode SPE afin d'évaluer l'influence des conditions de préparation sur la qualité des films obtenus.

## BIBLIOGRAPHIE

- I.1. "Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys",  
édité par R. HULTGREN, P.D. DESAI, D.T. HAWKINS, M. GLEISER, K.K.  
KELLEY-American Society for Metals.
- I.2. S.S. LAU, J.S.Y. FENG, J.O. OLOWOLAFE, M.A. NICOLET  
Thin solid Films. 25, 415 (1975).
- I.3. B. EGERT, G. PANZNER  
Phys. Rev. B29, 2091 (1948).
- I.4. O. NAKANISHI, A. YANASE, A. HASEGAWA  
J. Magn. Magn. Mater. 15-18, 879 (1980).
- I.5. N. CHERIEF  
Thèse de doctorat - Université Joseph Fourier de Grenoble, 1989.
- I.6. Y. DUSAUSOY, J. PROTAS, R. WANDJI, B. ROQUES  
Acta Cryst. B27, 1209 (1971).
- I.7. R. EPPENGA  
J. Appl. Phys. 68, 3027 (1990).
- I.8. N.E. CHRISTENSEN  
Phys. Rev. B42, 7148 (1990).
- I.9. M.C. BOST, J.E. MAHAN  
J. Appl. Phys. 58, 2696 (1985).
- I.10. C.A. DIMITRIADIS, J.H. WERNER, S. LOGOTHETIDIS, M. STUTZMANN, J.  
WEBER, R. NESPER  
J. Appl. Phys. 68, 1726 (1990).

- I.11. T. URANO, T. OGAWA, T. KANAJI, F. FUJIMOTO  
J. Vac. Sci. Technol. A5, 2046 (1987).
- I.12. Y. UFTKTEPE, M. ONELLION  
Sol. State. Comm. 76, 191 (1990).
- I.13. M. DE CRESCENZI, G. GAGGIOTTI, N. MOTTA, F. PATELLA, A. BALZAROTTI,  
J. DERRIEN  
Phys. Rev. B42, 5871 (1990).
- I.14. R.T. TUNG, F. SCHREY  
Appl. Phys. Lett. 54, 852 (1988).
- I.15. R.T. TUNG, F. SCHREY  
Appl. Phys. Lett. 55, 256 (1989).
- I.16. R.J. NEMANICH, C.M. DOLAND, R.T. FULKS, F.A. PONCE  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 54, 255 (1986).
- I.17. H.C. CHENG, L.J. CHEN, T.R. YOUR  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 25, 441 (1984).
- I.18. H.C. CHENG, T.R. YEW, L.J. CHEN  
J. Appl. Phys. 57, 5246 (1985).
- I.19. N. CHERIEF, C. D'ANTERROCHES, R.C. CINTI, T.A. NGUYEN TAN, J. DERRIEN  
Appl. Phys. Lett. 55, 1671 (1989).
- I.20. Q.G. ZHU, H. IWASAKI, E.D. WILLIAMS, R.L. PARK  
J. Appl. Phys. 60, 2629 (1986).
- I.21. R.T. TUNG  
J. Vac. Sci. Technol. A7, 598 (1989).

## CHAPITRE II

### SPECTROSCOPIES D'ÉLECTRONS

#### II.1 INTRODUCTION

La distribution énergétique des électrons émis sous bombardement électronique contient de nombreuses informations sur la composition atomique de la surface bombardée ainsi que sur sa structure électronique et cristallographique. Le but de ce chapitre est de présenter et d'illustrer différentes spectroscopies d'électrons accessibles à l'aide de cette distribution énergétique et de montrer leur complémentarité.

Un faisceau d'électrons d'énergie  $E_p$  et d'intensité  $I_p$  est focalisé sur la surface de l'échantillon. La distribution énergétique des électrons émis par la cible a l'allure indiquée sur la figure II.1. On peut diviser ce spectre en trois parties principales :

(a) les électrons diffusés élastiquement par l'échantillon. Dans le cas d'électrons peu énergétiques (100 eV) et d'un échantillon cristallin, ces électrons apportent une information structurale sur la surface observée en diffraction d'électrons lents.

(b) les électrons diffusés inélastiquement ayant perdu de l'énergie par excitation électronique dans une ou plusieurs collisions au cours de leur trajet dans le solide (excitations collectives, transitions interbandes). Leur référence énergétique est donc le pic élastique. La spectroscopie associée est la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons.

(c) les électrons incidents ayant perdu de l'énergie pour ioniser les électrons des niveaux de coeur des atomes dans le solide font apparaître

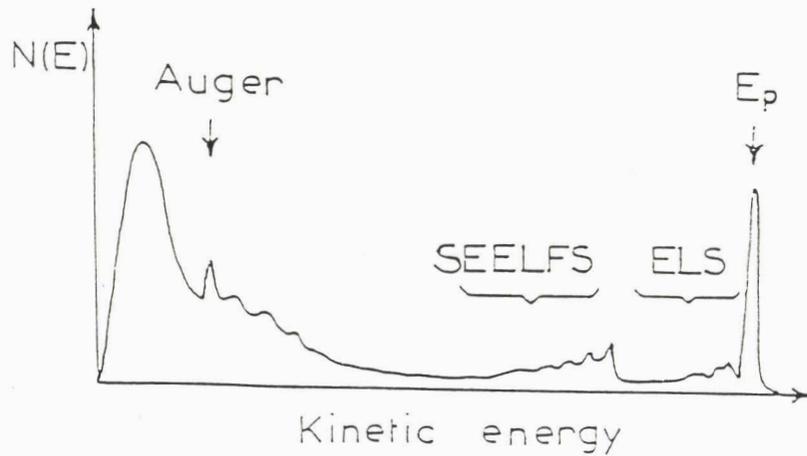


Fig.II.1: Distribution énergétique des électrons émis par une surface sous bombardement électronique.

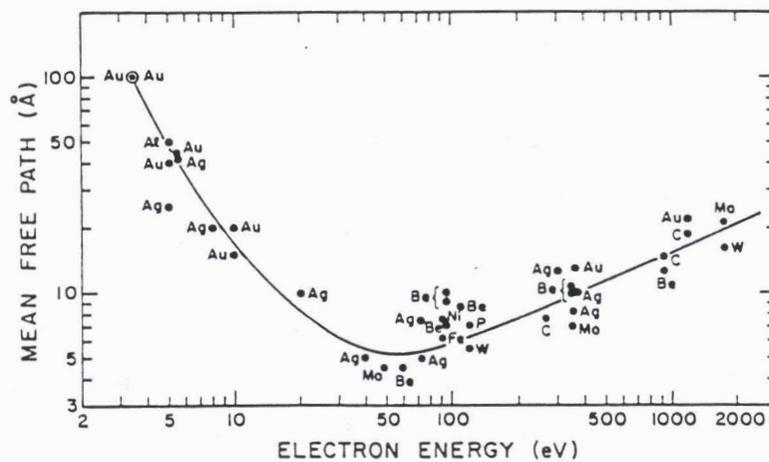


Fig.II.2: courbe universelle: libre parcours moyen inélastique en fonction de l'énergie. D'après [II.1].

des pics dans la distribution  $N(E)$  qui correspondent aux seuils d'ionisation. Sur la distribution  $N(E)$ , ces seuils sont précédés par de faibles oscillations caractéristiques de l'ordre local dans le solide : la spectroscopie correspondante est la spectroscopie SEELFS.

(d) les électrons secondaires ayant été éjectés du solide lors de l'interaction d'un électron diffusé inélastiquement avec un atome. La distribution d'électrons secondaires présente des pics liés à l'émission d'électrons Auger correspondant à la relaxation d'un état excité. La spectroscopie associée est la spectroscopie Auger.

Pour la majeure partie des spectroscopies d'électrons, l'information caractéristique de surface est contenue dans l'énergie  $E$  et le vecteur d'onde  $\vec{k}$  de l'électron issu de la surface. Ceci signifie que cette information sera modifiée par les chocs élastiques ou inélastiques subis par l'électron lors de son transport vers l'interface solide-vide. Dans le volume d'un matériau, la probabilité de choc inélastique est proportionnelle à la longueur  $dx$  parcourue dans le solide et au nombre d'électrons ayant parcouru la longueur  $dx$ . On peut donc écrire, en supposant que la variation du courant transmis est proportionnelle à la probabilité de choc inélastique :

$$dI = -I \frac{dx}{\lambda}$$

soit :

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right)$$

où  $\lambda$  est appelé libre parcours moyen inélastique de l'électron. Celui-ci est inversement proportionnel à la partie imaginaire de la réponse diélectrique  $1/\epsilon(q,\omega)$  et peut s'écrire de la façon suivante [II.1] :

$$\lambda^{-1} = \frac{m \cdot e^2}{\pi \hbar E} \int \frac{dq}{2q} \int d\omega \operatorname{Im}\left(\frac{-1}{\epsilon(q,\omega)}\right) U(E - E_{\min} - \hbar\omega)$$

avec :  $E$  : l'énergie de l'électron

$q$  : le moment transféré dans l'excitation

$\hbar\omega$  : l'énergie transférée dans l'excitation

$E_{\min}$  : l'énergie de Fermi

$U(E-E_{\min}-\hbar\omega)$  : la fonction échelon de Heaviside

La formule ci-dessus nous indique que le libre parcours moyen dépend directement de l'énergie de l'électron et de la nature du matériau considéré par l'intermédiaire de  $\text{Im}(-1/\epsilon(q,\omega))$ .

Pratiquement, pour les spectroscopies d'électrons, on utilise plutôt des formules empiriques telle celle de SEAH et DENCH [II.2] :

$$\lambda = \frac{538a}{E^2} + 0.41 a^{1.5} \sqrt{E}, \text{ pour les éléments}$$

$$\lambda = \frac{2170a}{E^2} + 0.72 a^{1.5} \sqrt{E}, \text{ pour les composés inorganiques}$$

où  $a$  est l'épaisseur moyenne d'une couche et  $E$  est l'énergie de l'électron. La courbe correspondante (fig.II.2) est appelée "courbe universelle" et présente un minimum large autour de 100 eV.

## II.2. SPECTROSCOPIE D'ELECTRONS AUGER

### II.2.1. Cas de l'atome libre

L'émission d'un électron Auger est un processus de relaxation non-radiative qui peut être provoquée par diverses sources d'excitation (rayons X, ions, électrons). Nous nous intéresserons ici seulement à l'excitation induite par un faisceau d'électrons.

#### \*a Aspect énergétique

L'émission d'un électron Auger s'effectue à partir d'un atome ionisé sur une couche profonde. Cette émission se fait en deux temps (fig.II.3):

- remplissage de la lacune A par un électron d'un niveau moins énergétique B (le temps de relaxation est de l'ordre de  $10^{-14}$  à  $10^{-17}$  s);
- transfert de l'énergie  $E_A - E_B$  à un électron d'un niveau C tel que :

$$E_C < E_A - E_B$$

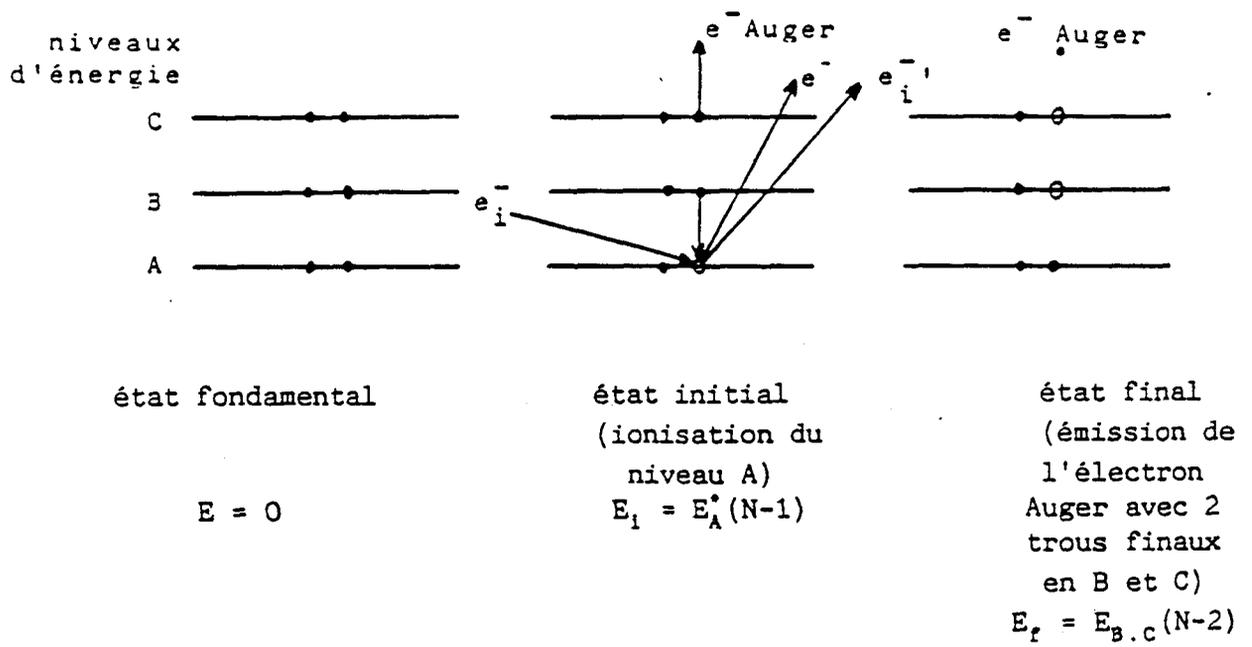


Fig.II.3: Processus Auger dans un atome libre.

Cet électron, appelé électron Auger, a une énergie cinétique bien définie [II.3] :

$$E_A(ABC;X) = E_L(A) - E_L(B) - E_L^*(C)$$

où X exprime le terme spectroscopique de la transition. Dans la formule ci-dessus,  $E_L(A)$  et  $E_L(B)$  sont les énergies de liaison des électrons A et B et  $E_L^*(C)$  est l'énergie de liaison de l'électron C pour l'atome ayant un trou sur la couche B. Si l'on tient compte de l'effet de relaxation dynamique (positive), l'énergie de liaison va diminuer d'un montant  $E_R$  et, dans ce cas, les différents termes peuvent s'exprimer par :

$$E_L(A) = \epsilon(A) - E_R(A)$$

$$E_L(B) = \epsilon(B) - E_R(B)$$

$$E_L^*(C) = \epsilon^*(C) - E_R^*(C)$$

De plus,  $\epsilon^*(C)$  peut s'écrire :

$$\epsilon^*(C) = \epsilon(C) + F_{BC} - R_{BC}$$

où  $F_{BC}$  traduit l'augmentation de l'énergie de liaison  $\epsilon(C)$  lorsqu'il manque un électron B : c'est l'énergie d'interaction entre deux trous dans l'état final et  $R_{BC}$  est un terme de relaxation qui traduit la diminution de l'énergie  $\epsilon(C)$  lorsqu'il y a eu relaxation vers le trou B.

L'expression finale de l'énergie cinétique de l'électron Auger est donc [II.4] :

$$E_A(ABC;X) = E_L(A) - E_L(B) - E_L(C) - F_{BC}^a + R_{BC}^a + \Delta E_R^a(C)$$

avec :

$$\Delta E_R^a(C) = E_R^*(C) - E_R(C)$$

où a est un symbole signifiant atomique.

\*b. Intensité du signal Auger émis par un atome isolé

L'intensité du signal Auger émis par un atome isolé, recueilli dans l'analyseur puis amplifié, peut être représentée par l'expression [II.5]:

$$I = F \cdot \Phi_p \cdot \sigma(U) \cdot \gamma$$

où  $F$  est un coefficient de proportionnalité,  $\Phi_p$  est le flux d'électrons primaires,  $\sigma(U)$  est la section efficace d'ionisation du niveau profond et  $\gamma$  est la probabilité de relaxation par émission Auger.

La section efficace d'ionisation  $\sigma$  est fonction du rapport  $U = E_p/E_c$  entre l'énergie des électrons primaires et l'énergie critique d'ionisation [II.6].

La probabilité de relaxation par émission Auger  $\gamma$  est liée au numéro atomique  $Z$  de l'élément par la relation de BURHOP [II.7] :

$$\gamma = \frac{a / Z^4}{1 + a / Z^4}$$

où  $a$  est un paramètre dépendant des niveaux considérés (K,L,M).

Nous appelons  $F$  le coefficient regroupant tous les facteurs de proportionnalité : angle de collection, transmission de l'analyseur, gain du multiplicateur d'électrons et amplification. Si toutes les conditions expérimentales de mesure restent identiques, nous pouvons donc considérer le produit :

$$\alpha = F \cdot \sigma(U) \cdot \gamma$$

comme caractéristique de la transition Auger considérée : nous l'appellerons coefficient de sensibilité. L'intensité Auger s'écrit alors :

$$I = \alpha \cdot \Phi_p$$

### II.2.2. Ejection d'un électron Auger d'un solide

Si l'énergie des électrons Auger émis par un atome isolé peut être calculée par des méthodes relativement simples, le problème devient beaucoup plus complexe lorsqu'on passe de l'atome isolé au solide : en effet, dans ce cas, les niveaux discrets font place à des bandes d'énergie. Nous distinguerons les transitions entre niveaux de coeur et les transitions faisant intervenir la bande de valence. Les transitions entre niveaux de coeur s'interprètent classiquement à l'aide du formalisme décrit dans le cas précédent. Un élargissement et un déplacement en énergie des pics sont les principales manifestations de l'état solide et rendent compte des effets inélastiques et des effets de relaxation extra-atomique. Une telle structure quasi-atomique est également présente dans les transitions de type AVV faisant intervenir des électrons de valence lorsque la valeur de l'interaction de coulomb  $U_{eff}$  entre les deux trous dans l'état final est supérieure à deux fois la largeur de la bande de valence :  $U_{eff} \geq 2W$  [II.8]. C'est le cas des métaux de transition dont la bande d est étroite. Par contre si  $U_{eff} \leq 2W$ , les effets de corrélation sont faibles et le spectre Auger pourra être interprété à partir de la forme de la densité d'états (produit de convolution). C'est le cas par exemple de la raie LVV du silicium. Dans ce cas, l'énergie de la transition ne peut plus être décrite par les relations établies pour les transitions quasi-atomiques.

#### \*a Energie de liaison et déplacement chimique

Dans le cas où l'électron Auger résulte de transitions n'impliquant que des niveaux de coeur A,B,C, son énergie peut s'exprimer de la même façon que pour l'atome libre [cf.§ II.2.1]. Cependant, comme l'état final doublement chargé altère la distribution de charge locale, il faut ajouter deux termes qui expriment l'effet de relaxation extra-atomique [II.9] :

$$E_A(ABC,X) = E_L(A) - E_L(B) - E_L(C) - F_{BC}^a + R_{BC}^a + R_{BC}^{ea} + \Delta E_R^a(C) + \Delta E_R^{ea}(C)$$

Si l'environnement chimique de cet atome est modifié, le déplacement Auger s'exprime alors par :

$$\Delta E(ABC, X) = \Delta E_L(A) - \Delta E_L(B) - \Delta E_L(C) + \Delta R_{BC}^{ea} + \Delta E_R^{ea}(C)$$

Cette équation est devenue un outil usuel pour évaluer la contribution de l'environnement chimique à l'énergie Auger. De façon générale, on peut observer, en comparant les résultats d'X-AES et d'XPS, que les déplacements en énergie mesurés en spectroscopie Auger sont supérieurs à ceux mesurés en photoémission. Ceci provient du fait que l'émission du photoélectron se fait à partir d'un état monoionisé tandis qu'en AES, l'état final est doublement ionisé, ce qui s'accompagne d'une différence d'énergie de relaxation. Les déplacements en énergie mesurés en Auger reflètent les perturbations du potentiel atomique dues à la formation des liaisons chimiques. L'origine du déplacement chimique se comprend facilement dans le cadre d'un modèle simple faisant intervenir des charges électrostatiques [II.10].

Pour notre part, nous utiliserons les relations ci-dessus afin de déduire expérimentalement une corrélation entre la liaison chimique fer-silicium et la formation des siliciures pour les transitions impliquant des niveaux profonds (Si KLL pour le silicium, Fe LMM pour le fer) des éléments dans divers siliciures de fer.

#### \*b. Intensité du signal Auger émis par un solide

##### b.1 *Atténuation des électrons Auger*

Lorsque l'atome n'est plus isolé mais placé dans une matrice, les électrons Auger émis subissent des collisions inélastiques. L'intensité des électrons Auger recueillis en surface sans avoir perdu d'énergie décroît de façon exponentielle en fonction de la distance  $Z$  parcourue :

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{Z}{\lambda_a \cos\theta_a}\right)$$

La profondeur d'échappement  $\lambda_a \cos\theta_a$  est la distance normale à la surface pour laquelle l'intensité est réduite du facteur  $e=2,72$  et  $\theta_a$  est l'angle

d'entrée de l'analyseur. Si l'on exprime la distance  $Z$  par le nombre  $i$  de mono-couches d'épaisseur  $d$  traversées par les électrons Auger qui s'échappent, l'équation ci-dessus devient :

$$I^{(i)} = I_0 \exp \left( - \frac{i \cdot d}{\lambda_a \cos \theta_a} \right)$$

Si l'on appelle  $k_1$  le coefficient d'atténuation du signal par une mono-couche :

$$k_1 = \exp \left( - \frac{d}{\lambda_a \cos \theta_a} \right)$$

il vient :

$$I^{(i)} = I_0 \cdot k_1^i = \alpha \cdot \Phi_p \cdot k_1^i$$

### b.2. Facteur de rétrodiffusion

L'ionisation des atomes est provoquée non seulement par les électrons primaires d'énergie  $E_p$  mais aussi par les électrons rétrodiffusés inélastiquement pour autant que leur énergie soit supérieure à l'énergie critique d'ionisation  $E_c$ . Ceci conduit à une augmentation du rendement Auger traduit par l'introduction du facteur de rétrodiffusion  $r$  dans l'expression du courant Auger. SHIMIZU et al. [II.11] ont obtenu des expressions analytiques pour ce facteur  $r$  qui croît avec le numéro atomique  $Z$  et décroît avec le rapport  $U = E_p / E_c$  :

pour une incidence normale :

$$r = 1 + (2.34 - 2.10 Z^{0.14}) U^{-0.35} + (2.58 Z^{0.14} - 2.98)$$

pour une incidence à  $45^\circ$  :

$$r = 1 + (1.21 - 1.39 Z^{0.13}) U^{-0.33} + (1.94 Z^{0.13} - 1.88)$$

L'intensité Auger recueillie s'écrit :

$$I^{(i)} = \alpha \Phi_p k_1^i r^{(i)}$$

Le signal Auger recueilli pour l'élément A avec le nombre d'atomes  $N_A^{(i)}$  situés dans le plan d'ordre i sera :

$$I_A = \sum_{i=0}^{\infty} \alpha_A \Phi_p k_A^i N_A^{(i)} r^{(i)}$$

Si  $\alpha_A$  et  $\Phi_p$  sont indépendants de la position du plan :

$$I_A = \alpha_A \Phi_p \sum_{i=0}^{\infty} k_A^i N_A^{(i)} r^{(i)}$$

### II.3. DIFFRACTION D'ELECTRONS LENTS

La technique de diffraction d'électrons lents (DEL) est utilisée dans la plupart des cas pour déterminer la structure cristallographique des surfaces. Le principe est le même que celui de la diffraction des ondes électromagnétiques mais la diffraction d'électrons lents est sensible aux quelques plans atomiques superficiels.

#### II.3.1. Définition et notation

Une surface cristalline peut être considérée comme un plan dans lequel la maille élémentaire est déterminée par un parallélogramme minimal : le réseau périodique de surface est alors défini par deux vecteurs  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$ . A partir de ceux-ci, on peut construire le réseau réciproque (fig.II.4) qui est un réseau de l'espace de Fourier associé :

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi \delta_{ij}$$

Par conséquent, un vecteur réciproque  $\vec{g}_{hk}$  est défini par :

$$\vec{g}_{hk} = h \vec{a}_1^* + k \vec{a}_2^* \quad h, k \text{ entiers}$$

Il est facile de montrer que :

$$|\vec{g}_{hk}| = 2\pi/d_{hk}$$

où  $d_{hk}$  est la distance entre les plans réticulaires d'indices (hk).

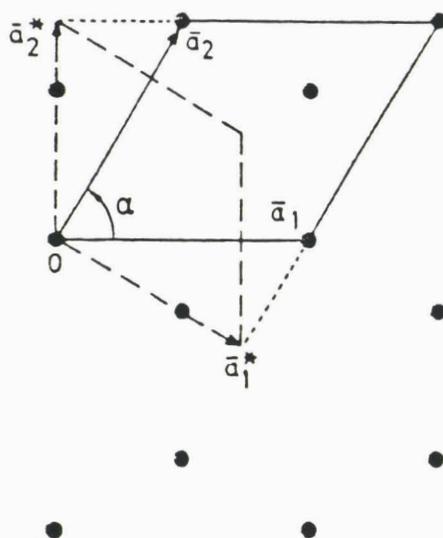


Fig.II.4: Mailles élémentaires des réseau direct et réseau réciproque de surface.

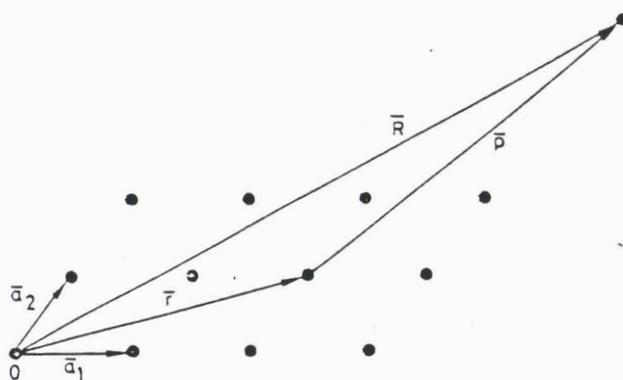


Fig.II.5: Diffusion des électrons incidents par la surface dans le cadre cinématique.

### II.3.2. Condition de diffraction

Cette condition peut être déduite simplement à partir de considérations cinématiques. Si les électrons incidents sont représentés par une onde plane :

$$A(\vec{r}) = A_0 \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)]$$

l'amplitude de l'onde diffusée dans la direction  $\vec{R}$  (fig.II.5) sera proportionnelle à :

$$\int \int d\vec{S} n(\vec{r}) \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - k r \cos(\vec{r}, \vec{R}))]$$

où  $n(\vec{r})$  représente la densité d'électrons au point  $\vec{r}$ . Si  $\vec{k}'$  représente le vecteur de l'onde diffusée tel que  $|\vec{k}'| = |\vec{k}| = 2\pi/\lambda$ , en introduisant le facteur de structure atomique  $f$  et en tenant compte du fait que la diffusion est causée par les noeuds du réseau, on obtient :

$$A(\vec{R}) = A_0 f \sum_m \sum_n \exp -i(m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2) \cdot \Delta\vec{k}$$

où  $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$ . En supposant qu'il y a  $M \times N$  mailles élémentaires qui participent à la diffusion, on obtient :

$$A^2 = A_0^2 |f|^2 \frac{\sin^2 \frac{1}{2} M \vec{a}_1 \cdot \Delta\vec{k}}{\sin^2 \frac{1}{2} \vec{a}_1 \cdot \Delta\vec{k}} \times \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N \vec{a}_2 \cdot \Delta\vec{k}}{\sin^2 \frac{1}{2} \vec{a}_2 \cdot \Delta\vec{k}}$$

L'intensité de diffusion sera maximum lorsque :

$$\vec{a}_1 \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi h \text{ et } \vec{a}_2 \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi k$$

Ceci peut être réduit à :

$$\vec{a}_1 \cdot \Delta\vec{k}_s = 2\pi h \text{ et } \vec{a}_2 \cdot \Delta\vec{k}_s = 2\pi k$$

où  $\Delta\vec{k}_s$  est la projection de  $\Delta\vec{k}$  parallèle à la surface. Finalement, on

obtient la condition de diffraction suivante :

$$\vec{k}_s' = \vec{k}_s + \vec{g}_{hk}$$

Remarquons que cette condition est nécessaire mais pas suffisante puisque le facteur de structure atomique lié au remplissage atomique de la maille peut lui aussi s'annuler. Ce facteur prend la forme suivante:

$$f = \sum_1^p f_i \exp 2\pi i (x_i h + y_i k)$$

où  $f_i$  est le facteur atomique pour l'atome  $i$ ,  $p$  est le nombre d'atomes dans une maille et  $x_i, y_i$  sont les coordonnées dans la base directe.

La condition de diffraction peut se traduire par une construction géométrique des directions de diffraction à l'aide du réseau réciproque que l'on l'appelle la construction d'Ewald (fig.II.6). Les directions de diffraction sont les directions obtenues en joignant le centre de la sphère d'Ewald aux points de la sphere qui sont aussi des noeuds du réseau réciproque.

En ce qui nous concerne, la diffraction d'électrons lents nous servira d'une part à contrôler la surface initiale Si(111) et d'autre part à mettre en évidence l'épitaxie des siliciures sur Si(111).

#### II.4. SPECTROSCOPIE DE PERTES D'ENERGIE DES ELECTRONS

Les interactions électron-électron donnent naissance à des pertes d'énergie comprises entre 100 meV et 30 eV que l'on peut classer en deux catégories différentes : pertes d'énergie dues à l'excitation de modes collectifs et pertes d'énergie dues à des excitations individuelles.

Une description générale de la diffusion des électrons dans les solides peut être construite microscopiquement par la théorie quantique. Sous certaines approximations, cette description peut être réduite à une forme semiclassique qui est pourtant utilisable : c'est la théorie diélectrique.

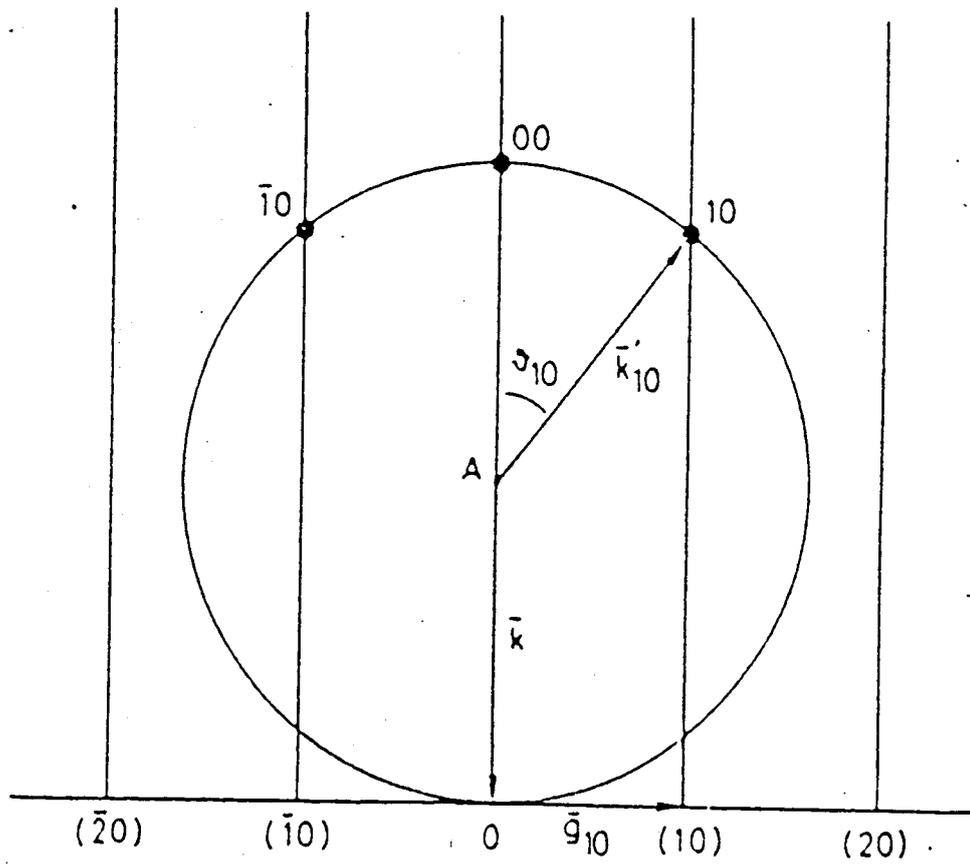


Fig.II.6: Construction de la sphère d'Ewald dans l'espace réciproque.

### II.4.1. Traitement diélectrique de l'interaction inélastique électron-matière

#### \*a Fonction de pertes d'énergie

La probabilité  $P(\omega, q)$  pour un électron incident de transférer l'énergie  $\hbar\omega$  et l'impulsion  $\hbar q$  aux électrons du solide peut s'écrire [II.12] :

$$P(\omega, q) = \frac{A}{q^2} \operatorname{Im} \left( - \frac{1}{\epsilon(q, \omega)} \right)$$

dans laquelle la fonction  $\epsilon(q, \omega)$  est appelée fonction diélectrique qui est complexe :

$$\epsilon(q, \omega) = \epsilon_1(q, \omega) + i\epsilon_2(q, \omega)$$

La fonction  $\operatorname{Im} \left( - \frac{1}{\epsilon(q, \omega)} \right)$  est la fonction de perte d'énergie dans un milieu continu, autrement dit, c'est une fonction de perte d'énergie en volume qui peut s'écrire :

$$\operatorname{Im} \left( - \frac{1}{\epsilon(q, \omega)} \right) = \frac{\epsilon_2(q, \omega)}{\epsilon_1^2(q, \omega) + \epsilon_2^2(q, \omega)}$$

Dans le cas où le milieu est semi-infini, la fonction de perte en surface peut s'exprimer par :

$$\operatorname{Im} \left( - \frac{1}{\epsilon(q, \omega) + 1} \right) = \frac{\epsilon_2(q, \omega)}{(\epsilon_1(q, \omega) + 1)^2 + \epsilon_2^2(q, \omega)}$$

#### \*b. Excitations collectives du gaz électronique: plasmons

##### b.1. *Plasmon de volume*

Si l'on suppose un transfert d'impulsion nul au cours de l'interaction électron-solide, la constante diélectrique longitudinale tend

vers la constante diélectrique transversale (ou optique) :

$$\epsilon(0, \omega) = \epsilon(\omega)$$

La fonction de perte présentera alors un pôle très intense pour  $\epsilon(\omega)=0$ . Ce pôle correspond à une excitation collective d'électrons.

Les électrons de valence du solide peuvent se comporter dans certains cas (matériaux métalliques) comme un gaz d'électrons libres dans un milieu rendu électriquement neutre par la présence des coeurs ioniques positifs. Une oscillation collective du nuage électronique peut apparaître sous l'effet d'une excitation extérieure. Si on néglige l'amortissement de cette oscillation, sa fréquence dans le volume du solide, déduite d'une approximation classique, dépend essentiellement de la densité des électrons de valence  $n$  :

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

où  $m$  et  $e$  sont la masse et la charge de l'électron.

Dans le cas des semiconducteurs et isolants, on ne peut plus considérer tous les électrons comme des électrons libres. Dans ce cas les électrons liés sont traités par l'introduction d'une fréquence propre  $\omega_n$  de sorte que, en négligeant les collisions, la fonction diélectrique s'exprime par [II.13] :

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\Delta^2 - \omega^2}$$

où  $\Delta = \omega_n$ .

### b.2. Plasmon de surface

Si l'on prend en compte la présence de la surface, un deuxième type d'oscillations collectives apparaît. Pôle de la fonction de perte en surface, il est défini par  $\epsilon(\omega)+1=0$ . Sa pulsation  $\omega_s$  est liée à  $\omega_p$  par:

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+\epsilon}}$$

où  $\epsilon$  est la constante diélectrique optique du milieu présent à la surface supposée plane.

### b.3. Couplage des plasmons de surface: plasmons d'interface

Supposons un système métal-semiconducteur où un film M métallique d'épaisseur D est déposé sur un substrat S semiconducteur, la zone intermédiaire s'étendant sur une épaisseur d. Dans, ce cas on a quatre milieux (vide-film métallique-film intermédiaire-substrat) et trois interfaces. La fonction diélectrique effective pour chaque milieu sera [II.14] :

Le vide :

$$\epsilon_v(\omega) = 1$$

Le film métallique :

$$\epsilon_m(\omega) = 1 - \frac{\omega_{p,m}^2}{\omega^2}$$

La zone intermédiaire :

$$\epsilon_i(\omega) = 1 + \frac{\omega_{p,i}^2}{\Delta_i^2 - \omega^2}$$

et le substrat :

$$\epsilon_s(\omega) = 1 + \frac{\omega_{p,s}^2}{\Delta_s^2 - \omega^2}$$

D'après la continuité du champ électrique aux travers des interfaces et la continuité des composantes normales des vecteurs déplacements électriques, on peut obtenir l'équation valable pour  $k \geq k_{min} \gg \epsilon_1^{1/2} \omega/c$  :

$$\frac{1 - \delta e^{-2kd}}{1 + \delta e^{-2kd}} \frac{\gamma e^{-2kD} + 1}{\gamma e^{-2kD} - 1} \frac{\epsilon_i}{\epsilon_m} = 1$$

où  $\Upsilon = (\epsilon_m - 1) / (\epsilon_m + 1)$  et  $\delta = (\epsilon_i - \epsilon_s) / (\epsilon_i + \epsilon_s)$

Expérimentalement, pour une énergie primaire de 500 eV, une perte d'énergie de 15 eV, le moment transféré minimum vaut :

$$k_{\min} = \Delta E k(E_p) / 2E_p = 0.17 \text{ \AA}^{-1}.$$

Dans les conditions suivantes :

$$d < 3\text{ \AA} \quad (2kd < 1)$$

$$D > 3\text{ \AA} \quad (2kD > 1)$$

L'équation peut être réduite à :

$$\epsilon_m + \epsilon_s = 0$$

Ceci donne la fréquence du plasmon d'interface par l'équation :

$$\frac{\omega_{p,m}^2}{\omega_i^2} + \frac{\omega_{p,s}^2}{\omega_i^2 - \Delta_i^2} = 2$$

Si, de plus,  $\Delta_i = 0$  :

$$\omega_i = \frac{1}{2} (\omega_{p,m}^2 + \omega_{p,s}^2)^{1/2}$$

Dans le cas où la largeur de zone intermédiaire est assez importante, c'est-à-dire  $2kd \gg 1$  et aussi  $2kD \gg 1$ , on obtient :

$$\epsilon_i + \epsilon_m = 0$$

Le plasmon d'interface  $\omega_i$  correspondant est alors donné par :

$$\frac{\omega_{p,i}^2}{\omega_i^2 - \Delta_i^2} + \frac{\omega_{p,m}^2}{\omega_i^2} = 2$$

Ainsi, on peut utiliser ces propriétés des plasmons d'interface pour étudier la formation et la réaction des interfaces entre

métal-semiconducteur et silicure-semiconducteur.

\*c. Excitations électroniques individuelles

Les électrons de valence peuvent également accomplir des transitions entre les différents niveaux énergétiques du solide correspondant aux transitions interbandes (entre la bande de valence et la bande de conduction) et aux transitions intrabandes (à l'intérieur de la même bande). Des transitions mettant en jeu des états de surface intrinsèques et extrinsèques peuvent également intervenir. Ceci peut fournir des informations sur les densités d'états finaux dans le cas où on peut définir les états initiaux.

\*d. Application à l'étude des surfaces et interfaces

Pour la technique ELS, une énergie primaire faible (100-200 eV) est souvent utilisée pour obtenir des informations électroniques localisées sur quelques plans atomiques près de la surface des matériaux ( $\leq 10 \text{ \AA}$ ). L'originalité de cette technique est que l'on peut changer l'énergie primaire arbitrairement. Nous avons montré que [II.1] la profondeur d'échappement des électrons augmente de façon monotone avec l'énergie des électrons au-dessus de 100 eV environ. Il est donc possible de sonder plus profondément les matériaux en augmentant l'énergie primaire. Ceci nous permet, d'une part, d'obtenir une distribution des composés formés en fonction de la profondeur sondée par les électrons incidents et, d'autre part, d'étudier les propriétés électroniques des interfaces dans le cas où des films très minces ( $\leq 50 \text{ \AA}$ ) sont déposés sur le substrat.

## II.5. SPECTROSCOPIE SEELFS

Depuis quelques années, la spectroscopie SEELFS (Surface Extended Energy Loss Fine Structure) s'est développée pour déterminer les structures locales des surfaces et interfaces grâce à sa facilité de mise en oeuvre qui ne nécessite qu'un appareillage de spectroscopie Auger conventionnel et également à sa sensibilité aux phénomènes de surface. Caractéristiques de l'ordre local dans les solides, les spectres SEELFS sont généralement interprétés à l'aide du formalisme développé pour l'EXAFS. Cependant, une différence fondamentale existe entre les deux techniques concernant le mode d'excitation puisqu'en SEELFS, l'excitation se fait avec des électrons.

Les premières observations des structures fines EXAFS après les seuils d'ionisation des atomes dans les solides ont été faites par FRICKE et HERTZ en 1920 [II.15] mais ce n'est que depuis 1970 que la spectroscopie EXAFS est devenue une technique clef pour l'étude de l'ordre local dans les solides grâce à l'utilisation du rayonnement synchrotron. A la même époque, SAYERS et al. [II.16] ont donné une interprétation de l'EXAFS expliquant la modulation de la section efficace d'ionisation par absorption de rayons X au delà du seuil des niveaux de coeur dans les solides. Celle-ci est fondée sur l'existence d'interférences entre l'onde sortante et l'onde retrodiffusée par les atomes voisins de l'atome ionisé. De plus, ils ont montré que l'analyse par transformée de Fourier du signal EXAFS donne directement accès aux distances interatomiques dans les solides. En outre, l'analyse peut fournir des informations sur le nombre de coordination des atomes et leurs propriétés vibrationnelles.

Parallèlement des structures fines contenant des informations comparables à celles de l'EXAFS ont aussi été obtenues par RITSKO et al. [II.17] en 1974 au moyen de la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons rapides (80-300 keV) au travers d'un échantillon ultra-mince (500Å). Par la suite, la modulation de la section efficace inélastique au dessus du seuil s'est appelée Structure Fine Etendue des Pertes d'Énergie d'Électrons (Extended Energy Loss Fine Structure-EXELFS).

Très récemment, la présence de structures fines similaires au cas précédent a été mise en évidence par De CRESCENZI et al. [II.18] en

utilisant un faisceau d'électrons d'énergie beaucoup plus faible ( $\ll 3$  keV) et en analysant les électrons réfléchis par le matériau. L'intérêt de ce mode de travail réside dans sa sensibilité à la surface d'où le nom de "Structure Fine Etendue des Pertes d'Énergie d'Électrons en Surface" (Surface Extended Energy Loss Fine Structure-SEELFS). Par la suite, beaucoup de travaux se sont attachés à démontrer la validité de cette technique. Elle a été appliquée avec succès pour caractériser les surfaces propres [II.19], la formation et la réaction aux interfaces métal-semiconducteur [II.20] et métal-métal [II.21].

L'organisation de ce paragraphe est la suivante : nous rappellerons d'abord les principes physiques de l'EXAFS puis nous essaierons de présenter les théories relatives au SEELFS en discutant les problèmes liés à la spécificité du processus de diffusion électronique afin de préciser les points communs et les différences entre ces deux techniques.

#### II.5.1. Description qualitative de l'EXAFS

Supposons le système formé par un atome et le rayonnement incident. Dans une théorie semi-classique du rayonnement, le couplage entre un électron de l'atome et une onde électromagnétique se traduit par l'opérateur de perturbation :

$$\Omega = \frac{e}{m c} \vec{A} \cdot \vec{p}$$

où  $\vec{A}$  est le potentiel vecteur du rayonnement, soit :

$$\vec{A} = \vec{A}_0 \exp[i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)]$$

où  $\vec{q}$  est le vecteur d'onde de l'onde électromagnétique,  $\omega$  sa pulsation,  $\vec{r}$  le vecteur position et  $\vec{p}$  l'impulsion de l'électron.

Dans le cas d'une absorption, la probabilité de transition par unité de temps entre un état initial  $|\psi_i\rangle$  d'énergie  $E_i$  et un état final  $|\psi_f\rangle$  d'énergie  $E_f$  est donnée par la règle d'or de Fermi [II.22] :

$$W = \frac{2 \pi}{\hbar} \left| \langle \psi_f | \frac{e}{2mc} \vec{A}_0 e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \vec{r} \cdot \vec{p} | \psi_i \rangle \right|^2 \rho(E_f)$$

où  $\rho(E_f)$  est la densité d'états finaux. L'amplitude du vecteur  $\vec{A}_0$  est relié au flux  $\Phi$  de photons incidents par :

$$\Phi = \frac{A_0^2 \omega}{8\pi\hbar c}$$

La section efficace  $\sigma$  associée à la transition est définie par :

$$\sigma = \frac{W}{\Phi}$$

Dans la limite où  $|\vec{q} \cdot \vec{r}| \ll 1$ , ce qui est le cas pour les photons, on aura :

$$\exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) \simeq 1$$

C'est l'approximation connue sous le nom d'approximation dipolaire. Dans cette approximation et dans notre modèle à un électron la section efficace d'absorption X s'écrira donc :

$$\sigma_{i \rightarrow f} = \frac{4\pi^2 e^2 \hbar}{m^2 c h \nu} \left| \langle \psi_f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{p} | \psi_i \rangle \right|^2 \rho(E_f)$$

où  $\vec{\epsilon}$  est un vecteur unitaire dans la direction de polarisation du photon incident et  $\nu$  est sa fréquence.

L'élément de matrice peut être écrit à l'aide du vecteur position de l'électron en utilisant le fait que :

$$[H, \vec{r}] = \frac{\hbar}{im} \vec{p}$$

La section efficace s'écrit alors :

$$\sigma_{i \rightarrow f} = (4\pi^2 e^2 / \hbar c) \cdot E \cdot \left| \langle \psi_f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | \psi_i \rangle \right|^2 \rho(E_f)$$

où  $E$  est l'énergie du photon absorbé. L'énergie correspondante est

communiquée à un électron qui est susceptible de sortir de l'échantillon sous forme de photoélectron.

En EXAFS, pour un atome isolé (fig.II.7a),  $|\psi_i\rangle$  est une fonction d'onde localisée correspondant au niveau de coeur,  $|\psi_f\rangle$  est la fonction d'onde de l'état final qui peut être représentée simplement par une onde sphérique sortante. D'après la formule ci-dessus, on peut prévoir le coefficient d'absorption (fig.II.7a) qui exhibe un pic correspondant à l'ionisation de cet atome puis une décroissance lente et monotone.

Par contre, pour un atome entouré de voisins, le photoélectron éjecté de l'atome excité qui se propage sous forme d'une onde sortante sphérique sera rétrodiffusé par les atomes voisins (fig.II.7b). Comme la rétrodiffusion élastique des photoélectrons est un processus cohérent, l'onde entrante (l'onde rétrodiffusée) interfère avec l'onde sortante au site de l'atome excité modulant alors la section efficace de façon constructive ou destructive selon la distance  $R$  qui sépare l'atome excité de ses voisins. Ce phénomène peut se manifester sur le coefficient d'absorption des photons-X traversant un échantillon (fig.II.7b) pour lequel des structures fines oscillantes apparaissent et peuvent s'étendre sur plusieurs centaines d'électron-volts au delà du seuil d'absorption ( $\geq 30-50$  eV). Compte tenu de son énergie, le libre parcours moyen d'un photoélectron est donc limité à quelques Å, ce qui fait de l'EXAFS une technique spécialement sensible à l'ordre local.

### II.5.2. Description quantitative de l'EXAFS

Il existe plusieurs théories basées soit sur la diffusion simple soit sur la diffusion multiple.

La première théorie simple [II.16] qui donne une interprétation quantitative de l'EXAFS fait appel à l'approximation de diffusion simple et l'approximation de petit atome. Ceci signifie que le centre diffuseur est petit de sorte que l'onde diffusée est considérée comme une onde plane.

D'autre part, une théorie plus formelle [II.23] est construite sur la

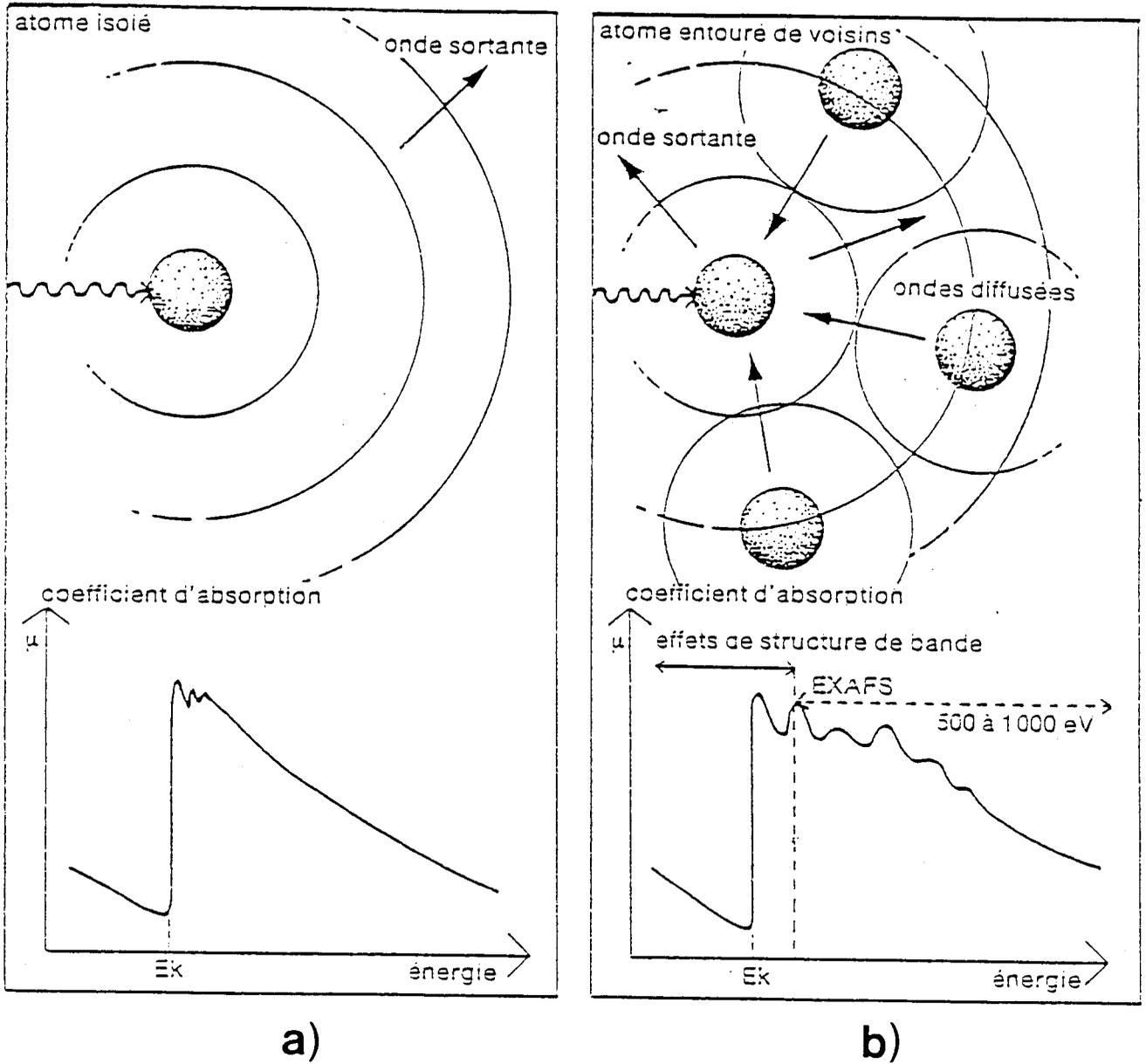


Fig.II.7: Description du mécanisme d'absorption d'un photon par un atome. a): dans le cas d'un atome isolé, b): dans le cas d'un atome entouré de voisins - origine du phénomène EXAFS.

théorie des diffusions multiples introduisant la fonction de Green et sur la généralisation du potentiel de diffusion.

Dans cette partie, nous présentons une dérivation intermédiaire [II.24] basée sur la théorie de la photoémission angulaire qui est plus transparente physiquement et qui nous permettra dans la suite de faire plus facilement une comparaison avec la théorie relative au SEELFS.

Un système se composant d'un atome absorbeur et d'un atome rétrodiffuseur est présenté sur la figure II.8 où l'atome  $j$  qui se trouve en  $r_j$  par rapport l'atome  $i$  est considéré comme diffuseur.

La probabilité d'absorption dans une direction donnée  $\vec{k}$  s'exprime par :

$$P(\vec{k}) = D |\langle f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle|^2$$

où  $D$  est un facteur variant lentement qui contient la densité d'états finaux.

Deux facteurs peuvent influencer l'état final : le potentiel de l'atome  $i$  et celui de l'atome  $j$ . En introduisant la fonction de Green et la théorie des perturbations, l'état final  $|f\rangle$  peut s'écrire comme la somme de trois contributions : la fonction d'onde atomique isolé (atome  $i$ ), la fonction d'onde rétrodiffusée par un atome voisin (atome  $j$ ) et enfin, la partie de la fonction d'onde diffusée par l'atome  $i$  d'une onde ayant été rétrodiffusée par l'atome  $j$  :

$$|f\rangle = |\vec{k}\rangle + G_0 T |\vec{k}\rangle$$

$$T = t_j + t_j G_0 t_i$$

avec :  $G_0 = (k^2/2 - H_0 \pm i\delta)^{-1}$ , opérateur de la fonction de Green des ondes libres

Les différents termes de la formule ci-dessus peuvent s'interpréter aisément par la figure II.9. Le premier terme représente des ondes

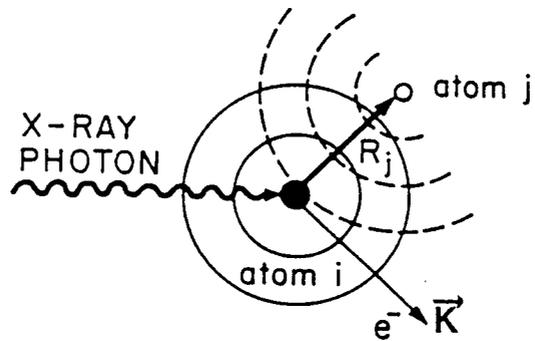


Fig.II.8: Description des interférences des ondes pour un système composé d'un atome absorbeur (i) et d'un atome rétrodiffuseur j.

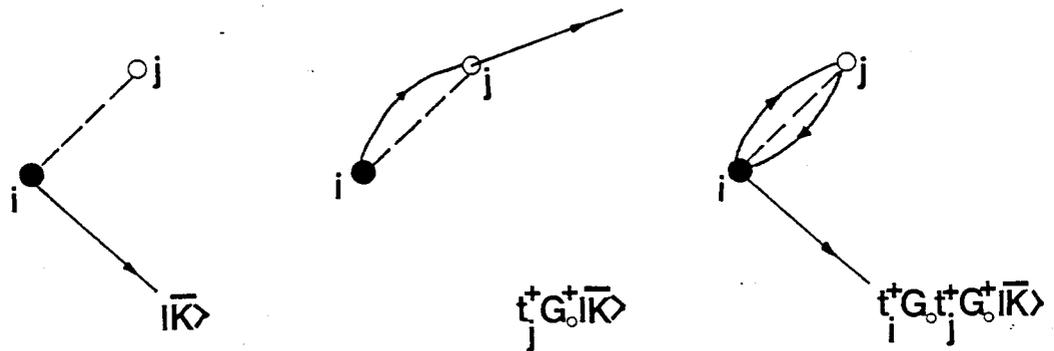


Fig.II.9: Interprétation des différents termes de diffusion.

sortantes associées aux photoélectrons émis directement par l'atome  $i$ . Les termes du premier ordre représentent la diffusion simple : ainsi  $t_j G_o$  représente la propagation des ondes vers l'atome  $j$  (opérateur  $G_o$ ) puis la diffusion par l'atome  $j$  (terme  $t_j$ ). Ceux du second ordre correspondent à la diffusion double : ainsi  $t_i G_o t_j G_o$  représente la propagation des ondes diffusées par l'atome  $j$  vers l'atome  $i$  (opérateur  $G_o$ ) puis la diffusion par l'atome  $i$  (opérateur  $t_i$ ).

L'élément de matrice peut donc s'écrire :

$$\langle f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle = \langle k | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle + \langle k | t_j G_o \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle + \langle k | t_i G_o t_j G_o \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle$$

le premier terme est responsable de l'effet photoélectrique normal :

$$\langle k | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle = M \vec{k} \cdot \vec{\epsilon} \quad (a)$$

les autres termes peuvent être développées de la façon suivante :

$$\langle k | t_j G_o \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle = M \frac{1}{r_j} (\vec{\epsilon} \cdot \hat{r}_j f(\theta_j) \exp(ikr_j(1-\cos\theta_j))) \quad (b)$$

$$\langle k | t_i G_o t_j G_o \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle = M \frac{1}{r_j^2} (\vec{\epsilon} \cdot \hat{r}_j) f_j(\pi) f_i(\pi-\theta_j) \exp(2ikr_j) \quad (c)$$

avec :

$$f_j(\theta_j) = |f_j(k, \pi)| \exp(i\delta_2(k)) = \frac{1}{2ik} \sum_{\ell} (2\ell+1) (\exp(2i\delta_2(k)) - 1) (-1)^{\ell}$$

l'amplitude de rétrodiffusion pour l'atome  $j$

$$f_i(\pi-\theta_j) = |f_i(k, \pi-\theta_j)| \exp(i\delta_1(k))$$

l'amplitude de diffusion pour l'atome  $i$  d'une onde ayant été rétrodiffusée par l'atome  $j$

$\delta_2(k)$  : déphasage de rétrodiffusion par l'atome  $j$

$\delta_1(k)$  : déphasage dû à l'atome central

$r_j(1-\cos\theta_j)$  : différence de marche

$\hat{r}_j$  : un vecteur unitaire dans la direction de propagation du photoélectron.

Finalement, on obtient :

$$P(k) \propto |\langle f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle|^2 = |(a) + (b) + (c)|^2$$

L'intégration de  $P(k)$  pour toutes directions de  $\vec{k}$  ( $4\pi$ ) nous donne la probabilité d'absorption totale  $P_t(k)$  :

$$P_t(k) \propto \int |\langle f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle|^2 \frac{d\Omega_k}{4\pi}$$

Le coefficient d'absorption des photons vaut alors :

$$\mu = n P_t(k)$$

où  $n$  est la densité d'atomes absorbeurs. Compte tenu de l'expression de  $P_t(k)$ , on obtient :

$$\mu \propto \frac{1}{3} |M|^2 (\vec{\epsilon} \cdot \hat{r}_j)^2 \frac{1}{k r_j^2} \text{Im} \{ f_j(\pi) \exp(2i(kr_j + \delta_1)) \}$$

La partie oscillante du coefficient d'absorption est conventionnellement normalisée par rapport  $\mu_o \propto \frac{1}{3} |M|^2$ , soit :

$$\chi(k) = \frac{\mu_t(k) - \mu_o(k)}{\mu_o(k)} = -3 \frac{(\vec{\epsilon} \cdot \hat{r}_j)^2}{k r_j^2} \sin(2kr_j + 2\delta_1 + \delta_2) |f_j(k, \pi)|$$

Pour  $N_j$  voisins dans un échantillon polycristallin :

$$\chi(k) = - \sum_j \frac{N_j}{k r_j^2} |f_j(k, \pi)| \sin(2kr_j + 2\delta_1(k) + \delta_2(k)).$$

Finalement, il faut tenir compte de deux facteurs d'atténuation. Le premier provient de l'effet de l'agitation thermique des atomes qui, dans l'approximation harmonique, peut être exprimé par le terme de DEBYE-WALLER par  $\exp(-2\sigma_j^2 k^2)$ . Le second est dû au fait que les photoélectrons ayant

subi des chocs inélastiques ne possèdent pas le vecteur d'onde propre pour contribuer au processus d'interférence : ceci peut s'exprimer par le terme d'amortissement  $\exp(-\frac{r_j}{\lambda_j(k)})$ , où  $\lambda_j$  est le libre parcours moyen du photoélectron. La formule complète de l'EXAFS est donc la suivante :

$$\chi(k) = - \sum_j \frac{N_j}{kr_j^2} |f_j(k, \pi)| \sin(2kr_j + 2\delta_1(k) + \delta_2(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2 - \frac{r_j}{\lambda_j(k)})$$

Cette formule peut être généralisée au cas d'une fonction de distribution radiale continue  $F(r)$  de la façon suivante :

$$\chi(k) = - \int_0^\infty \frac{F(r)}{kr^2} \sin(2kr + \psi(k)) dr$$

### II.5.3. Description qualitative du SEELFS

Les électrons des niveaux profonds peuvent être excités non seulement par absorption de photons mais aussi par diffusion inélastique d'électrons. En effet, supposons une transition excitant un électron de coeur d'un état initial  $|i\rangle$  vers un état final  $|f\rangle$  sous l'effet d'un faisceau d'électrons incidents d'énergie primaire  $E_p$  subissant une perte d'énergie  $\Delta E$ . Dans le cas où  $\Delta E$  est suffisamment petite par rapport à  $E_p$ , la section efficace peut être décrite dans l'approximation de Born [II.25] par :

$$\frac{d^2 \sigma}{d\Delta E d\Omega} = \frac{4m^2 e^4}{\hbar^4 q^4} |\langle f | \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_c) | i \rangle|^2$$

où  $q$  est le vecteur d'onde transféré et  $r_c$  est le rayon de l'orbitale de coeur correspondante. Dans la limite  $q \cdot r_c \ll 1$ , l'opérateur  $\exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_c)$  peut être développé comme suit :

$$\exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_c) \simeq 1 + iq(\vec{\epsilon}_q \cdot \vec{r}_c) - \frac{1}{2} q^2 (\vec{\epsilon}_q \cdot \vec{r}_c)^2 + \dots$$

où  $\vec{\epsilon}_q$  est un vecteur unitaire dans la direction de  $q$  et joue le même rôle que  $\vec{\epsilon}$  en EXAFS.

Les deux fonctions  $|i\rangle$  et  $|f\rangle$  étant orthogonales, le premier terme ne

contribue pas à la probabilité de transition. Le second terme est dominant pour les faibles valeurs de  $q$  et il est responsable des transitions dipolaires ( $\Delta\ell = \pm 1$ ). Le troisième terme commence à devenir important pour des grandes valeurs de  $q$  et il est responsable des transitions monopolaires ( $\Delta\ell = 0$ ) ou quadripolaires ( $\Delta\ell = \pm 2$ ).

Dans le cadre de l'approximation dipolaire, l'équation ci-dessus devient :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Delta E d\Omega} = \frac{4m^2 e^4}{\hbar^4 q^2} |\langle f | \vec{\epsilon}_q \cdot \vec{r}_c | i \rangle|^2$$

dans laquelle l'élément de matrice est similaire au cas des rayons-X. Cette similarité explique que des structures oscillantes du même type que celles observées en EXAFS apparaissent sur les spectres SEELFS. Cette correspondance est schématisée sur la figure II.10.

Les raisonnements ci-dessus sont cependant qualitatifs. En effet, on peut s'interroger sur la validité de l'approximation de Born et par suite sur celle de l'approximation dipolaire en SEELFS car l'énergie primaire  $E_p$  utilisée est relativement faible par rapport à l'énergie de perte  $\Delta E$  :  $E_p \approx 2\text{KeV}$ ,  $\Delta E \approx$  quelques centaines d'électron-volts. D'autre part, compte tenu de la géométrie utilisée en SEELFS qui permet d'analyser les électrons réfléchis, c'est en fait un double processus de diffusion, élastique et inélastique, qui intervient et qui est indispensable pour détecter les signaux en SEELFS comme nous le montrons au §II.5.4. Dans ce qui suit, nous allons examiner la validité de l'approximation dipolaire et l'influence de la diffusion élastique en SEELFS.

#### II.5.4. Description du processus de diffusion en SEELFS

Nous présentons schématiquement la géométrie utilisée pratiquement en SEELFS (fig.II.11a) : le faisceau d'électrons incidents d'énergie  $E_p$  est perpendiculaire à l'échantillon, les électrons réfléchis ayant perdu l'énergie  $\Delta E$  sont détectés avec un angle  $\theta$ . Les moments correspondants sont présentés sur la figure II.11b, où  $\vec{q}_{\text{total}}$  est le moment total

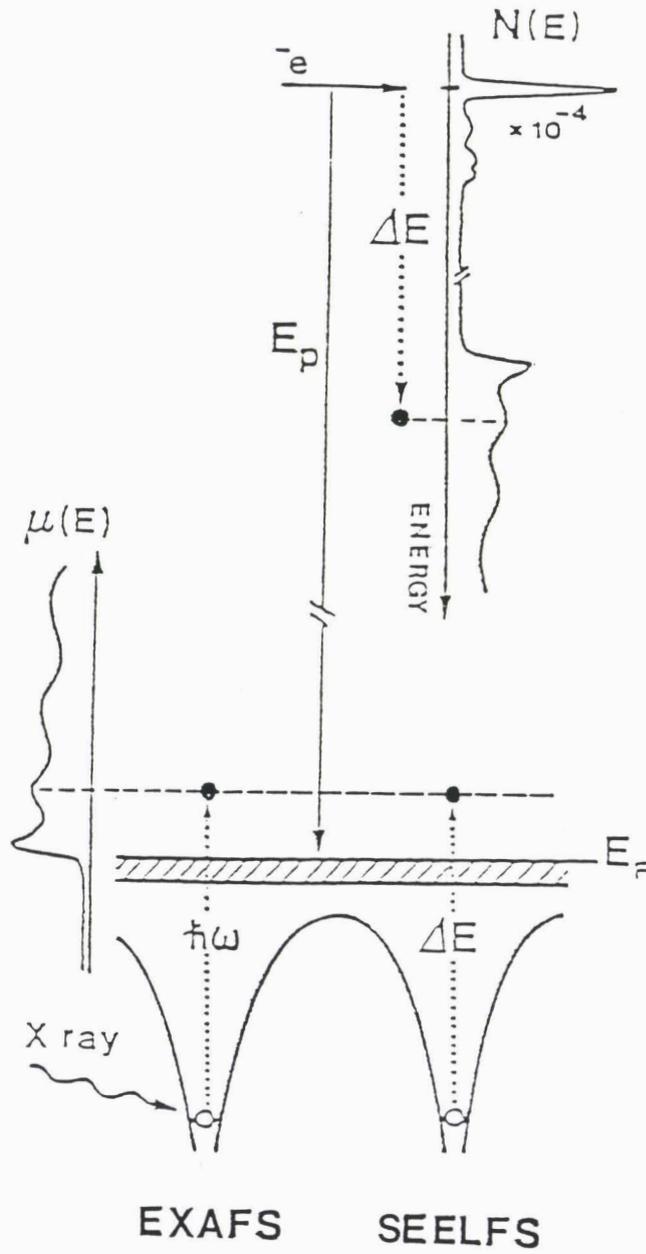


Fig.II. 10: Correspondance entre EXAFS et SEELFS. D'après [II.29].

transféré. L'angle total de diffusion  $\theta_t$  étant supérieur à  $90^\circ$ , on peut montrer que la probabilité d'un simple processus inélastique est nulle. En effet, analysons le simple processus de diffusion inélastique dans le cas général (fig.II.12) :  $\vec{k}_p$  est le vecteur d'onde correspondant à l'électron incident d'énergie  $E_p$ ,  $\vec{q}$  le moment transféré correspondant à l'énergie  $\Delta E$ ,  $\vec{k}_f$  celui lié à l'électron détecté avec l'énergie  $E_p - \Delta E$ ,  $\theta_1$  est l'angle de diffusion inélastique. D'après la règle de conservation des moments :

$$q^2 = k_p^2 + k_f^2 - 2k_p k_f \cos\theta_1$$

Il est évident que pour  $k_p$  fixé (cas du SEELFS),  $q$  varie entre deux valeurs extrêmes avec  $\theta_1$ ,  $q_{\min}$  et  $q_{\max}$ .  $q_{\min}$  correspond à  $\theta_1 = 0$  et vaut :

$$q_{\min} = k_p - k_f = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} (\sqrt{E_p} - \sqrt{E_p - \Delta E})$$

et :

$$q_{\max} \simeq \frac{\sqrt{2m \cdot c \cdot \Delta E}}{\hbar}$$

où  $c$  une constante de valeur proche de l'unité [II.26]. En reportant  $q_{\max}$  dans l'équation ci-dessus, on obtient :

$$q_{\max}^2 = k_p^2 + k_f^2 - 2k_p k_f \cos\theta_{1 \max}$$

soit encore :

$$\Delta E = E_p + (E_p - \Delta E) - 2\sqrt{E_p (E_p - \Delta E)} \cos\theta_{1 \max}$$

on en déduit donc :

$$\cos\theta_{1 \max} = \sqrt{1 - \frac{\Delta E}{E_p}}$$

$\theta_{1 \max}$  est donc limité à  $90^\circ$  pour une diffusion inélastique simple. L'intervention d'un processus élastique associé au processus inélastique est nécessaire pour détecter les signaux avec un angle de diffusion supérieur à  $90^\circ$ .

En ce qui concerne le moment transféré, la figure II.13 illustre la variation de  $q_{\min}$  et  $q_{\max}$  en fonction de  $E_p$  et  $\Delta E$ . Ainsi, dans le cas du

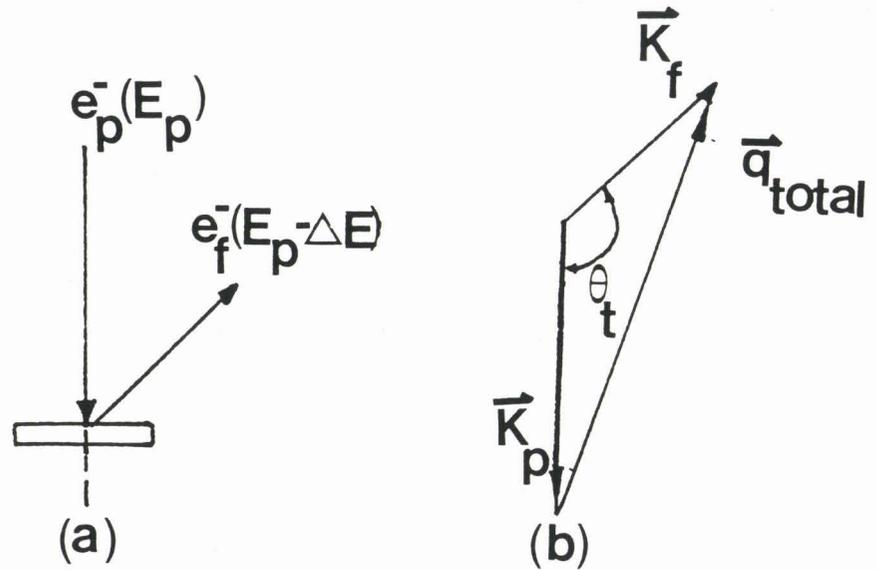


Fig.II.11.a): Géométrie utilisée en SEELFS, b): Moment total transféré au cristal en SEELFS.

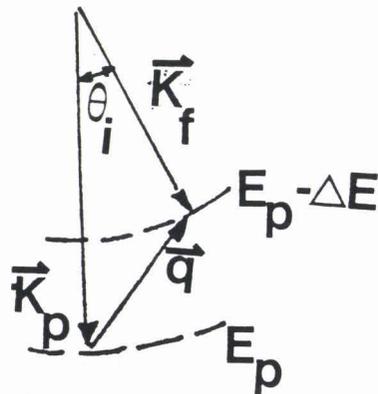


Fig.II.12: Description du processus de diffusion inélastique.

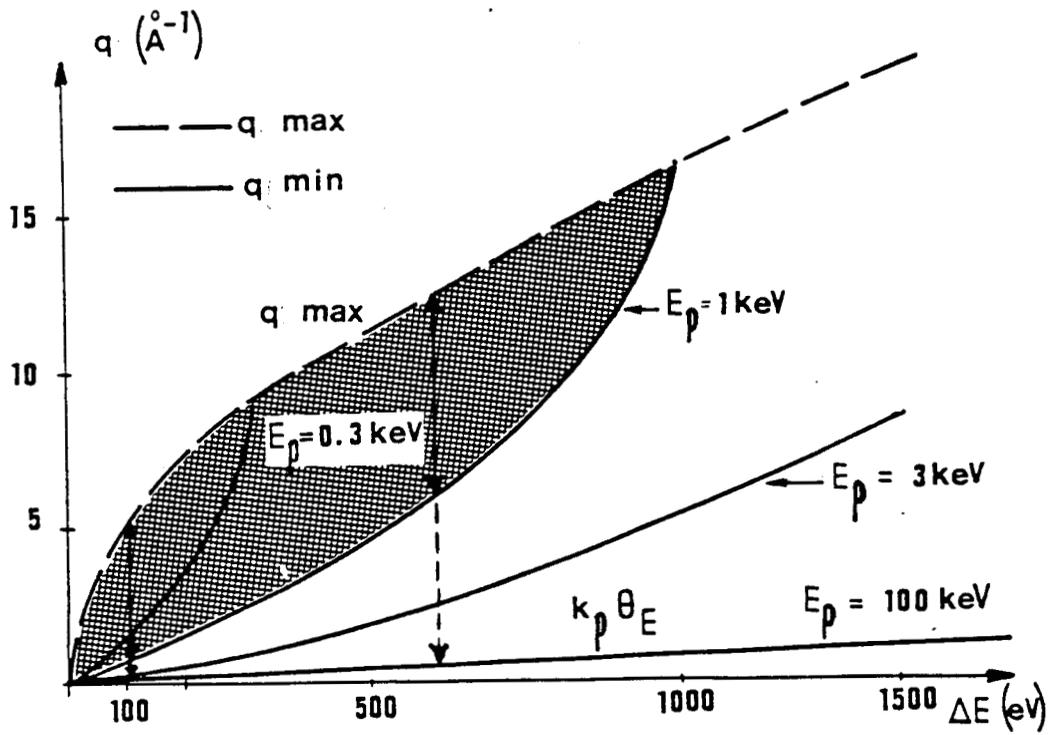


Fig.II.13: Variation du moment transféré  $q$  en fonction de l'énergie incidente et de la perte d'énergie  $\Delta E$ .

fer pour les seuils  $L_{2,3}$ , avec  $E_p = 2$  keV et  $\Delta E = 700$  eV, on trouve :

$$q_{\min} = 5 \text{ \AA}^{-1} \text{ et } q_{\max} = 15 \text{ \AA}^{-1}$$

D'autre part, la valeur du rayon de l'orbitale d'un électron du niveau  $L_{2,3}$  peut être calculé par [II.27] :

$$r_c = \frac{a_0 n^2}{Z} \left( 1 + \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\ell(\ell+1)}{n^2} \right) \right)$$

avec:

$a_0$ : le rayon de Bohr,  $a_0 = 0.53 \text{ \AA}$

$n, \ell$ : les nombres quantiques du niveau correspondant

$Z$ : le numéro atomique

Pour le niveau  $L_{2,3}$  du fer,  $Z=26$ ,  $n=2$ ,  $\ell=1$ , on en déduit :

$$r_c \simeq 0.1 \text{ \AA}$$

Dans ce cas, l'approximation dipolaire qui suppose  $qr_c \ll 1$  semble donc violée. Cependant, pour juger de l'applicabilité de la théorie de l'EXAFS au cas du SEELFS, il faut examiner les conditions dans lesquelles la contribution dipolaire domine les autres. En effet, en SEELFS, la valeur de  $q_{\max}$  a en fait peu de conséquences sur les signaux détectés car la section efficace inélastique est inversement proportionnelle à  $q^4$ . Par conséquent, les plus petites valeurs de  $q$ , qui sont généralement autour de  $q_{\min}$ , dominent les signaux mesurés et, dans ce cas,  $q_{\min} r_c < 1$  : les processus dipolaires sont donc dominants.

Expérimentalement, des transitions nondipolaires ( $\Delta \ell \neq \pm 1$ ) ont été observées [II.28] mais leur intensité par rapport à celle des transitions dipolaires est généralement faible et, par conséquent, leur contribution est négligeable. D'autre part, l'approximation dipolaire a été confirmée par différentes expériences. L'observation la plus frappante a été faite par De CRESCENZI et al. [II.29] qui ont réussi à enregistrer un spectre de structures fines au delà du seuil K du silicium ( $\Delta E = 1840$  eV) en dérivée secondaire dans le mode de réflexion avec une énergie primaire de 3 keV. En

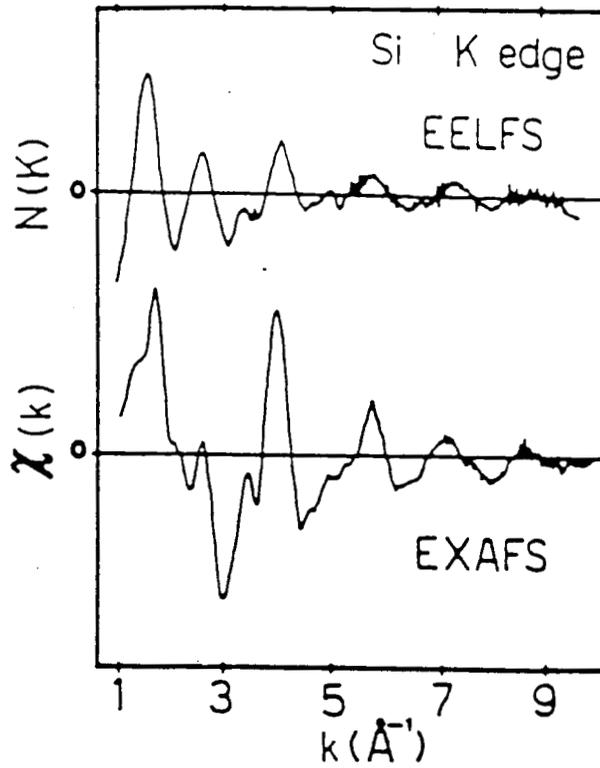


Fig.II.14: Comparison des structures fines SEELFS et EXAFS pour le seuil K du silicium. D'après [II.29].

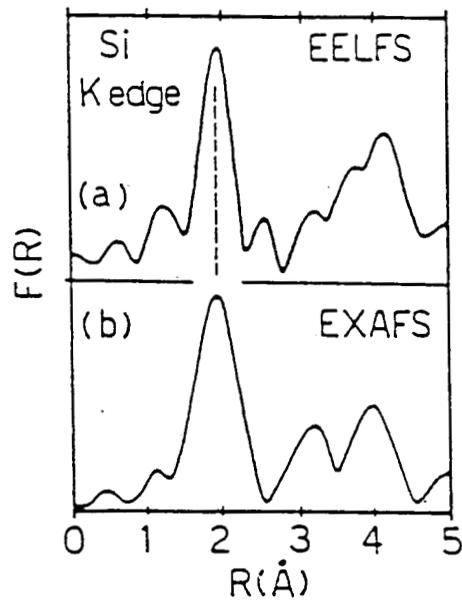


Fig.II.15: Transformées de Fourier correspondantes à la figure II.14. D'après [II.29].

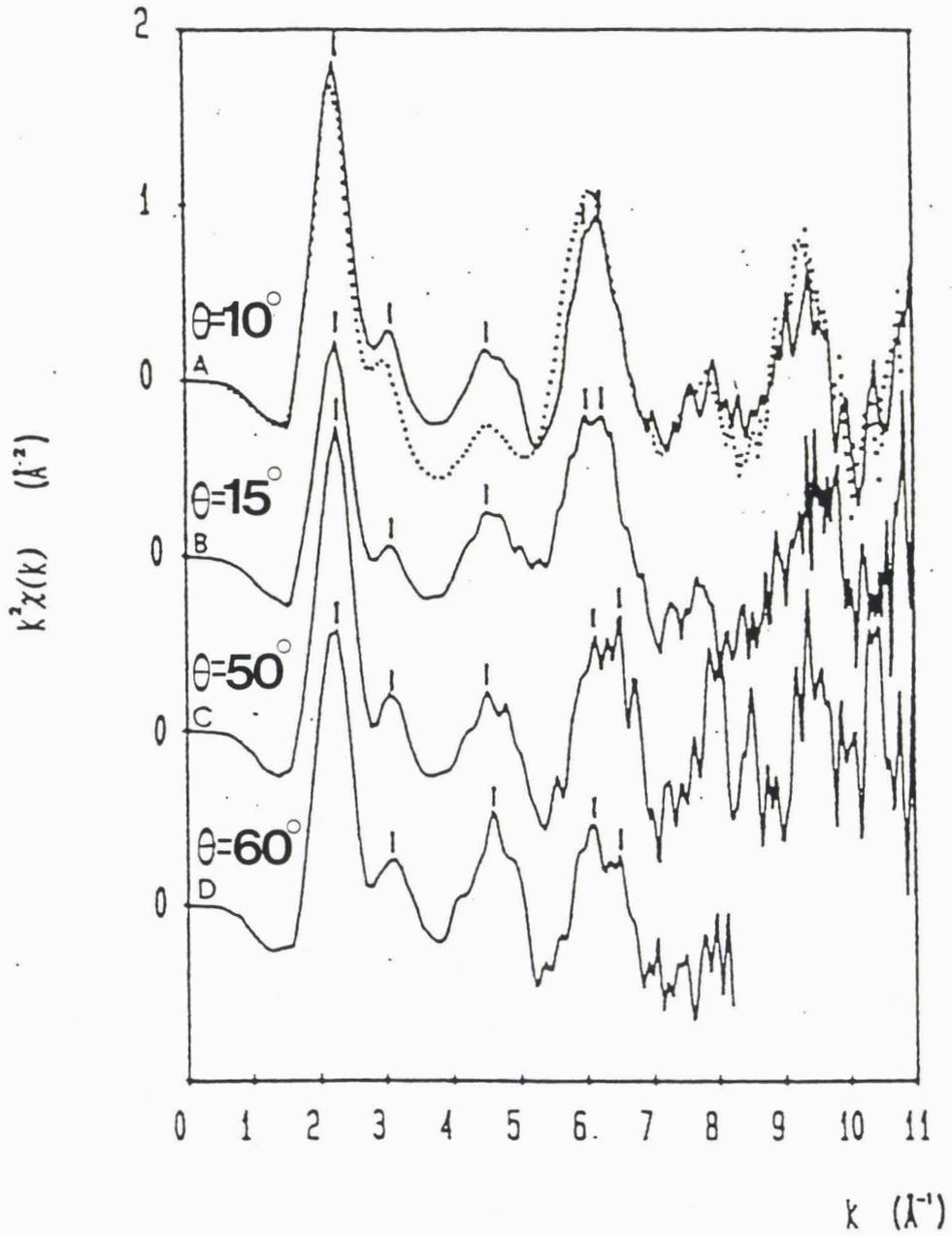


Fig.II.16: Comparaison des structures fines EXAFS (.....) et SEELFS (—) sur le seuil de l'oxygène pour le gaz  $\text{CO}_2$  obtenues avec différents angles de diffusion. D'après [II.30].

comparant le spectre SEELFS au spectre EXAFS (fig.II.14), ainsi que les transformées de Fourier correspondantes (fig.II.15), ils ont montré la validité de l'approximation dipolaire dans ce cas particulier. De plus, Letardi et al. [II.30] ont étudié en détail l'approximation dipolaire en faisant une mesure des structures fines sur le seuil de l'oxygène résolue angulairement pour le gaz  $\text{CO}_2$  afin d'exclure l'effet de diffusion élastique des électrons incidents. Ils ont constaté qu'aux petits angles de diffusion  $\theta$  ( $\theta \leq 15^\circ$ ,  $q \leq 6 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $qr_c \leq 0.42$ ), les spectres sont similaires à ceux de l'EXAFS. Par contre, avec un angle  $\theta$  plus grand ( $\theta=60^\circ$ ,  $q=24 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $qr_c=1.68$ ), les spectres sont légèrement différents du cas précédent (fig.II.16), cette différence pouvant conduire à une erreur d'au moins  $0.02 \text{ \AA}$ .

#### II.5.5. Théorie du SEELFS

La diffusion des électrons dans les solides est toujours un phénomène très complexe. La diffusion inélastique et élastique des électrons avec une énergie autour de  $1 \text{ keV}$  se fait toujours vers l'avant (forward scattering) dans le cas de diffusions simples [II.31]. Pour détecter le signal SEELFS, il est donc nécessaire d'avoir des diffusions multiples. Pour décrire quantitativement les phénomènes en SEELFS, il faut considérer en même temps deux types d'électrons : les électrons incidents et les électrons excités, contrairement au cas de l'EXAFS où, après ionisation, il n'y a qu'un électron qui subit des diffusions par les atomes voisins. En SEELFS, les électrons incidents après ionisation subissent des diffusions multiples avant détection : on ne peut donc plus traiter les deux électrons en SEELFS comme celui de l'EXAFS. Dans ce cas, il semble préférable de décrire les électrons détectés par une onde DEL [II.32].

Il existe plusieurs théories basées sur certaines approximations pour discuter l'applicabilité de l'approximation dipolaire et l'influence de la diffusion élastique en SEELFS.

MILA et NOGUERA [II.32] ont présenté une interprétation prenant en compte la simple diffusion élastique des électrons incidents après l'ionisation du niveau du coeur en associant à l'état final de l'électron

déecté une onde DEL. De même, dans leur traitement, seules les diffusions simples pour le photoélectron ont été considérées. Leurs résultats montrent que les signaux analysés sont un produit de l'élément de matrice dépendant des états finaux (énergie, moment angulaire  $\ell$ ) multiplié par deux parties oscillantes : la première ayant le même caractère que celle de l'EXAFS, la deuxième correspondant à la diffusion élastique des électrons incidents après l'ionisation. Cette dernière partie varie en fonction de l'énergie incidente : elle est quasiment nulle dans le cas de l'EELFS en transmission avec une énergie primaire  $E_p$  élevée (40-100keV) mais par contre, en SEELFS, devient plus importante car l'énergie primaire est relativement faible ( $\approx$  2-3keV). Cependant, elle demeure encore négligeable car, à cette énergie, la probabilité de diffusion élastique est encore faible : on peut donc la considérer comme du bruit ajouté sur le signal SEELFS. Par contre, l'influence du moment transféré sur l'approximation dipolaire n'a pas été discutée.

D'autre part, M.De CRESCENZI et al. [II.29] , à l'aide de leurs résultats expérimentaux sur le seuil K du silicium, ont présenté un calcul complet de la section efficace de diffusion inélastique utilisant l'approximation de Born, l'utilisation d'ondes distordues et la diffusion multiple. En comparant les états finaux pour des moments angulaires différents, ils ont mis en évidence la prédominance de la contribution dipolaire.

TOMELLNI et ASCARELLI [II.33] ont appliqué la théorie de la diffusion multiple en tenant compte d'une part de tous les moments transférés ( $0-\infty$ ) pendant la diffusion inélastique provenant des termes d'ordre supérieur dans le développement de Born et d'autre part des diffusions élastiques des électrons incidents avant et après l'ionisation d'un niveau du coeur, leurs résultats montrent :

- 1) que dans la limite où  $q \cdot r_c < 1$ , les processus dipolaires sont dominants : on peut donc utiliser la formule de l'EXAFS pour décrire les phénomènes en SEELFS.
- 2) la présence d'un terme dû à la diffusion élastique dépendant des angles de diffusion totale  $\theta_t$  mais cette contribution n'est pas quantitativement analysée.

Dans ce qui suit, nous présentons plus en détails la théorie développée par F.MILA et C. NOGUERA pour sa simplicité. Cependant, la diffusion élastique des électrons incidents avant l'ionisation n'est pas prise en compte, ce phénomène étant moins important qu'après l'ionisation. Cette théorie est développée sous les approximations suivantes :

1) Diffusion simple : les électrons (incidents, éjectés) sont supposés n'être diffusés élastiquement que par un atome voisin.

2) L'état final des électrons détectés est représenté par une onde DEL.

On considère des électrons primaires d'énergie  $E_p$  excitant un photoélectron d'un niveau de coeur d'énergie  $E_b$ ; la probabilité de détecter un électron à une énergie  $E_f$ ,  $P(E)$ , est :

$$P(E) \propto \sum |M_{f \rightarrow i}|^2 \delta(E_n + E_f + E_b - E_p)$$

où :

$$M_{f \rightarrow i} = \langle \psi_n(E_n, \vec{r}_1) \Phi(\vec{r}_2) | V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) | \Phi_c(\vec{r}_1) \psi_1(\vec{r}_2) \rangle$$

avec :

$V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$  : l'interaction coulombienne responsable de l'excitation

$\psi_n(E_n, \vec{r}_1)$  : la fonction d'onde du photoélectron d'énergie  $E_n$  : avec le même processus de diffusion que celui décrit précédemment dans le cas de l'EXAFS, cette fonction peut prendre la même forme correspondant aux différents états finaux du photoélectron

$\Phi(\vec{r}_2)$  : la fonction d'onde des électrons détectés qui prend la forme d'une onde DEL pour tenir compte de la diffusion élastique des électrons incidents après excitation

$\Phi_c(\vec{r}_1)$  : la fonction d'onde du niveau de coeur

$\psi_1(\vec{r}_2)$  : la fonction d'onde des électrons incidents qui est représentée par une onde plane

La probabilité totale sur toutes les directions de collection dans le cas du SEELFS  $P_t(E)$  est :

$$P_t(E) \propto \int P(E) d\Omega$$

$$\propto \sum_{L_1, 2L', 1, 2} M_{L_1, 2L', 1, 2} (\delta_{L_1 L', 1} + \chi_{L_1 L', 1}(k)) (\delta_{L_2 L', 2} + \chi_{L_2 L', 2}(K))$$

où  $M_{L_1, 2L', 1, 2}$  est l'élément de matrice variant lentement avec l'énergie de l'état final  $E_f$ .

Cette expression montre clairement que le signal détecté en SEELFS est un produit de trois parties : l'élément de matrice qui dépend du moment angulaire et de l'énergie de l'état final, la partie similaire à l'EXAFS et enfin le dernier terme lié à la diffusion élastique des électrons incidents après excitation.

L'ensemble des différentes approches théoriques montre que dans les conditions actuelles de la technique SEELFS, les transitions dipolaires sont prédominantes par rapport aux autres et que l'influence de la diffusion élastique sur les spectres SEELFS est négligeable. Nous tâcherons de vérifier ceci expérimentalement sur les spectres mesurés sur des échantillons de référence.

## BIBLIOGRAPHIE

- II.1. H. IBACH  
*Electron Spectroscopy for Surface Analysis*. Springer-Verlag, (1977).
- II.2. M.P. SEAH, W. DENCH  
Surf. Sci. An. 1, 2 (1979).
- II.3. C.C. CHANG  
in *Characterization of Solid Surface*, Plenum Press New York (1974).
- II.4. W. ASAAD, E. BURHOP  
Proc. Phys. Soc. Lond. 72, 369 (1958).
- II.5. J. LE HERICY, J.P. LANGERON  
Le vide, les couches minces. 36, 37 (1981).
- II.6. C.J. POWELL  
Rev. of Modern Physics. 46, 33 (1976).
- II.7. E.S.H. BURHOP  
*The Auger effect and other radiationless transitions*-Cambridge University press (1952)
- II.8. G.A. SAWATZKY  
Phys. Lett. 39, 504 (1977).
- II.9. R. HOOGEWIJS, L. FIERMANS, J. VENNIK  
Surf. Sci. 69, 273 (1977).
- II.10. G. BLAISE  
Le vide, les couches minces. Supplément n° 215, 25 (1983).
- II.11. R. SHIMIZU

- J. Journ. Appl. Phys. 22, 1631 (1983).
- II.12. H. RAETHER  
*Excitation of Plasmons and Interband Transitions by electrons*. Springer-Verlag (1980).
- II.13. R.G. BARRERA, C.B. DUKE  
Phys. Rev. B13, 4477 (1976).
- II.14. L.J. BRILLSON  
Phys. Rev. Lett. 38, 245 (1977).
- II.15. H. FRICKE, Phys. Rev. 16, 705 (1920). G. HERTZ, Z. Phys. 3, 19 (1920).
- II.16. D.E. SAYERS, E.A. STERN, F.W. LYTLE  
Phys. Rev. Lett. 27, 1204 (1971).
- II.17. J.J. PITSKO, S.E. SCHNATTERLY, P.C. GIBBSON  
Phys. Rev. Lett. 32, 671 (1974).
- II.18. M. De CRESCENZI, F. ANTONANGELI, C. BELLINI, R. ROSEI  
Phys. Rev. Lett. 50, 1949 (1983).
- II.19. T. TYLISZCZAK, P.A. HITCHCOCK  
J. Vac. Sci. Technol. A4, 1372 (1986).
- II.20. E. CHAINET, M. De CRESCENZI, J. DERRIEN, T.T.A. NGUYEN, R. CINTI,  
Surf. Sci. 186, 801 (1986). Y.U. IDZERDA, E.D. WILLIAMS, T.L.  
EINSTEIN, R.L. PARK, Phys. Rev. B36, 5941 (1987).
- II.21. T. TYLISZCZAK, M. De CRESCENZI, A.P. HITCHCOCK  
Phys. Rev. B37, 10664 (1988).
- II.22. W. HEITLER  
*Quantum theory of radiation*, Clarenton Press, Oxford (1960).

- II.23. P.A. LEE, J.B. PENDRY  
Phys. Rev. B11, 2795 (1975).
- II.24. J.J. BOLAND, S.E. CRANE, J.D. BALDESCHWIELER  
J. Chem. Phys. 77, 142 (1982).
- II.25. B.M. KINCAID, A.E. MEIXNER, P.M. PLATZMAN  
Phys. Rev. Lett. 40, 1296 (1978).
- II.26. C.J. POWELL  
SEM (1984) Ed. O. JOHANI, AMF O HARE.
- II.27. J.C. SLATER  
*Quantum theory of atomic structure*. Vol.I, international series in  
pure and applied physics (1960).
- II.28. J. CAZAUX, A.G. NASSIOPOULOS  
Surf. Sci. 162, 965(1985).
- II.29. M. De CRESCENZI, L. LOZZI, P. PICOZZI, S. SANTUCCI, M. BENFATTO,  
C.R. NATOLI  
Phys. Rev. B39, 8409 (1989).
- II.30. P. LETARDI, R. CAMILLONI, G. STEFANI  
Phys. Rev. B40, 3311 (1989).
- II.31. M.L. XU, J.J. BARTON, M.A. VAN HOVE  
Phys. Rev. B39, 8275 (1989).
- II.32. F. MILA, C. NOGUERA  
J. Phys. C20, 3863 (1987).
- II.33. M. TOMELLINI, P. ASCARELLI  
Solid State Commun. 72, 371 (1989).

## CHAPITRE III

### DISPOSITIF EXPERIMENTAL

#### ANALYSE DES SPECTRES

##### III.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Dans cette partie, nous décrivons notre ensemble ultra-vide et l'appareillage d'analyse et de caractérisation qui nous ont permis d'étudier le système fer-silicium.

##### III.1.1. Système ultra-vide

L'ensemble de notre système ultra-vide est présenté sur la figure III.1. Ce système comporte trois parties : l'enceinte de mesure et la chambre de préparation qui ont chacune une pompe ionique couplée à un sublimateur de titane, le pompage primaire étant assuré par une pompe à membrane et une pompe à sorption. La pression de base dans ces deux chambres est de l'ordre de  $10^{-10}$  Torr. La troisième partie concerne le sas d'introduction qui dispose d'une pompe turbomoléculaire permettant d'obtenir rapidement un vide voisin de  $10^{-8}$  Torr.

##### III.1.2. Appareillage de mesure

Dans l'enceinte de mesure, nous disposons de :

- un spectromètre de masse dont nous nous servons uniquement pour analyser la composition de l'atmosphère résiduelle.
- un canon à ions de faible énergie (600 eV) destiné au décapage des surfaces.

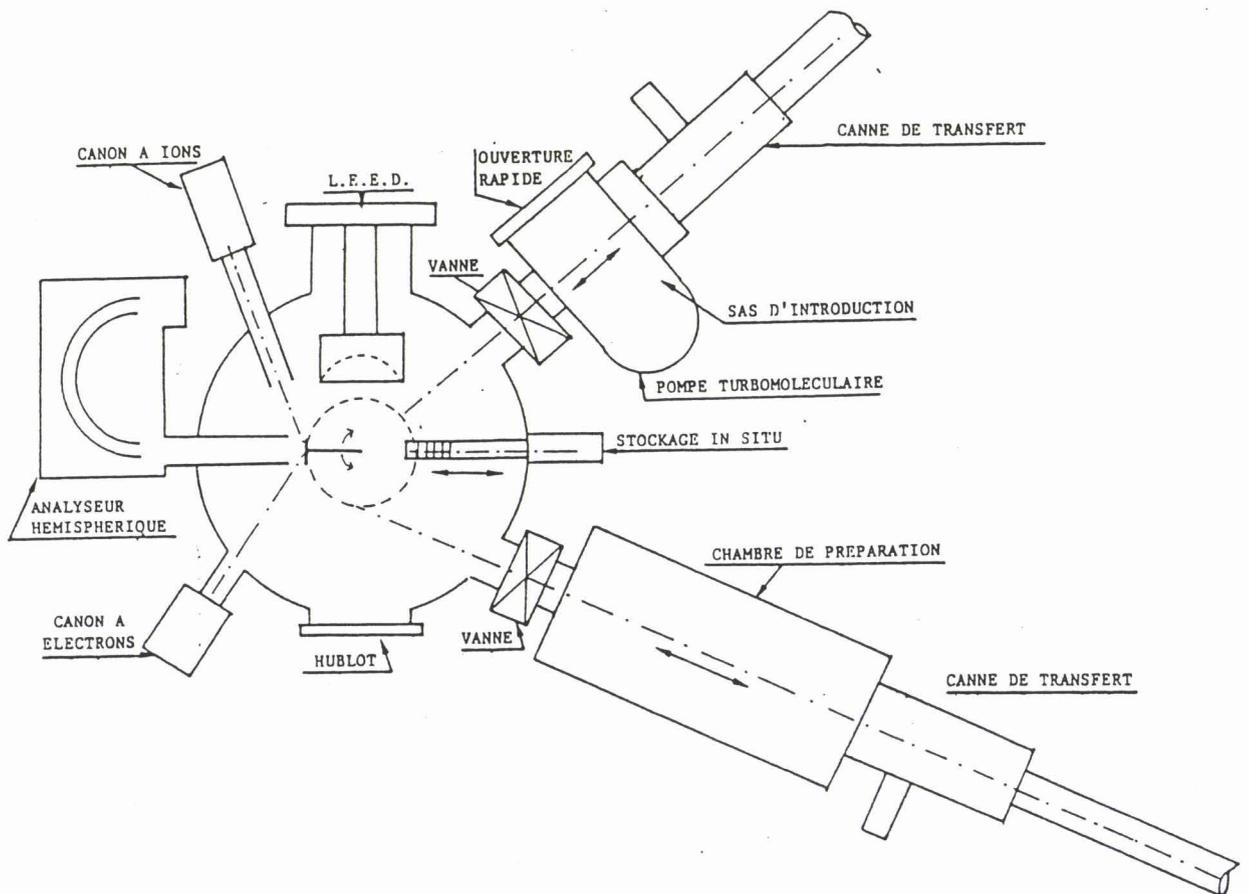


Fig.III.1: Schéma du système ultra-vide.

- un analyseur à potentiel retardateur (RFA) qui sert également de diffracteur d'électrons lents (cf. §III.1.3)
- un analyseur hémisphérique VSW HA 50 avec optique électronique retardatrice couplé à un canon à électrons 5 keV (cf. §III.1.3)
- un système de recuit des échantillons par effet Joule pour lequel la mesure de température se fait avec un pyromètre infrarouge, calibré par un thermocouple, sur la face avant de l'échantillon. Avec cette calibration, on peut estimer l'erreur sur la température à  $\pm 15^{\circ}\text{C}$  et la reproductibilité à  $\pm 5^{\circ}\text{C}$  dans la gamme de températures 250-600 $^{\circ}\text{C}$ .

La chambre de préparation comporte :

- les cellules d'évaporation de fer par bombardement électronique qui ont été réalisées pendant cette étude.
- des balances à quartz pour mesurer l'épaisseur déposée.

### III.1.3. Analyseurs

#### \*a Analyseur à potentiel retardateur

##### a.1. *Principe de fonctionnement*

L'ensemble des travaux présentés dans cette thèse concernant la partie SEELFS a été effectué avec un analyseur à potentiel retardateur. C'est un analyseur muni d'une optique à 4 grilles concentriques de transparence élevée. Il est utilisé principalement en diffraction d'électrons lents et également pour faire de l'analyse Auger avec une résolution moyenne de quelques électron-volts. L'avantage de l'analyseur à potentiel retardateur est qu'il détecte les signaux sur un large angle solide (environ  $\pi$  stéradians). De plus, dans notre montage, il est associé à un canon à électrons fournissant un courant primaire important de l'ordre de 10  $\mu\text{A}$ . La géométrie de cet analyseur permet de minimiser l'effet de diffraction pour des matériaux monocristallins ou des films épitaxiés et c'est pourquoi nous l'avons choisi pour notre analyse SEELFS.

L'analyseur se compose de 4 grilles et d'un écran fluorescent de forme hémisphérique concentriques. Le schéma de principe est donné sur la

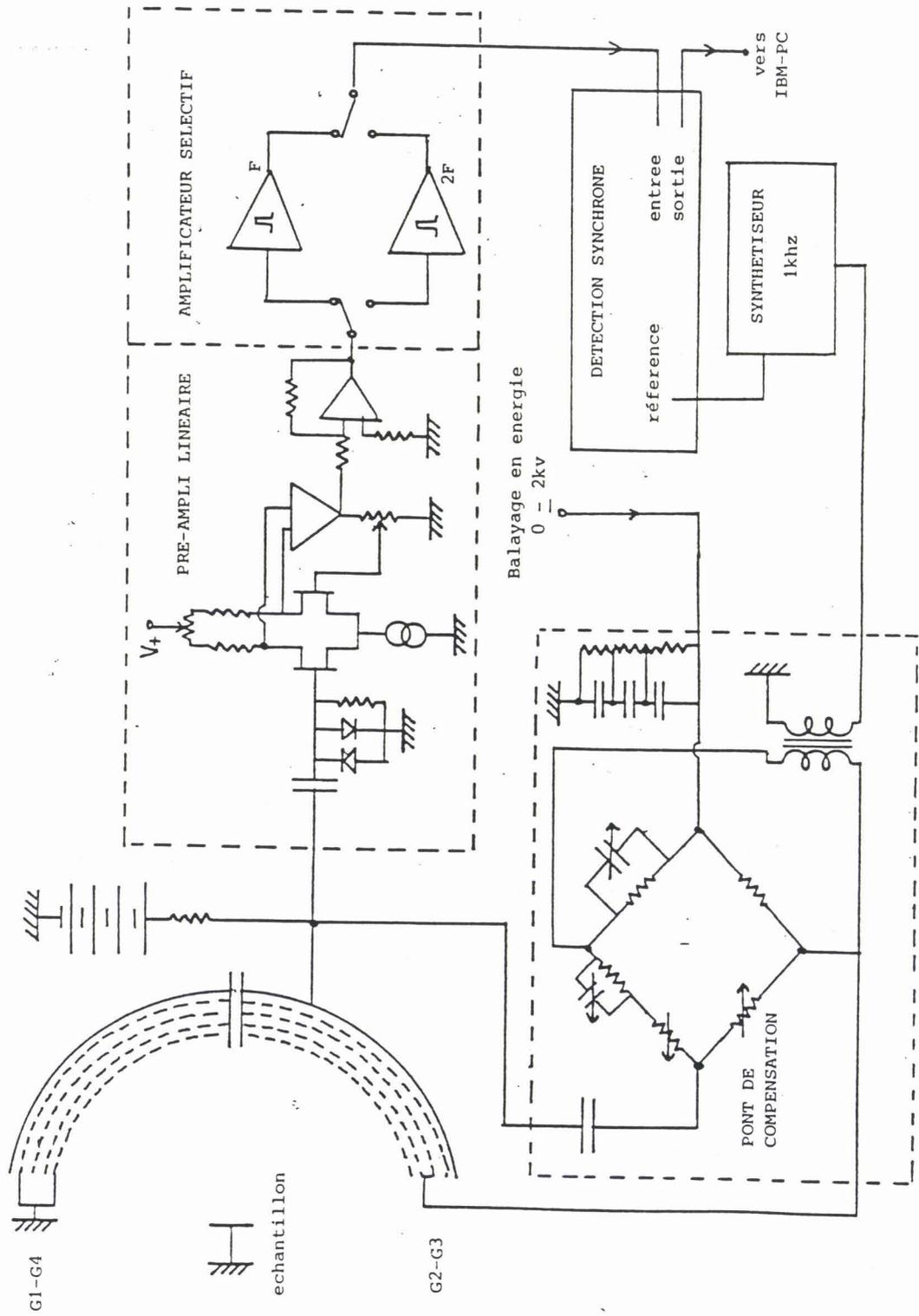


Fig.III.2: Schéma de principe de l'analyseur à potentiel retardateur pour la spectroscopie SEELFS.

figure III.2. Le canon à électrons produit un faisceau d'électrons d'énergie  $E_p$ , d'intensité  $I_p$ . Le potentiel retardateur est appliqué sur les deux grilles centrales  $G_2$  et  $G_3$  qui sont connectées électriquement. Cette disposition permet d'homogénéiser le potentiel retardateur. Le champ électrique retardateur agit dans l'espace compris entre la grille  $G_1$  (qui est mise à la masse) et les grilles  $G_2$ - $G_3$ . Les électrons sont collectés par l'écran fluorescent après avoir passé le système de grilles. Le courant ainsi détecté peut s'exprimer par :

$$I(E) = I_p \int_E^{E_p} N(E) dE$$

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

Pour obtenir la distribution en énergie des électrons ou ses dérivées, il faut appliquer sur les grilles un signal de modulation superposé au potentiel retardateur et effectuer une détection synchrone. Dans ce cas, si l'on applique une modulation  $\Delta V = k \sin \omega t$ , la composante du courant détecté à la pulsation  $\omega$  sera proportionnelle à  $N(E)$  et la composante à  $2\omega$  à  $\frac{dN(E)}{dE}$  suivant les relations :

$$I(\omega) = -k I_p N(E) \sin \omega t$$

$$I(2\omega) = \frac{1}{4} k^2 I_p \frac{dN(E)}{dE} \cos 2\omega t$$

Pratiquement, les courbes  $N(E)$  et  $\frac{dN(E)}{dE}$  sont obtenues en amplifiant le courant collecté par un préamplificateur puis par un amplificateur sélectif accordé sur les pulsations  $\omega$  et  $2\omega$  et connecté à la détection synchrone (fig.III.2).

#### a.2. Quelques aspects pratiques

Du fait de la présence de capacités parasites entre l'écran collecteur et les grilles retardatrices, le signal recueilli sur le collecteur est la somme du signal utile et d'un signal parasite. Pour annuler ce dernier, nous avons utilisé un pont de compensation de capacité

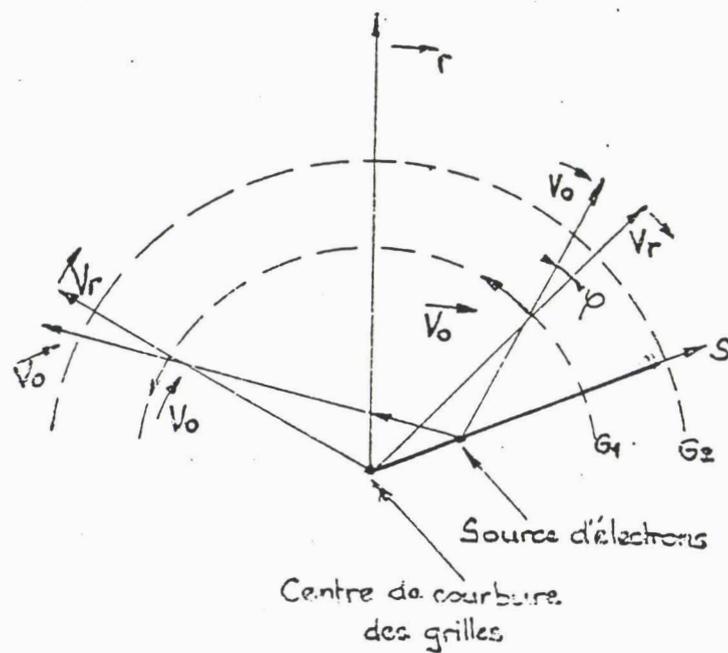


Fig.III.3: Illustration de l'importance de la position de l'échantillon en utilisant l'analyseur à potentiel retardateur.

ajustable (fig.III.2). Le réglage de ce pont se fait de telle sorte que, en absence de courant primaire, le courant détecté soit nul.

En utilisant cet analyseur, il faut porter une attention particulière à la position de l'échantillon. Considérons des électrons de diverses énergies émis dans toutes les directions à partir d'un point source situé au centre de courbure des grilles. Seuls les électrons ayant une énergie supérieure à l'énergie potentielle retardatrice  $V_{ret}$  pourront atteindre le collecteur. Par contre, si la source d'électrons est légèrement déplacée, les trajectoires des électrons dans le champ retardateur ne sont plus rectilignes, ni confondues avec les lignes de champ (fig.III.3). En appelant  $v_r$  la composante radiale de la vitesse des électrons, seuls les électrons ayant une énergie supérieure à  $mv_r^2/2 = V_{ret}$  peuvent atteindre le collecteur. Il est donc important que les électrons à analyser proviennent du centre de courbure des grilles.

La valeur de la modulation est choisie afin d'obtenir le meilleur rapport signal sur bruit tout en gardant une résolution correcte. Nous avons appliqué une modulation de 10-15 V crête-crête du fait du faible signal lié au système étudié. Ceci provient essentiellement de la faible probabilité de transition associée à l'excitation du niveau profond  $L_{2,3}$  du fer ( $E_1 \simeq 700$  eV) que nous avons étudiée. La résolution est alors du même ordre que la modulation. Elle contribue à élargir les pics de la fonction de distribution radiale (FDR) (cf. §III.3), leurs positions restant les mêmes comme cela a été montré pour le métal Co [III.1].

Les signaux analogiques en provenance du détecteur synchrone sont ensuite numérisés par un convertisseur 12 bits et enregistrés par un ordinateur IBM PC par l'intermédiaire d'une interface spécifique.

#### \*b. Analyseur hémisphérique VSW HA 50

En ce qui concerne l'analyse Auger, le spectromètre utilisé comporte un analyseur hémisphérique de type VSW HA 50, précédé d'une optique d'entrée retardatrice. Le schéma de principe est présenté sur la figure III.4.

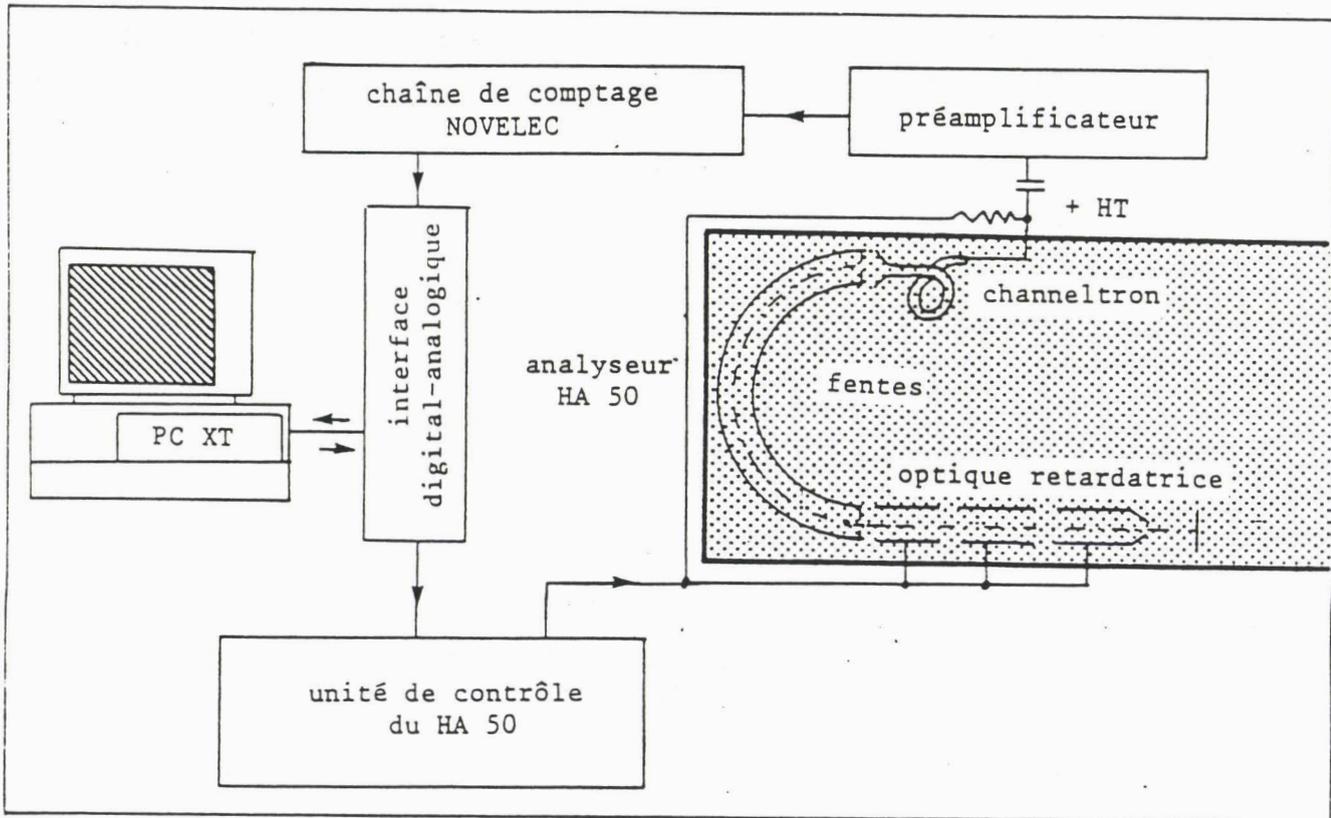


Fig.III.4: Schéma de principe de l'analyseur hémisphérique.

L'analyseur est un condensateur constitué de deux hémisphères entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel  $\Delta V$ . L'énergie  $E_0$  des électrons transmis vaut [III.2] :

$$E_0 = e \frac{\Delta V}{C}$$

où  $C$  est appelée constante du spectromètre et est déterminée par le rayon des hémisphères :

$$C = \frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2}$$

La résolution est donnée par :

$$\frac{\Delta E}{E_p} = \frac{d}{2R_0} + 0.25\alpha^2$$

où  $E_p$  est l'énergie d'analyse,  $d$  est la largeur des fentes d'entrée et de sortie (2 mm),  $R_0$  est le rayon moyen entre les hémisphères (50 mm) et  $\alpha$  est l'angle d'incidence par rapport à la normale ( $4^\circ$ ). Ainsi, pour une énergie d'analyse de 25 eV, on obtient une valeur de  $\Delta E$  de 0.45 eV.

L'optique électronique retarde les électrons de l'énergie cinétique  $E_c$  à l'énergie de passage dans l'analyseur  $E_p$  et il existe deux modes de travail :

- mode FRR : rapport de retard constant,  $E_c/E_p = C : 2, 5, 10, 50$ . En notant  $R = \frac{\Delta E}{E_p}$ , on obtient :

$$\Delta E = E_c \frac{R}{C}$$

qui est proportionnelle à  $E_c$  : le spectre obtenu dans ce mode est alors proportionnel à  $E N(E)$ .

- mode FAT : énergie d'analyse constante,  $E_p = C : 10, 25, 50, 125$  eV. Dans ce cas,  $\Delta E$  est constante et le spectre est proportionnel à  $N(E)/E$ .

En ce qui concerne le mode de travail choisi pour le système fer-silicium, de façon analogue à l'étude du système titane-silicium

[III.3], nous avons choisi le mode FRR 5 pour la raie Si  $L_{2,3}$  qui se situe aux environs de 90 eV, et le mode FRR 10 pour les raies Fe LMM comprises entre 600-700 eV.

Enfin, après avoir été amplifiés par un channetron, les signaux sont envoyés dans une chaîne de comptage. L'ensemble analyseur-chaîne de comptage est pilotée par le même IBM PC que ci-dessus.

#### III.1.4. L'évaporation du fer

Cette opération est réalisée par une cellule d'évaporation représentée sur la figure III.5. Un fil de fer chimiquement pur, de diamètre  $\approx 1$  mm est bombardé par les électrons émis par un filament de tungstène. Le fil de fer est porté à une tension d'environ 1000 V par rapport au filament. L'ensemble de ce système est placé dans un boîtier de tantale. La puissance nécessaire pour obtenir une vitesse de 5 Å par minute est de l'ordre de 10 W pour la charge que nous avons utilisée. Un barreau de cuivre est connecté à celui de fer pour disperser la chaleur accumulée. Compte tenu de la faible puissance nécessaire à l'évaporation, ce dispositif de refroidissement est suffisant. La pression pendant l'évaporation est environ  $2 \times 10^{-10}$  Torr. Les épaisseurs de fer déposés sont mesurées à partir d'une microbalance à quartz qui est placée face à l'évaporateur, ce qui nous permet d'étalonner directement les vitesses d'évaporation. Les épaisseurs de dépôts sont caractérisées par la mesure de la microbalance traduite en Å.

#### III.2. ANALYSE AUGER

Pour le système Fe-Si, l'analyse quantitative des spectres Auger peut nous permettre d'identifier :

- les composés formés et leurs modes de croissance lors du dépôt de Fe sur Si.
- les phases des siliciures formées lors du recuit d'un film de Fe sur Si.

Cette analyse quantitative peut être réalisée à partir de simulations

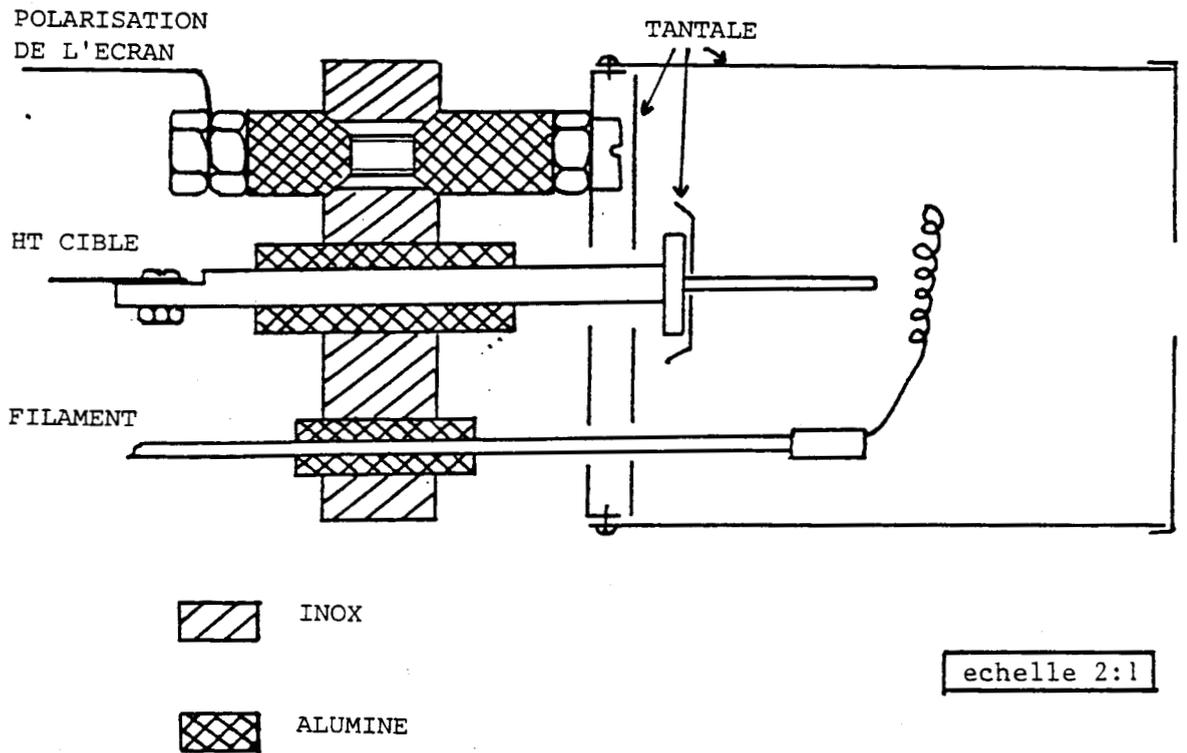


Fig.III.5: Schéma de principe de l'évaporateur de fer.

fondées sur les formules présentées au chapitre II (cf.§II.2.2.).

Parallèlement, l'analyse de la forme des raies Auger peut apporter des informations sur l'environnement chimique local lors des différents traitements.

### III.2.1. Processus d'analyse quantitative des spectres Auger

Pour ce faire, il faut tout d'abord choisir la raie Auger pour chaque élément et ensuite la méthode d'analyse quantitative.

Il est à noter que nos spectres sont enregistrés en mode direct, l'intérêt de travailler en  $N(E)$  au lieu de  $dN(E)$  a été montré pour le système Ti-Si [III.3].

#### \*a. Cas du silicium

Les principales raies Auger du silicium sont les suivantes :

Si  $L_{2,3}$  VV à 89 eV

Si KLL à 1615 eV

Nous avons utilisé la raie  $L_{2,3}$  VV plus intense pour l'analyse quantitative. Comme la forme de la raie Si  $L_{2,3}$  VV ne change pratiquement pas dans les composés fer-silicium, nous avons pu utiliser comme critère quantitatif la mesure de la hauteur de la raie rapportée au fond continu. Néanmoins, nous avons constaté que le fond continu à 89 eV dépend fortement de la quantité de fer présente à la surface. Par contre, il s'est avéré que le fond continu vers 800 eV est insensible à la composition chimique de la surface analysée. C'est donc la hauteur du fond à 800 eV que nous avons utilisée dans notre analyse quantitative pour normaliser les hauteurs de raies.

#### \*b. Cas du fer

Le fer présente principalement les transitions Auger suivantes :

Fe  $M_{2,3}VV$  à 45 eV

Fe  $L_3M_{2,3}M_{2,3}$  (LMM) à 590 eV

Fe  $L_3M_{2,3}M_{4,5}$  (LMV) à 645 eV

Fe  $L_3M_{4,5}M_{4,5}$  (LVV) à 695 eV

La raie  $M_{2,3}VV$  peut donner des informations très sensibles à la surface mais elle se trouve dans la région de forte variation du fond continu due aux électrons secondaires. En ce qui concerne les raies LMM, on peut choisir la raie  $L_3M_{2,3}M_{2,3}$  qui n'implique pas d'électrons de valence. Cependant, pour cette raie, le fond continu du côté hautes énergies peut être influencé par les électrons des raies voisines (Fe  $L_3M_{2,3}M_{4,5}$  et Fe  $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ ) ayant subi des processus de pertes. Ceci se manifeste, par exemple, par l'excitation de plasmons de volume et de surface et perturbe donc le fond continu avant la raie  $L_3M_{2,3}M_{2,3}$  de façon différente suivant les composés formés. De plus, suivant les composés, les probabilités de transitions relatives pour ces trois raies peuvent changer. Etant donné que les spectres sont enregistrés en mode  $N(E)$ , si le fond continu total pour les trois raies LMM est correctement soustrait, il est donc préférable de mesurer l'aire sous les trois pics Auger. C'est cette méthode que nous avons utilisée pour l'analyse quantitative sur les transitions Fe LMM, le fond continu pouvant être, dans cette gamme d'énergie, bien approché par une droite. Les aires ainsi obtenues ont été ensuite normalisées par rapport au fond à 800eV. De même, la hauteur de la raie Fe  $M_{2,3}VV$  a été rapportée au fond à 800 eV.

### III.2.2. Estimation des intensités Auger relatives dans les siliciures

En négligeant les variations du coefficient de rétrodiffusion et dans la limite où la longueur d'atténuation est grande devant les distances

interatomiques, l'intensité Auger d'un élément  $i$  dans un matériau homogène massif peut s'exprimer par (cf. §II.2.2.b2) :

$$I_i \propto C_i \cdot N \cdot \lambda_i$$

où  $C_i$  est la concentration atomique de l'élément  $i$  dans le matériau,  $N$  est le nombre total d'atomes par  $\text{cm}^3$  et  $\lambda_i$  est la longueur d'atténuation pour la transition considérée.

Pour chaque composé massif,  $\lambda_i$  varie suivant le matériau et l'énergie Auger associée. L'approche empirique de SEAH et DENCH [III.4] met en évidence ces relations par la formule :

$$\lambda_i = 2170 \cdot a \cdot E^{-2} + 0.72 \cdot a^{3/2} \cdot E^{1/2}$$

où  $E$  est l'énergie de l'électron Auger et  $a$  est l'épaisseur moyenne d'une couche définie par :

$$a = \left( \frac{M}{\rho N_a n_{at}} \right)^{1/3}$$

où  $M$  est la masse molaire (en g),  $\rho$  est la densité ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  $N_a$  est le nombre d'Avogadro et  $n_{at}$  est le nombre d'atomes par molécule.

Or :

$$N = \frac{\rho N_a n_{at}}{M}$$

On en déduit que :

$$I_i \propto C_i \cdot \sqrt{E \cdot N}$$

Si l'on s'intéresse aux intensités Auger relatives  $I_i$  par rapport aux éléments purs  $I_i^0$ , ceci peut s'exprimer par :

$$I_i / I_i^0 = C_i \cdot \sqrt{N / N^0}$$

avec :

$N^0$ : nombre d'atomes par  $\text{cm}^3$  pour l'élément  $i$  pur (Si, Fe)

$I_i^0$ : intensité Auger pour l'élément  $i$  pur (Si, Fe)

### III.2.3. Application à l'étude des mécanismes de croissance

L'analyse Auger est devenue un outil très utilisée dans l'étude de la croissance de films ultra-minces déposés sur un substrat. Ce type d'analyse se fonde sur la mesure de l'intensité des transitions Auger du substrat et de l'adsorbat en fonction du taux de recouvrement. Suivant l'évolution des intensités Auger, on peut distinguer [III.5] :

- une croissance bi-dimensionnelle dite Frank-Van Der Merwe (FDM)
- une croissance bi puis tri-dimensionnelle appelée Stransky-Krastanov (SK)
- une croissance purement tri-dimensionnelle ou Volmer-Weber (VW)

Nous avons présenté sur la figure III.6 l'évolution de l'intensité Auger Si L<sub>23</sub> en fonction de l'épaisseur de fer déposé pour les trois modes de croissance présentés ci-dessus.

### III.2.4. Analyse Auger qualitative

Pour l'étude des déplacements chimiques, nous avons utilisé les raies Si KLL et Fe L<sub>23</sub>M<sub>23</sub>M<sub>23</sub> car elles ne font pas intervenir d'électrons de valence.

Par ailleurs, nous avons également analysé la forme des raies Auger. 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, superposée à un fond continu d'électrons secondaires. Pour obtenir la forme de la raie d'émission Auger, il est donc nécessaire de :

- retirer le fond continu de secondaires
- déconvoluer le pic expérimental par une fonction qui représente le transport des électrons dans le solide. En pratique, cette fonction est un spectre de pertes d'énergie enregistré à l'énergie Auger.

Nous avons utilisé la méthode de retrait du fond continu linéaire ou la méthode de SICKAFUS [III.3]. En ce qui concerne la déconvolution, nous

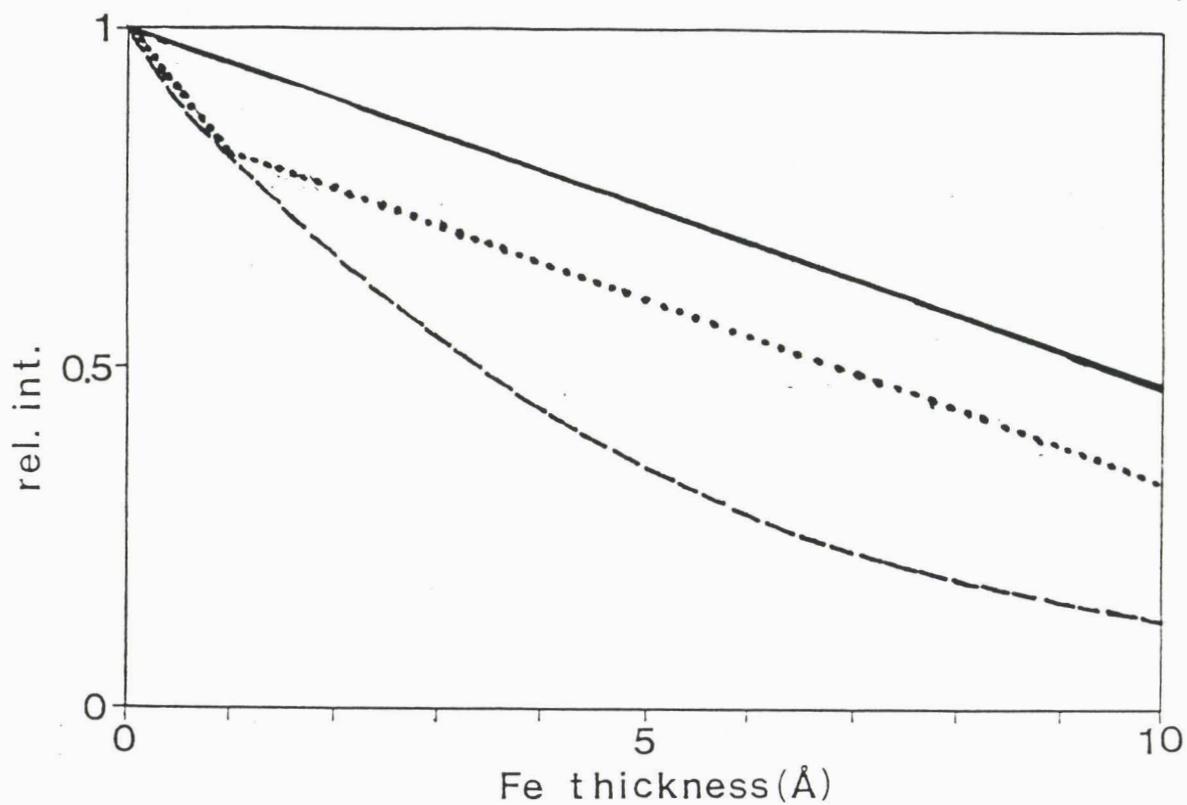


Fig.III.6: Simulation de l'évolution de l'intensité Auger Si LVV en fonction de l'épaisseur de fer déposé pour les trois modes de croissances. (---): croissance bi-dimensionnelle, (···): croissance bi puis tri-dimensionnelle, (—): croissance purement tri-dimensionnelle.

avons employé la méthode itérative de Van Cittert, déjà testée pour le système Ti-Si et décrite en détail dans [III.3].

### III.3 TECHNIQUE D'ANALYSE DES SPECTRES SEELFS

Le but de l'analyse des spectres SEELFS est de déterminer la fonction de distribution radiale  $F(r)$  pour en tirer les distances interatomiques. L'analyse des spectres est en principe effectuée selon le processus d'analyse employé pour l'EXAFS. Cependant, des traitements spécifiques sont souvent utilisés du fait des problèmes intrinsèques liés à l'excitation par électrons.

Rappelons que les spectres SEELFS sont généralement enregistrés en mode dérivé, première ou seconde, nécessaire pour augmenter la sensibilité. L'autre avantage de ce mode est de supprimer le fond continu important. Cependant, même en mode dérivé, les structures fines qui nous intéressent sont encore superposées à un fond continu variant avec l'énergie. Il est donc nécessaire de soustraire préalablement ce fond continu.

#### III.3.1. Soustraction du fond continu des spectres SEELFS

Il n'existe pas de critère pour cette étape. En EXAFS, la soustraction du fond continu se fait généralement par une fonction spline en utilisant la méthode des moindres carrés. Une seconde possibilité est le lissage itératif du spectre [III.7]. En fonction du pas d'énergie utilisé lors de l'acquisition, il convient de choisir convenablement le nombre de points et le nombre de lissages pour obtenir suffisamment rapidement une courbe régulière prise pour fond continu. Une comparaison de ces deux méthodes a été réalisée [III.6] et montre que, dans le cas des spectres SEELFS, la seconde méthode semble plus appropriée. En effet, du fait de la dérivation du spectre, la première méthode fait souvent apparaître des cassures dans le fond continu. Nous avons donc utilisé la méthode de lissage pour la détermination du fond continu de nos spectres SEELFS. Avec un pas en énergie d'environ 0.9 eV, la courbe à retrancher est obtenue avec 30-50 lissages sur 10 points.

### III.3.2. Conversion du spectre dans l'espace des vecteurs d'onde

Cette étape consiste à convertir le spectre enregistré dans l'espace des énergies dans l'espace des vecteurs d'onde par la relation suivante :

$$k = \sqrt{0.263(E_p - E_s - E)} \quad (k \text{ en } \text{Å}^{-1}, E_p, E \text{ et } E_s \text{ en eV})$$

où  $k$  est le vecteur d'onde du photoélectron considéré comme un électron libre.  $E_p$  est l'énergie primaire,  $E$  est l'énergie relevée sur le spectre et  $E_s$  est l'énergie du seuil.

### III.3.3. Facteur de correction

Il faut multiplier le spectre en  $k$  obtenu précédemment par un facteur  $k^n$  ( $n = 1-3$ ) pour corriger l'atténuation du signal due à la présence de  $k^{-1}$  dans la formule de l'EXAFS et à la décroissance de la fonction d'amplitude  $f_j(k)$ . Ceci permet d'amplifier le signal pour les grandes valeurs de  $k$ . Cependant, des valeurs de  $n$  trop élevées conduisent à une augmentation importante du bruit à grand  $k$ . C'est pourquoi, pratiquement, nous avons choisi  $n = 1$ .

### III.3.4. Le choix des deux valeurs extrêmes $k_{min}$ et $k_{max}$

Il faut exclure les structures trop près du seuil de perte pour éviter l'intervention de la structure de bandes et donc choisir  $k_{min}$  tel que l'énergie  $E_{min}$  correspondante soit assez éloignée de  $E_s$  (30 à 50 eV) : au-delà de cette énergie, les effets liés à la structure de bandes deviennent négligeables et, par suite, le photoélectron peut être assimilé à un électron libre. Par ailleurs, il faut explorer l'espace des  $k$  le plus loin possible vers les grands  $k$  ( $k_{max}$ ) afin d'avoir une résolution suffisante dans l'espace des distances  $R_j$ . Néanmoins, ceci n'est réalisable que si le rapport signal sur bruit reste important et s'il n'y a pas d'autre seuil présent. Dans notre étude, nous avons choisi des valeurs de

$2,5-3\text{\AA}^{-1}$  et  $8,5-9\text{\AA}^{-1}$  pour  $k_{\min}$  et  $k_{\max}$  respectivement.

### III.3.5. Minimisation de l'effet de troncature

Pour obtenir la fonction de distribution radiale  $F(r)$  par la transformée de Fourier (T.F.), on est confronté immédiatement au problème de l'effet de troncature. Il faut donc choisir une fenêtre convenable  $W(k)$  pour minimiser cet effet et ne pas perdre la résolution. Il existe plusieurs fenêtres : carrée, Gaussienne et de Hanning par exemple. Les fenêtres obtenues par la convolution d'une fenêtre carrée avec une fenêtre Gaussienne ou de Hanning sont aussi utilisées pour les systèmes plus compliqués. Pour notre part, nous avons utilisé la fenêtre Gaussienne ou la fenêtre de Hanning qui sont présentées ci-dessous.

La fenêtre Gaussienne est définie par :

$$W(k) = \exp - \frac{(k - k_c)^2}{2\sigma^2}$$

avec:

$k_c = (k_{\min} + k_{\max})/2$  : centre du spectre choisi entre  $k_{\min}$  et  $k_{\max}$ ,

$\sigma$  : largeur à mi-hauteur de la fonction Gaussienne pouvant prendre une valeur comprise entre 10% et 30% de la largeur du spectre ( $k_{\max} - k_{\min}$ ).

La fenêtre de Hanning s'écrit :

$$W(k) = \begin{cases} 1/2 (1 - \cos ((k - k_{\min}) / dk)) & \text{pour } k_{\min} \leq k \leq k_{\min} + dk \\ 1 & \text{pour } k_{\min} + dk \leq k \leq k_{\max} - dk \\ 1/2 (1 - \cos ((k - k_{\max}) / dk)) & \text{pour } k_{\max} - dk \leq k \leq k_{\max} \end{cases}$$

avec  $dk \simeq 0,5 \text{\AA}^{-1}$

### III.3.6. Transformée de Fourier : Extraction des informations structurales

$F(r)$  peut être obtenue par simple transformation de Fourier, soit :

$$F(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \chi(k) k^n W(k) \exp(-i2kr) dk$$

ou encore :

$$F(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \chi(k) k^n W(k) \exp(-i2kr - \Phi(k)) dk$$

avec  $\Phi(k)$  la fonction de déphasage total :

$$\Phi(k) = 2\delta_1(k) + \delta_2(k)$$

où  $\delta_1(k)$  est le déphasage d'atome central et  $\delta_2(k)$  le déphasage de rétrodiffusion.

La différence entre ces deux fonctions est que, dans le deuxième cas, la position des pics de  $F(R)$  donne les distances cristallographiques car les déphasages que le photoélectron a subis pendant la diffusion dans le solide sont inclus. Les transformées de Fourier sont calculées par transformation discrète.

### III.3.7. Transférabilité de déphasage

Dans tous les cas, si l'on veut déterminer les distances correspondant aux valeurs cristallographiques, il est essentiel de connaître  $\Phi(k)$  qui peut être obtenue soit par calcul, soit par l'expérience. Les atomes des solides étant traités comme des centres diffuseurs petits, c'est la charge localisée, c'est à dire les électrons de coeur, qui détermine la fonction  $\Phi(k)$ . Ceci signifie que la charge délocalisée ne contribue pas significativement à la diffusion et que, par conséquent, la fonction  $\Phi(k)$  est indépendante de l'environnement chimique. Nous pouvons donc déterminer les distances d'un système inconnu en utilisant la même fonction  $\Phi(k)$  que pour un standard composé de la même paire d'atomes. C'est ce que l'on l'appelle la transférabilité des déphasages en EXAFS. Les erreurs introduites par cette approximation et par le déplacement d'énergie du seuil ( $E_s$ ) dans des composés chimiquement différents peuvent être compensées par le processus de détermination de distance qui sera discuté

ultérieurement.

### III.3.8. Méthodes d'évaluation des déphasages

Des valeurs théoriques des déphasages ( $\delta_1(k)$  et  $\delta_2(k)$ ) ont été tabulés par B.K. Teo et P.A. Lee [III.8] pour la plupart des éléments (seuils K, L pour les déphasages d'atome central). On peut obtenir les déphasages des éléments de numéro atomique intermédiaire absents de cette table par interpolation linéaire. De plus, ces fonctions de déphasages peuvent être représentées analytiquement.

Expérimentalement, pour un système où la distance est connue, la fonction de déphasage totale  $\Phi(k)$  peut être obtenue en faisant une transformée de Fourier inverse (T.F.I.) d'un segment de FDR correspondant à une distance atomique R :

$$\chi(k) = A(k) \sin(\psi(k))$$

où  $A(k)$  est la fonction d'amplitude que l'on calcule par :

$$A(k) = 2 |\chi(k)|$$

et  $\psi(k)$  est l'argument donné par :

$$\psi(k) = \arctan \left( \frac{\text{Re}(\chi(k))}{\text{Im}(\chi(k))} \right)$$

Or, comme le segment initial de FDR correspond à une distance atomique, on sait que  $\psi(k)$  a la forme :

$$\psi(k) = 2kR + \Phi(k)$$

d'où on tire donc :

$$\Phi(k) = \psi(k) - 2kR$$

Une fois calculée la fonction de déphasage, l'étape suivante est de

trouver les distances correctes. Toutes les méthodes de détermination de la distance peuvent être classées en deux catégories : celles dans l'espace des R et celles dans l'espace des k.

### III.3.9. Détermination de distance dans l'espace des R

Il existe deux méthodes suivant que l'on tienne compte ou pas des déphasages lors de la transformée de Fourier.

#### \*a. Méthode de rapport (ratio method)

Dans le cas où les pics de la fonction  $F(r)$  sont bien séparés, on peut reprendre l'approche du §III.3.8. pour déterminer le déphasage correspondant à une distance atomique R cherchée. On obtient alors :

$$\Phi(k) = \psi(k) - 2kR$$

De même, pour un standard :

$$\Phi_s(k) = \psi_s(k) - 2kR_s$$

Il faut noter que  $\Phi(k)$  n'est unique que si l'énergie du seuil  $E_s$  est bien spécifiée. En pratique cependant, la détermination précise de l'énergie de seuil est délicate de sorte que la valeur  $E_s$  utilisée peut s'écrire :

$$E_s = E_s^{th} - \Delta E_s$$

où  $E_s^{th}$  correspond à la valeur théorique du seuil. La transférabilité du déphasage doit alors s'effectuer avec le déphasage  $\Phi^{th}(k)$  correspondant à  $E_s^{th}$  et non avec  $\Phi(k)$ .

La variation  $\Delta E_s$  implique une variation de k :

$$k^{th} = \sqrt{k^2 - \frac{2\Delta E_s}{7.62}}$$

la modification correspondante des déphasages sera :

$$\Phi^{th}(k^{th}) = \Phi(k) - 2(k^{th} - k)R \simeq \Phi(k) + \frac{2R\Delta E_g}{7.62k}$$

et :

$$\Psi^{th}(k^{th}) = 2kR + \Phi(k) + \frac{2R\Delta E_g}{7.62k}$$

Dans la limite où l'on peut utiliser la propriété de transférabilité des déphasages, on doit avoir :

$$\Phi^{th}(k^{th}) = \Phi_g(k)$$

soit :

$$\Phi(k) - \Phi_g(k) + \frac{2R\Delta E_g}{7.62k} = 0$$

Dans ce cas, la fonction  $\Delta\psi(k)$  définie par :

$$\Delta\psi(k) = \Psi^{th}(k^{th}) - \Psi_g(k) = 2k(R - R_g) + \Phi(k) - \Phi_g(k) + \frac{2R\Delta E_g}{7.62k}$$

est une droite passant par l'origine :

$$\Delta\psi(k) = 2k(R - R_g)$$

Le coefficient directeur de la droite  $\Delta\psi(k)$  en fonction de  $2k$  permet alors de déterminer la distance atomique pour le système étudié :

$$R = R_g + \Delta\psi(k)/2k$$

Pratiquement, on choisit une valeur de  $E_g$  pour laquelle on calcule  $\Delta\psi(k)$  puis on fait varier  $\Delta E_g$  jusqu'à ce que  $\Delta\psi(k)$  en fonction de  $k$  passe par l'origine.

Cette méthode est utilisée en EXAFS avec une précision de  $\pm 0.02\text{\AA}$  aussi bien qu'en SEELFS avec une précision de  $\pm 0.05\text{\AA}$ .

\*b. Méthode de LEE-BENI

LEE et BENI ont proposé une méthode qui permet de déterminer directement la distance simplement par la transformée de Fourier en tenant compte des déphasages suivant le principe suivant [III.9].

Si  $\chi(k)$  peut être décrite par la formule EXAFS (cf. §II.5.2), il est facile de montrer que :

$$\text{Im}F(r) \simeq \frac{\sin 2k_{\text{max}}(r-R)}{r-R} - \frac{\sin 2k_{\text{min}}(r-R)}{r-R}$$

de la même façon :

$$\text{Re}F(r) \simeq \frac{-\cos 2k_{\text{max}}(r-R)}{r-R} + \frac{\cos 2k_{\text{min}}(r-R)}{r-R}$$

On peut noter que quand  $r$  est voisin de  $R$ ,  $\text{Im}F(r)$  est une fonction symétrique autour de  $R$ ; par contre,  $\text{Re}F(r)$  s'annule. En utilisant les déphasages d'un standard et un terme dû à la variation d'énergie du seuil  $\Delta E_s$ , on fait varier  $\Delta E_s$  jusqu'à ce que les maxima du module et de la partie imaginaire de la transformée de Fourier coïncident. La distance correspondante sera celle recherchée.

L'avantage de cette méthode par rapport à celle décrite précédemment (cf. § III.3.9.a) est qu'elle ne nécessite pas de transformée de Fourier inverse pour trouver les déphasages du système étudié. Il n'est donc pas nécessaire que les pics de la fonction  $F(R)$  soient bien séparés pour ne pas s'influencer mutuellement lors de la transformée de Fourier inverse. Ceci permet donc d'étudier des systèmes complexes. Compte tenu de la complexité des structures cristallographiques des siliciures de fer, c'est cette méthode que nous avons essentiellement utilisée. Jusqu'à présent, elle a été utilisée principalement en EXAFS avec une précision de  $\pm 0.02\text{\AA}$ .

### III.3.10. Détermination de distance dans l'espace des $k$

Pour les systèmes dans lesquels les distances interatomiques sont très proches, après la transformée de Fourier, les pics de la fonction  $F(R)$  correspondant aux différentes couches atomiques se chevauchent du fait de la résolution limitée dans l'espace des  $r$ . Dans ce cas, il faut revenir à

l'espace des  $k$  pour séparer chaque couche.

Pour simplifier, supposons qu'il y ait deux couches atomiques constituées d'espèces identiques et auxquelles sont associées les fonctions  $\chi_1(k)$  et  $\chi_2(k)$  :

$$\chi_1(k) = -k^{-1} A_1(k) \sin(2kR_1 + \Phi(k))$$

$$\chi_2(k) = -k^{-1} A_2(k) \sin(2kR_2 + \Phi(k))$$

la somme des deux sera [III.10] :

$$\tilde{\chi}(k) = -k^{-1} \tilde{A}(k) \sin(2k\tilde{R} + \tilde{\Phi}(k))$$

avec  $\tilde{R} = (R_1 + R_2)/2$ .

Après transformée de Fourier inverse pour ces deux couches, la fonction  $\chi(k)$  correspondante doit être égale à la somme de  $\chi_1(k)$  et  $\chi_2(k)$ , soit  $\tilde{\chi}(k)$ . En EXAFS, les valeurs des  $R_j$  sont obtenues par ajustement de  $\chi(k)$  et  $\tilde{\chi}(k)$  en faisant varier tous les paramètres ( $N_j$ ,  $R_j$ ,  $\sigma_j$ ,  $\Delta E_s$ ) par la méthode des moindres carrés non linéaire. Cette méthode ne peut cependant pas s'appliquer directement au SEELFS à cause de la dérivation du spectre.

Par ailleurs, après transformée de Fourier inverse, la fonction d'amplitude  $\tilde{A}(k)$  prend la forme :

$$\tilde{A}(k) = A_1(k) \sqrt{1 + C^2 + 2C \cos(2k\Delta R)}$$

avec :

$$C = A_2(k)/A_1(k) = (N_2/N_1)(R_1^2/R_2^2) \exp(-2(\sigma_2^2 - \sigma_1^2)k^2 - \Delta R/\lambda)$$

$$\Delta R = R_2 - R_1$$

Si la différence entre les  $\sigma_j^2$  ( $j=1,2$ ) est petite et si  $\lambda$  est indépendant de  $k$ ,  $\tilde{A}(k)$  varie avec  $\Delta R$  dans l'espace des  $k$  et, en particulier, des maxima et minima vont apparaître quand :

$$k_n = \frac{n\pi}{2\Delta R}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

ce qui permet en EXAFS de déterminer  $\Delta R$  en mesurant  $k_n$  avec une résolution de  $\pm 0.02\text{\AA}$ .

Cette méthode avait été proposée pour la première fois par G. Martens et al. [III.10] pour les systèmes où les couches atomiques sont identiques et, plus tard, a été développée par Balzarotti et al. [III.11] pour des couches atomiques différentes. Dans ce cas, de la même façon, on peut obtenir la différence entre les distances atomiques :

$$\Delta R = \frac{n\pi - (\delta_2^2(k) - \delta_2^1(k))}{2k_n}, \quad n=1, 3, 5, \dots$$

où  $\delta_2^j(k)$  ( $j=1, 2$ ) est le déphasage de rétrodiffusion.

Cette méthode, appelée méthode de battement (beating method) et souvent utilisée en EXAFS, n'a pas encore été appliquée en SEELFS jusqu'à présent. Pour notre part, nous avons appliqué cette méthode pour le système complexe Fe-Si.

### III.3.11. Quelques aspects pratiques en SEELFS

#### \*a Superposition des signaux

En SEELFS, les structures fines sont souvent interrompues par la présence de pics Auger ou par d'autres seuils de pertes d'énergie. Ce problème est beaucoup moins important en EXAFS. Dans le cas où ces perturbations sont relativement petites, elles peuvent être soit négligées, soit soustraites comme le fond continu par des méthodes spéciales [III.12]. Pratiquement, nous pouvons séparer le signal SEELFS et les pics Auger soit en changeant l'énergie primaire, soit en polarisant l'échantillon de façon à déplacer les pics Auger. En conclusion, la présence des pics Auger est moins gênante que celles des autres seuils de pertes qui peuvent éventuellement créer des interférences.

\*b Influence des plasmons

Un facteur intrinsèque à la technique de pertes d'énergie d'électrons est la diffusion multiple inélastique. Les plasmons sont les excitations les plus probables et aussi les plus gênantes car les plasmons multiples peuvent s'étendre sur une centaine d'électron-volts. Pratiquement, les plasmons peuvent être créés soit par les électrons incidents et ils apparaîtront alors à partir du pic élastique, soit par les électrons incidents après excitation d'un niveau de coeur et ils apparaîtront alors à partir du seuil correspondant. Ce problème a été largement étudié pour la spectroscopie de pertes d'énergie en transmission et des méthodes de traitement ont été proposées [III.13]. Le mode dérivé employé en SEELFS empêche cependant d'appliquer ces méthodes directement, mais le principe reste le même.

Appelons  $S_c(E)$  et  $T_c(E)$  les spectres expérimental et théorique correspondant au seuil d'excitation et aux structures fines associées.  $P_e(E)$  est le spectre de pertes à partir du pic élastique et  $P_c(E)$  le spectre de perte à partir du seuil. Si l'on tient compte des deux contributions des plasmons, on peut écrire :

$$S_c(E) = T_c(E) * P_c(E) + P_e(E)$$

où \* signifie la convolution.

Pour un seuil proche du pic élastique, le deuxième terme peut devenir assez important suivant les matériaux étudiés, comme dans le cas du seuil associé au niveau  $L_{2,3}$  du silicium. Par contre, si le seuil est loin du pic élastique (quelques centaines d'électron-volts),  $P_e(E)$  est négligeable et se confond avec le fond continu.

On peut retrouver  $T_c(E)$  par la méthode de déconvolution en faisant la transformation de Fourier [III.14] :

$$F(S_c(E)) = F(T_c(E)) \cdot F(P_c(E))$$

où F signifie que l'on effectue une transformée de Fourier.

On obtient alors  $T_c(E)$  par la transformation de Fourier inverse:

$$T_c(E) = F^{-1} \left[ \frac{F(S_c(E))}{F(P_c(E))} \right]$$

où  $F^{-1}$  signifie que l'on opère une transformée de Fourier inverse.

Pour les spectres collectés en mode dérivé, c'est à dire  $S'_c(E)$ , nous avons :

$$S'_c(E) = T'_c(E) * P_c(E) = T_c(E) * P'_c(E)$$

Cette relation est très intéressante car les spectres SEELFS sont enregistrés en dérivée. De la même façon, on obtient :

$$T_c(E) = F^{-1} \left[ \frac{F(S'_c(E))}{F(P'_c(E))} \right]$$

Ce processus est nécessaire pour étudier les structures près du seuil mais, dans le cas du SEELFS, on analyse les structures assez loin du seuil (quelques dizaines d'eV) et l'influence de  $P_c(E)$  devient alors négligeable. Nous avons appliqué cette méthode de déconvolution sur nos spectres SEELFS et n'avons pas constaté de différences notables : ceci confirme l'hypothèse suivant laquelle l'influence de  $P_c(E)$  devient négligeable pour la gamme d'énergie utile en SEELFS.

#### \*c Le choix des seuils

La plupart des études SEELFS ont été faites sur les seuils  $M_{2,3}$  ( $E_s \simeq 50-100\text{eV}$ ),  $L_{2,3}$  ( $E_s \simeq$  quelques centaines d'électron-volts) des métaux de transition et les seuils K des éléments légers (O,C,B). Pour les seuils  $M_{2,3}$ , il a été montré que la distance obtenue ne correspond pas à la valeur cristallographique [III.15], ce désaccord ayant été attribué à l'interaction entre le niveau excité et les électrons de valence. Cette interaction devient plus importante quand le niveau de coeur est moins

profond (shallow core level), et un modèle devrait donc être construit pour tenir compte de tous les effets de relaxation des électrons périphériques afin de décrire le potentiel du trou créé par l'excitation. De plus, pour notre système Fe-Si, il n'est pas possible d'effectuer des études SEELFS avec le seuil Fe  $M_{2,3}$  ( $E_s \approx 56$  eV) car les structures fines après ce seuil sont perturbées par le seuil Si  $L_{2,3}$  à environ 100 eV. On ne peut donc pas non plus analyser des structures fines à partir du seuil Si  $L_{2,3}$ . Nous avons donc choisi le seuil  $L_{2,3}$  du fer pour étudier le système Fe-Si.

La description des structures fines pour le niveau p (seuil  $L_{2,3}$ ) est compliquée par le fait que les électrons du niveau initial p ( $\ell = 1$ ) peuvent être excités vers un niveau final de symétrie s ( $\ell = 0$ ) ou d ( $\ell = 2$ ) dans le cadre de l'approximation dipolaire. La formule complète qui tient compte de ces deux états finaux pour des échantillons polycristallins est la suivante [III.8] :

$$\chi(k) = - \sum_j \frac{N_j}{kr_j^2} |f_j(k, \pi) \exp(-2\sigma^2 k^2 - \frac{r_j}{\lambda_j(k)})|$$

$$\cdot \left\{ \frac{\sin(2kr_j + \Phi_{2j})}{1 + \left| \frac{M_{01}}{M_{21}} \right|^2} + \frac{\left| \frac{M_{01}}{M_{21}} \right|^2}{2 \left( 1 + \left| \frac{M_{01}}{M_{21}} \right|^2 \right)} \sin(2kr_j + \Phi_{0j}) \right\}$$

où  $M_{01}$  et  $M_{21}$  sont les deux éléments de matrice correspondant respectivement aux transitions entre l'état initial  $2p$  ( $\ell=1$ ) et les états finaux  $\ell = 0$  et  $\ell = 2$  et  $\Phi_{0j}$  et  $\Phi_{2j}$  sont les déphasages totaux pour les transitions ci-dessus.

Les calculs ont montré que le rapport  $M_{21}/M_{01}$  est de l'ordre de 5 environ et ce rapport est relativement indépendant de la valeur  $k$  [III.8]. Ceci signifie que la transition vers un état final de symétrie d est 50 fois plus favorable que la transition vers un état final de symétrie s. Le terme comprenant  $M_{01}$  est donc pratiquement négligeable devant celui contenant  $M_{21}$ . Il en résulte la même formulation que pour les niveaux de symétrie s. Ceci nous permet d'analyser les structures fines au-delà des seuils  $L_{2,3}$  de la même manière que pour les seuils K mais avec les

déphasages correspondant aux états finaux  $\ell = 2$ .

\*d Paramétrisation des déphasages et des amplitudes de rétrodiffusion théoriques

d.1. *Paramétrisation des déphasages*

Nous avons utilisé les déphasages (dûs à l'atome central et aux atomes rétrodiffuseurs) tabulés par B.K. TEO et P.A. LEE [III.8] pour nos études en SEELFS. Pour ce faire, nous avons paramétré les déphasages totaux  $\Phi(k) = 2\delta_1(k) + \delta_2(k)$  par un polynôme de second degré [III.16]. Pour Fe(1) - Fe(2) et pour Fe(1) - Si(2), les deux fonctions obtenues sont les suivantes (fig.III.7) :

$$\Phi_{\text{Fe-Fe}}(k) = - 0.002k^2 - 0.376k + 8.607$$

$$\Phi_{\text{Fe-Si}}(k) = - 0.002k^2 - 0.908k + 8.079$$

d.2. *Paramétrisation des amplitudes*

Pour effectuer des simulations à partir de la formule EXAFS, nous avons également paramétré les amplitudes de rétrodiffusion correspondant respectivement au fer et au silicium.

Pour le fer :

$$f(k) = \frac{0.75}{1 + 0.09 (k - 6.50)^2}$$

Pour le silicium :

$$f(k) = 0.01k^2 - 0.17k + 1.30$$

Ces deux fonctions sont présentées sur la figure III.8.

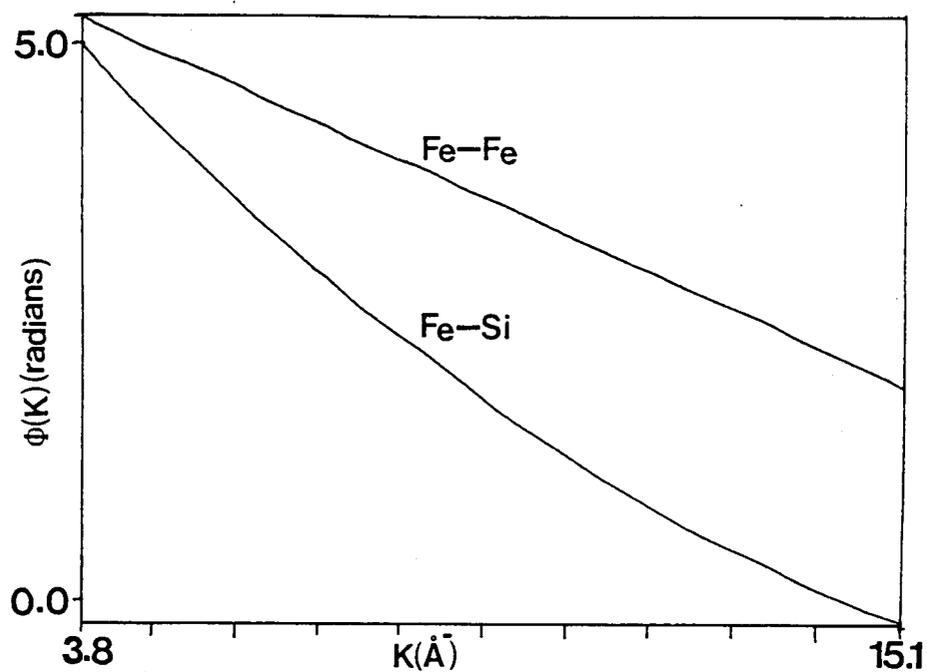


Fig.III.7: Paramétrisations des déphasages totaux pour Fe(1)-Fe(2) et Fe(1) -Si(2).

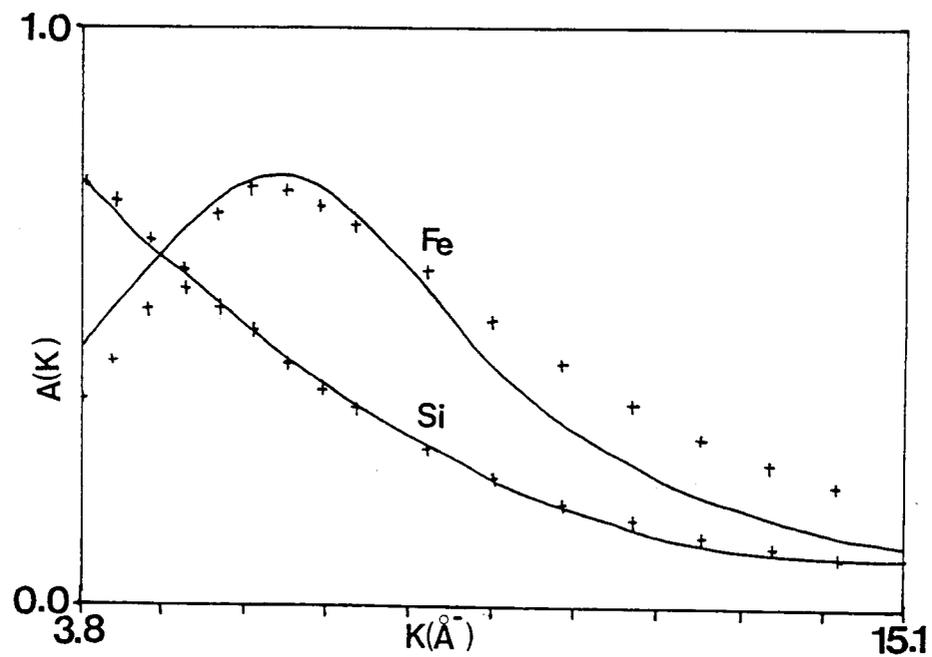


Fig.III.8: Paramétrisations des amplitudes de rétrodiffusion pour fer et silicium.

## BIBLIOGRAPHIE

- III.1. M. FANFONI, S. MODESTI, N. MOTTA, M. De CRESCENZI, R. ROSEI  
Phys. Rev. B32, 7826 (1985).
- III.2. D. ROY, J. D. CARETTE  
*Electron Spectroscopy for Surface Analysis*, Editor: H. IBACH.
- III.3. X. WALLART  
*Thèse de doctorat-ISEN-Lille*, 1987.
- III.4. M.P. SEAH, W. DENCH  
Surf. Int. An. 1, 2 (1979).
- III.5. J.A. VENABLES  
*Proc. IXIVC-V, I.C.S.S., MADRID (1983)*, p 26.
- III.6. O. HECKMANN  
*Thèse de doctorat-Université Louis Pasteur de Strasbourg*, 1989.
- III.7. E. CHAINET  
*Thèse de doctorat-Université Scientifique Technologique et Médicale de Grenoble*, 1987.
- III.8. B.K. TEO, P.A. LEE  
J. Am. Chem. Soc. 101, 2815 (1979).
- III.9. P.A. LEE, G. BENI  
Phys. Rev. B15, 2862 (1977).
- III.10. G. MAERTENS, P. RABE, N. SCHWENTNER, A. WERNER  
Phys. Rev. Lett. 39, 1411 (1977).
- III.11. A. BALZAROTTI, F. COMIN, L. INCOCCIA, S. MOBILIO, M. PIACENTINI,

A. SAVOIA

*Inner-shell and X-ray Physics of Atoms and Solids*, edited by D.J. FABIAN, H. KLAINPOPPEN, L.M. WATSON (Plenum, New York), 723.

III.12. D. DENLEY, R.S. WILLIAMS, P.PERFETTI, D.A. SHIRLEY, J. STOHR  
Phys. Rev. B19, 1762 (1979).

III.13. C.R. SWYT, R.D. LEAPMAN  
Scanning Electron Microscopy, I: 73 (1982).

III.14. W.M. MULHAIRE, W.T. PERIA  
Surf. Sci. 26, 125 (1971).

III.15. M. De CRESCENZI, G. CHIARELLO  
J. Phys. C18, 3595 (1985).

III.16. P.H. CITRIN, P. EISENBERGER, B.M. KINCAID  
Phys. Rev. Lett. 36, 1346 (1976).

## CHAPITRE IV

### RESULTATS EXPERIMENTAUX

#### DISCUSSION

Pour étudier le système Fe-Si et plus précisément pour répondre aux questions posées au chapitre I, il est essentiel de caractériser la surface initiale Si (111) car ses propriétés peuvent influencer considérablement les résultats ultérieurs. D'autre part, une caractérisation précise d'un film de fer massif nous permettra d'avoir des références pour l'étude sur Fe-Si. Dans ce chapitre, après avoir caractérisé les deux éléments purs (Fe, Si), nous allons présenter les résultats relatifs à la réactivité d'un film de fer assez épais ( $d \simeq 70\text{\AA}$ ) et à la détermination des phases formées en fonction de la température de recuit. Nous nous intéresserons particulièrement aux conditions de croissance de  $\text{FeSi}_2\text{-}\beta$  sur silicium. Ensuite, la formation de l'interface à température ambiante sera détaillée. Ceci nous amènera enfin à discuter la formation et l'épitaxie des différentes phases en fonction de l'épaisseur et des conditions de recuit.

#### IV.1. OBTENTION ET CARACTERISATION D'UNE SURFACE Si(111) PROPRE ET D'UN FILM DE FER MASSIF

##### IV.1.1. Obtention de la surface Si(111) propre

Les surfaces initiales Si(111) ont été obtenues par une procédure comportant deux étapes :

- un nettoyage chimique ex-situ

- un nettoyage in-situ

Le traitement chimique dérive d'une méthode de type SHIRAKI [IV.1]. L'échantillon est d'abord dégraissé dans un solvant (trichloréthylène) puis rincé à l'eau 18 M $\Omega$ . A la suite de ce dégraissage, l'échantillon est passé alternativement dans HF et HNO<sub>3</sub> dilués à 10% avant d'être oxydé dans une solution H<sub>2</sub>O : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : HCl, 1 : 1 : 3 à 90-100°C.

Le traitement in-situ consiste en un recuit à 850-900°C qui permet de retirer la couche d'oxyde. Les surfaces ainsi obtenues s'avèrent propres dans la limite de sensibilité des techniques que nous employons et, dans ce qui suit, nous en présentons les caractéristiques essentielles. La spectroscopie SEELFS sur silicium ne peut se pratiquer qu'à partir des seuils K ou L<sub>23</sub>. Cependant, le seuil L<sub>23</sub>, aux environs de 100 eV, se trouve dans une zone où les plasmons multiples sont encore intenses et empêchent de caractériser les structures fines. D'autre part, pour le seuil K, nous n'avons pas pu obtenir un signal suffisamment intense pour être exploité : ceci est dû au fait que ce seuil est très profond ( $\approx$  1800 eV). C'est pourquoi, dans la suite de cette étude, nous n'appliquerons pas la technique SEELFS sur les seuils du silicium.

#### IV.1.2. Caractérisation d'une surface Si(111) propre

##### \*a. Diffraction d'électrons lents

La figure IV.1 présente le diagramme de diffraction observé sur la surface Si(111). Ce diagramme révèle une reconstruction (7x7) caractéristique de la surface Si(111) obtenue par recuit [IV.2]. Cette reconstruction a été expliquée par le modèle DAS (dimer, adatom, stacking-fault)(fig.IV.2) [IV.3], en bon accord avec les observations en microscopie par effet Tunnel.

##### \*b. Spectroscopie Auger

Les spectres Auger Si LVV et Si KLL enregistrés en mode direct sur la

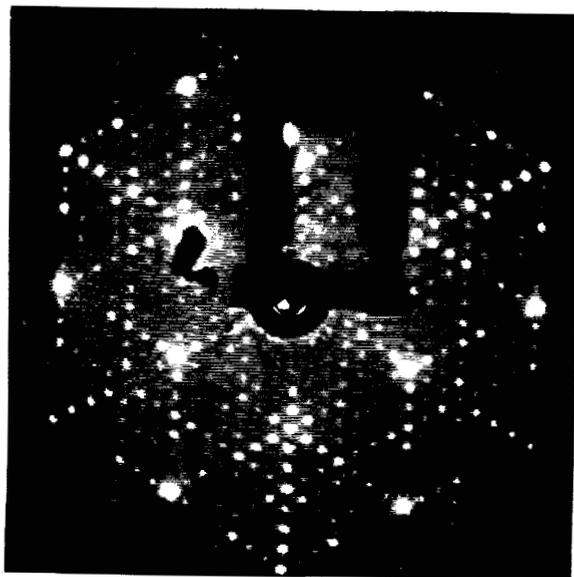


Fig.IV.1: Diagramme de diffraction obtenu sur Si(111).

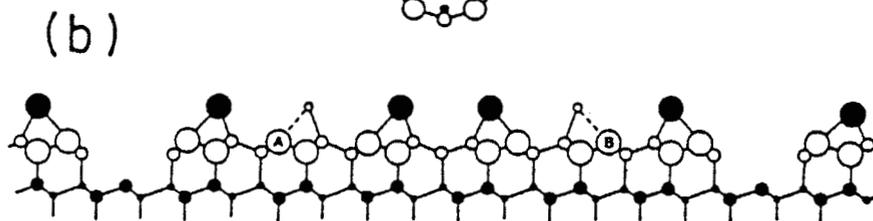
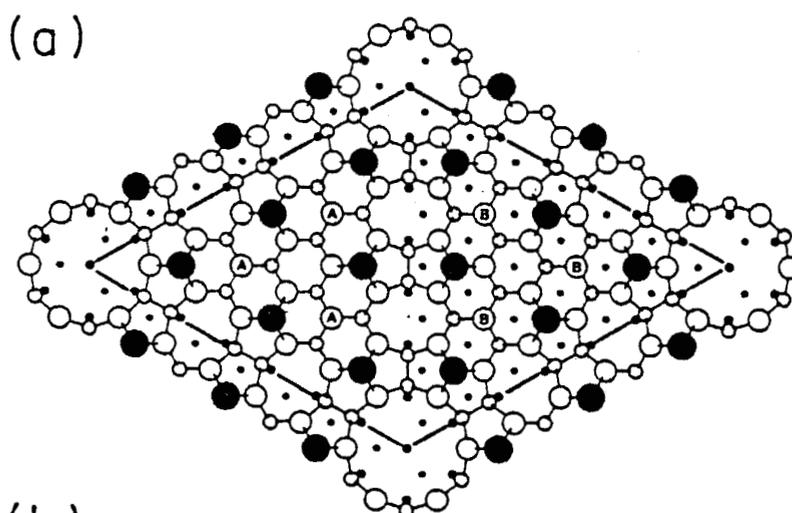


Fig.IV.2: Interprétation de la reconstruction 7x7 d'après le modèle DAS (dimer, adatom, stacking-fault) [IV.3].

surface Si(111) sont illustrés sur la figure IV.3 (a,b). Concernant la raie Si LVV, la mesure des rapports hauteur à 90 eV ( $h(90 \text{ eV})$ ) relevée en mode FRR5) sur fond à 90 eV ( $f(90 \text{ eV})$ ) relevé en FRR5) ou à 800 eV ( $f(800 \text{ eV})$ ) relevé en FRR10) sur les surfaces propres donne les valeurs suivantes :

$$\text{Si LVV} \frac{h(90 \text{ eV})}{f(90 \text{ eV})} = 2.60 \pm 0.1$$

$$\text{Si LVV} \frac{h(90 \text{ eV})}{f(800 \text{ eV})} = 3.50 \pm 0.1$$

Pour l'étude du système fer-silicium, nous avons remarqué que le fond continu à 800 eV est insensible aux modifications physico-chimiques de la surface contrairement au fond à 90 eV qui évolue fortement avec la concentration en fer. Nous avons donc utilisé le rapport hauteur à 90 eV sur fond à 800 eV pour l'analyse quantitative des composés fer-silicium.

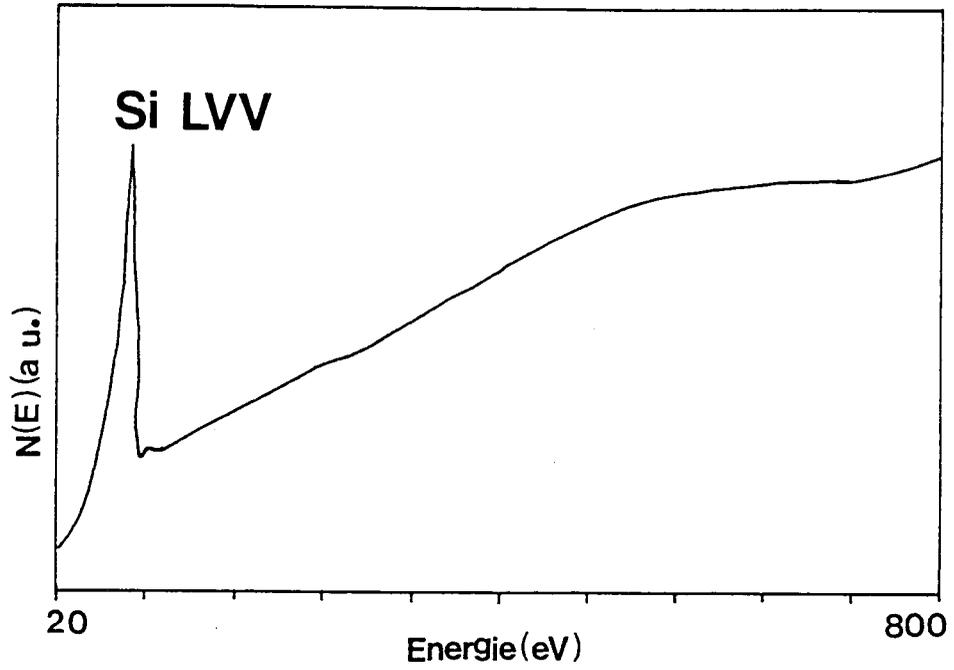
En ce qui concerne la raie Si KLL (fig.IV.3b), sa position sur la surface propre est : 1612 eV

#### \*c Caractérisation ELS

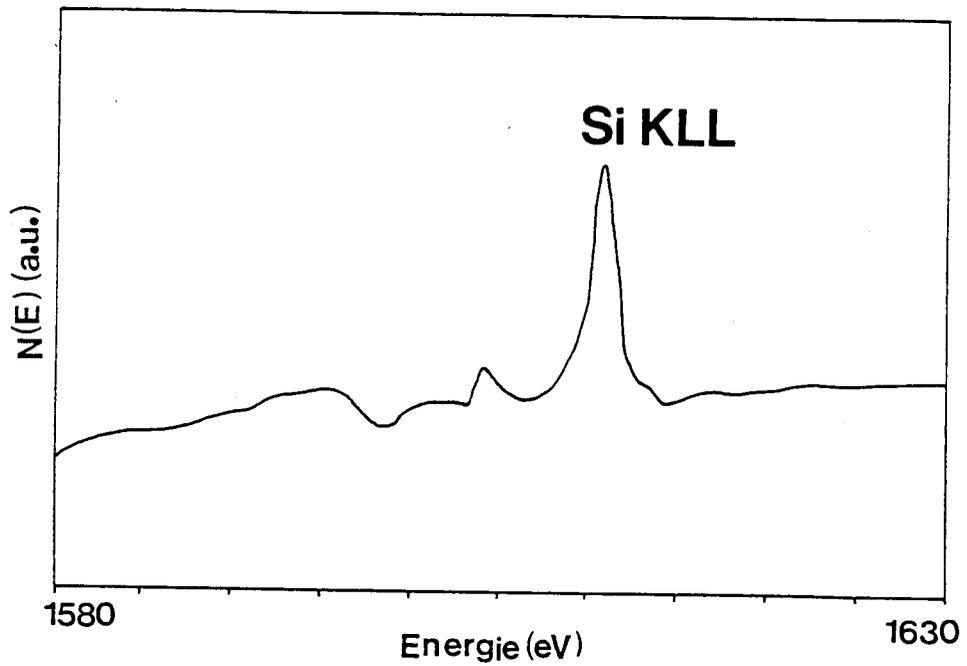
La figure IV.4 montre le spectre de pertes d'énergie d'électrons obtenu pour une énergie primaire de 200 eV. Ce spectre est analogue à celui relevé par IBACH [IV.4]. On y distingue deux pics dominants qui se trouvent à 17 eV et 11 eV et sont attribués respectivement aux plasmons de volume ( $\hbar\omega_p$ ) et de surface ( $\hbar\omega_s$ ). L'énergie du plasmon de volume est en bon accord avec la valeur calculée dans l'approximation du gaz d'électrons libres (cf. ch.II) :

$$\hbar\omega_p = 16.6 \text{ eV}$$

Par contre, la valeur mesurée du plasmon de surface est plus faible que celle calculée dans cette même approximation : 12 eV. Les structures  $E_1$  et  $E_2$  à 3.5 eV et 5 eV sont reliées à des transitions interbandes de volume [IV.5]. A ces pics provenant du volume, s'ajoutent trois pics à 2 ( $S_1$ ), 8



*Fig.IV.3a: Spectre Auger Si LVV relevé en mode FRR 10.*



*Fig.IV3b: Spectre Auger Si KLL.*

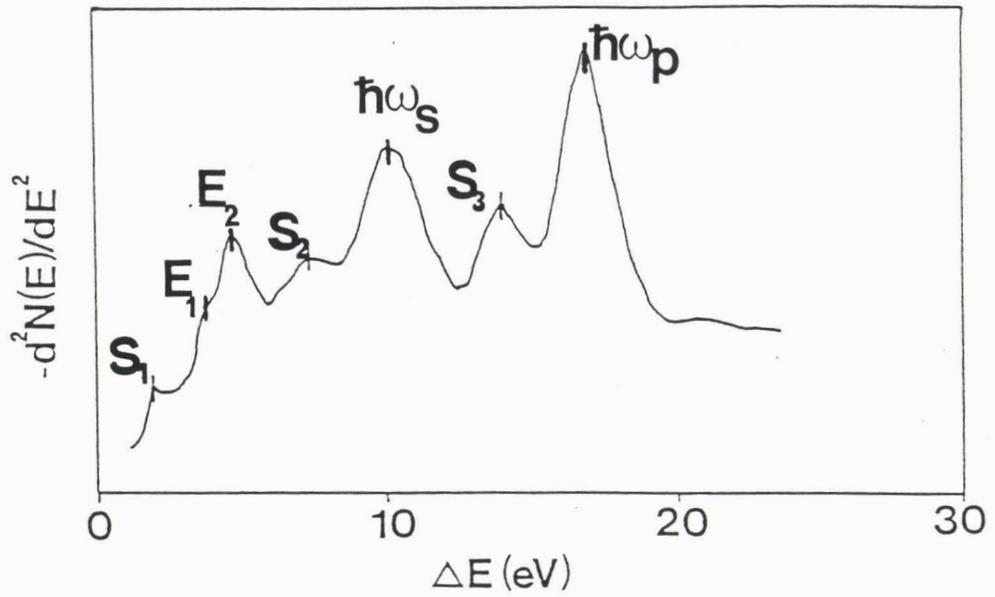


Fig.IV.4: Spectre E.L.S. à  $E_p = 200$  eV sur la surface Si(111).

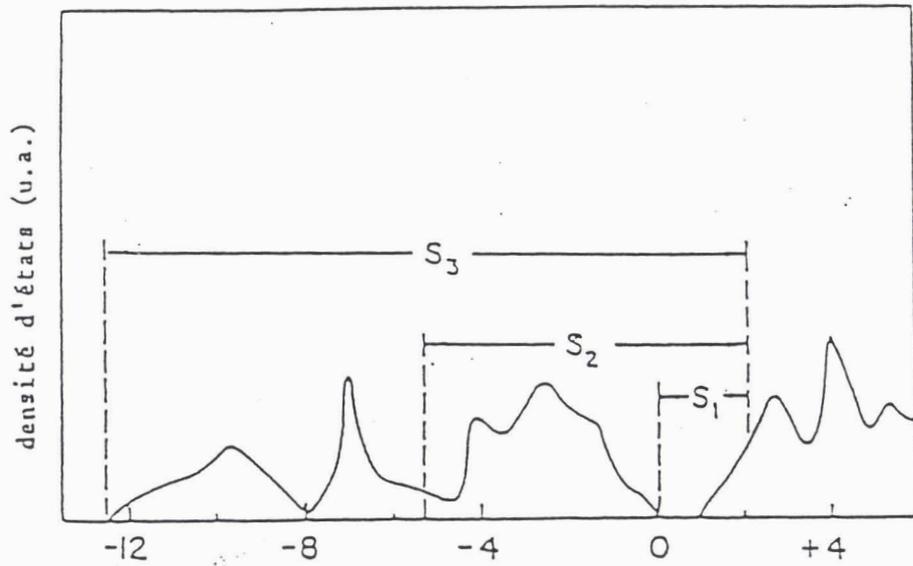


Fig.IV.5: Interprétation des transitions  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  d'après [IV.4].

( $S_2$ ) et 15 eV ( $S_3$ ) caractéristiques des surfaces propres ordonnées et correspondant à des transitions impliquant des états de surface. La figure IV.5. donne l'interprétation des différentes transitions interbandes de surface  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  fournie par IBACH pour une surface Si(111) 7x7. La courbe en traits pleins 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.

#### \*d. Caractérisation SEM

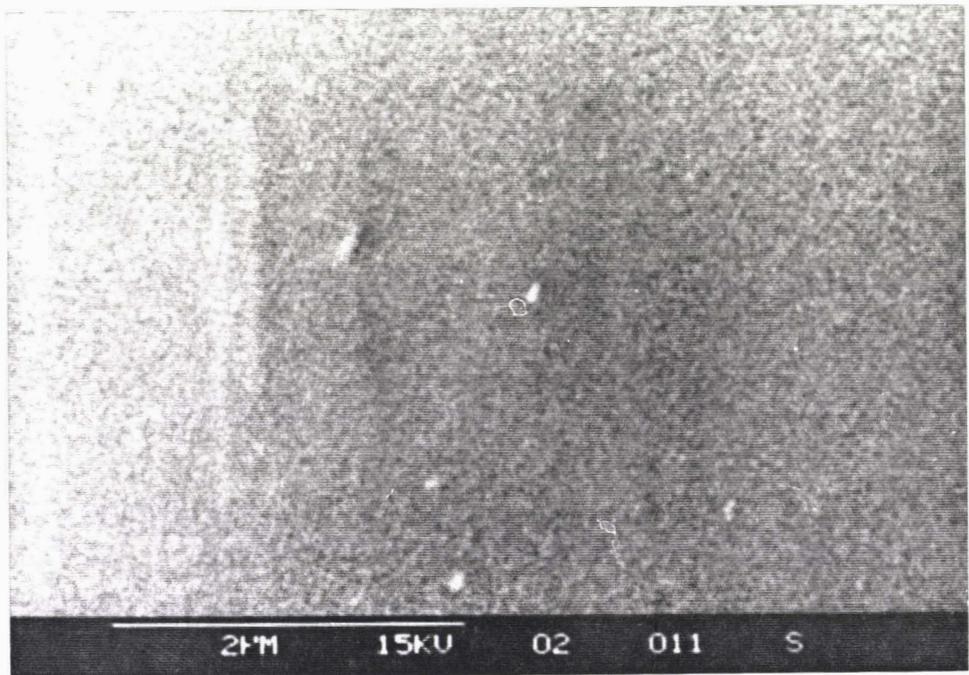
La morphologie de la surface Si(111) après le nettoyage à deux étapes est caractérisée par microscopie électronique à balayage (figure IV.6). Pour la résolution employée d'environ 200 Å, on note que la surface Si(111) est uniforme et ne présente pas de défaut de morphologie.

#### IV.1.3. Caractérisation d'un film de fer massif

La caractérisation du fer massif a été réalisée sur un échantillon de fer massif nettoyé par bombardement ionique et recuit et sur des films de 100Å de fer déposés sur tantale ou silicium. les trois méthodes donnent, pour les techniques utilisées, les mêmes résultats que nous présentons ci-après.

#### \*a. Spectroscopie Auger

La figure IV.7 montre la partie basse énergie du spectre Auger du fer massif. On distingue la transition  $M_{2,3}VV$  à  $\simeq 45$  eV et la transition  $M_1VV$  à  $\simeq 86$  eV de très faible intensité. Le fond continu à 45 eV étant fortement influencé par les variations d'émission d'électrons secondaires, nous



*Fig.IV.6: Microscopie électronique à balayage sur une surface de Si(111) après le nettoyage à deux étapes.*

n'utiliserons pour la raie  $M_{23}VV$  que le rapport hauteur à 45 eV ( $h(45 \text{ eV})$ ) sur fond à 800 eV ( $f(800 \text{ eV})$ ) qui, dans l'ensemble de nos mesures, vaut pour le fer massif :

$$\text{Fe } M_{23}VV \frac{h(45 \text{ eV})}{f(800 \text{ eV})} = 1.7 \pm 0.05$$

Le spectre Auger haute énergie du fer massif (fig.IV.8) est constitué de trois transitions de type LMM : la transition  $L_3M_{23}M_{23}$  ( $\approx 590 \text{ eV}$ ) ne faisant intervenir que des niveaux de coeur et les transitions  $L_3M_{23}M_{45}$  ( $\approx 645 \text{ eV}$ ) et  $L_3M_{45}M_{45}$  ( $\approx 695 \text{ eV}$ ) faisant intervenir les états de valence. Pour effectuer l'analyse quantitative avec ce groupe de raies, compte tenu des arguments exposés au chapitre III (cf. § III.2.1), nous utilisons le rapport de l'aire sous ces trois pics ( $A(\text{LMM})$ ) sur le fond continu à 800 eV. Pour le fer massif, nos mesures donnent :

$$\text{Fe } \frac{A(\text{LMM})}{f(800 \text{ eV})} = 72\,000 \pm 3\,000$$

Les deuxième et troisième raies font intervenir respectivement un et deux électrons de valence alors que la première ne fait intervenir que des électrons de coeur. Aussi, les rapports d'intensité de ces différentes raies doivent être caractéristiques de l'environnement chimique des atomes de fer et nous avons donc analysé les variations de ces rapports. Ceux-ci sont mesurés sur les spectres après déconvolution (cf. ch.III) afin de ne caractériser que les variations liées au processus Auger seul. Dans le cas du fer massif, nous avons obtenu les valeurs suivantes :

$$\text{Fe } \frac{h(L_3M_{23}M_{45})}{h(L_3M_{23}M_{23})} = 1.15$$

$$\text{Fe } \frac{h(L_3M_{45}M_{45})}{h(L_3M_{23}M_{23})} = 1.0$$

#### \*b. Caractérisation ELS

La figure IV.9 montre le spectre de pertes enregistré avec une

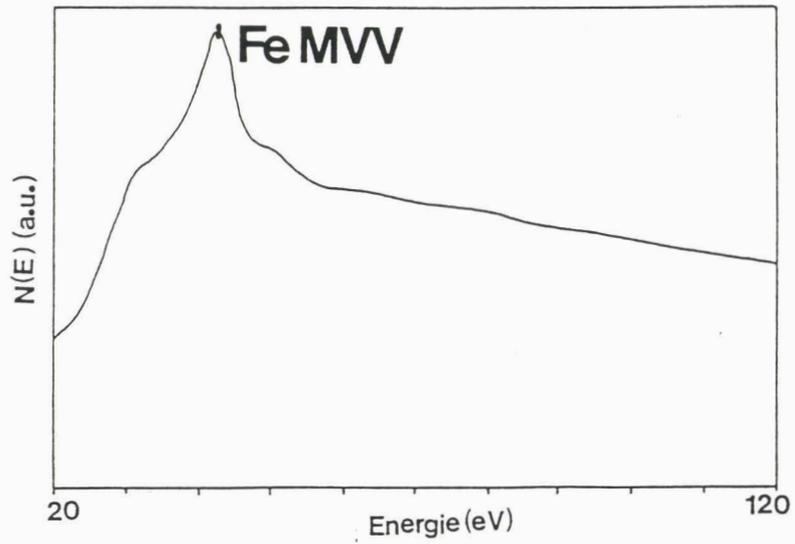


Fig.IV.7: Spectre Auger Fe MVV.

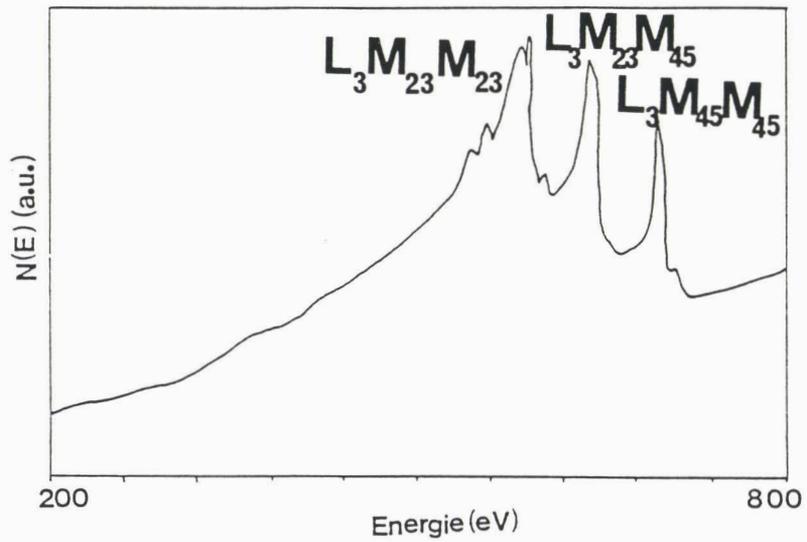


Fig.IV.8: Spectre Auger Fe LMM.

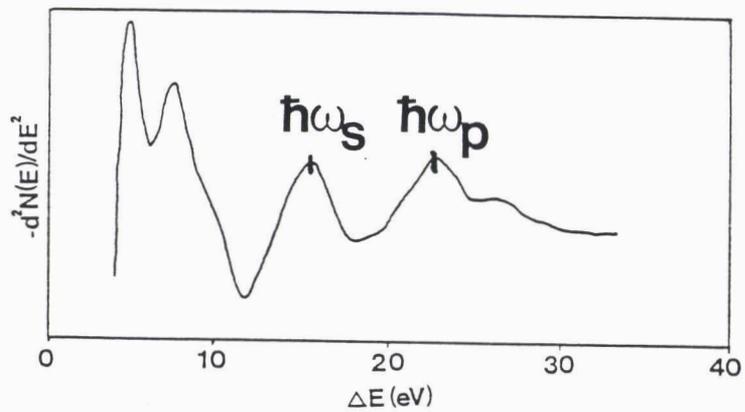


Fig.IV.9: Spectre E.L.S. à  $E_p = 400$  eV sur un film de fer massif.

énergie primaire de 400 eV. Ce spectre est similaire à ceux précédemment reportés dans la littérature [IV.6] . Les structures à 5 eV et 8 eV sont attribuées généralement à des transitions interbandes [IV.7] tandis qu'à plus haute énergie, on trouve les pertes caractéristiques associées aux plasmons de volume (22.5 eV) et de surface (15 eV). Ces valeurs sont en bon accord avec l'approximation du gaz d'électrons libres.

\*c. Caractérisation en SEM et DEL

Nous avons observé en SEM que le film déposé est continu et homogène. Aucun diagramme de diffraction d'électrons lents n'est obtenu. Ceci indique le film est uniforme et polycristallin avec une taille de grains inférieure à environ 300Å.

\*d. Caractérisation SEELFS

Pour avoir des informations structurales sur ce film et aussi dans la perspective de l'étude de l'interface Fe-Si, nous avons développé la technique SEELFS au laboratoire et nos études ont débuté par l'analyse de ce film de fer massif à partir des niveaux d'ionisation 2p. En particulier, pour les systèmes complexes comportant des couches atomiques très proches, nous avons appliqué les méthodes utilisées principalement en EXAFS à l'analyse des spectres SEELFS (cf.§III.3).

Les structures fines enregistrées sur ce film à partir du seuil  $L_{2,3}$  (à 700 eV) sont présentées sur la figure IV.10 sur laquelle l'intensité est tracée en fonction de l'énergie de pertes. Les spectres s'étendent sur une zone de 350 eV. On distingue clairement les seuils  $L_2$  et  $L_3$  séparés de 13 eV, en bon accord avec les mesures de spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons rapides de 75 keV en microscopie électronique en transmission [IV.8]. Ces seuils correspondent à l'excitation d'électrons 2p vers des états 3d. On peut également observer le seuil  $L_1$  qui est beaucoup moins intense et plus large et qui est associé à la transition otiquement

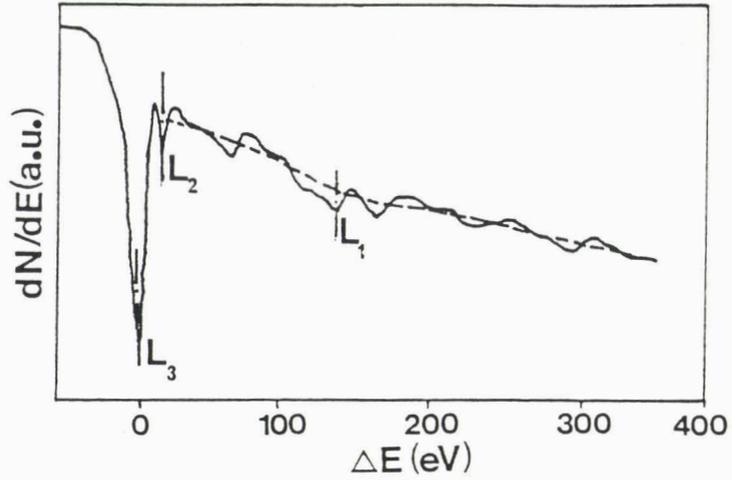


Fig.IV.10: Spectre SEELFS après le seuil  $L_{23}$  du fer massif et le fond continu (---).

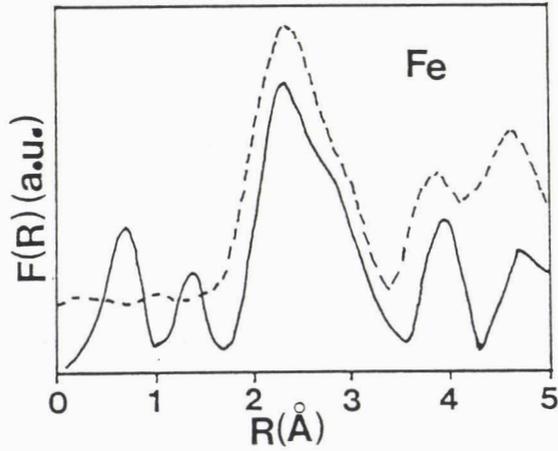


Fig.IV.11: Transformée de Fourier des oscillations de la fig.IV.10 après soustraction du fond continu et la simulation (---).

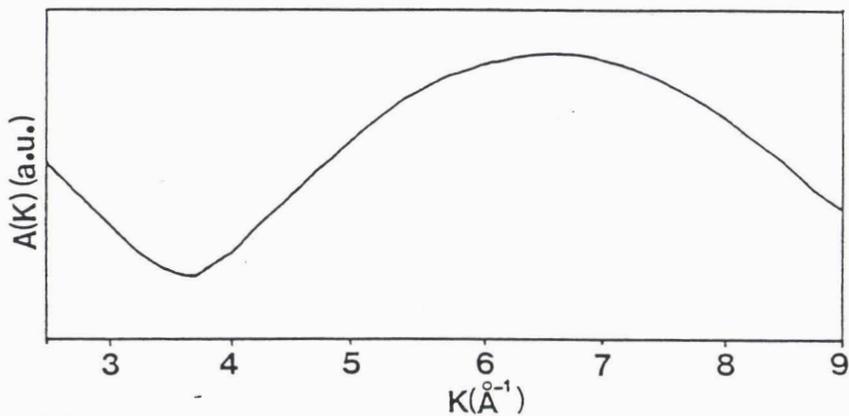


Fig.IV.12: Fonction d'amplitude du fer obtenue sur une intervalle de 1.3-3Å.

interdite 2s vers 3d.

Apparemment l'analyse que nous appliquons sur le seuil  $L_{2,3}$  est compliquée par le chevauchement des trois seuils  $L_1$ ,  $L_2$  et  $L_3$  sur le même spectre. Cependant, la séparation des niveaux  $L_2$  et  $L_3$  due au couplage spin-orbite ( $\simeq 13$  eV) reste faible devant l'écart en énergie entre maxima des structures fines loins des seuils. De plus, le seuil  $L_3$  est plus intense que le seuil  $L_2$ . Dans ce cas, il a été montré que la contribution du seuil  $L_2$  peut être négligée [IV.8]. En ce qui concerne le seuil  $L_1$ , la densité d'états finaux, de type p pour cette transition, est beaucoup plus faible au voisinage du niveau de Fermi pour un métal de transition comme le fer que la densité d'états finaux, de type d pour les seuils  $L_2$  et  $L_3$ . Ceci nous conduit à négliger l'influence de  $L_1$ . Nous reviendrons sur cette approximation ci-dessous.

Après le retrait du fond continu (indiqué en traits pointillés) par la méthode décrite précédemment (cf. ch.III), la transformée de Fourier est effectuée sur l'intervalle  $3\text{\AA}^{-1} - 9\text{\AA}^{-1}$  dans l'espace des vecteurs d'onde sans correction de phase. La fonction de distribution radiale (FDR) est illustrée sur la figure IV.11. Cette FDR est caractéristique de la structure cubique centrée et est similaire à celle obtenue sur le seuil K du fer en EXAFS [IV.9]. Le pic principal à  $2.29 \text{\AA}$  est associé aux atomes premiers voisins. On voit également un épaulement moins bien résolu, cette structure correspondant aux deuxièmes voisins. Dans ce cas, pour déterminer les distances exactes, il est préférable d'utiliser la méthode de Lee-Beni (cf. ch.III). Dans le cadre de l'approximation dipolaire ( $\Delta\ell = 1$ ) dont nous discutons la validité au §II.5, en utilisant les déphasages calculés par Teo et Lee [IV.10] et en tenant compte d'un déphasage supplémentaire de  $\pi/2$  provenant de l'acquisition du spectre en dérivée première, on trouve finalement la distance  $R_1 = 2.50 \pm 0.05 \text{\AA}$ . Ce résultat correspond bien à la valeur cristallographique (table IV.1).

N	$\sigma_j^2 (10^{-3} \text{Å}^2)$	$R_j (\text{Å})$
8	2.6	2.48
6	3.1	2.87
12	4	4.05
24	4	4.75
8	6	4.97
6	8	5.74

Table IV.1 : Paramètres structuraux du fer

On peut également introduire les déphasages correspondant à  $\Delta\ell=0$  ou à  $\Delta\ell = 2$  pour tester la validité de l'approximation dipolaire. Dans ce cas, la détermination de la distance entre premiers voisins conduit respectivement à des valeurs de 2.60Å et 2.80Å. Ceci semble indiquer que, dans le cas du seuil  $L_{2,3}$  du fer, les transitions dipolaires sont dominantes et que donc l'approximation dipolaire est applicable.

Concernant les seconds voisins, les couches atomiques à 2.485 Å et à 2.866 Å ne peuvent pas être séparées directement car la résolution maximum pour une simple fonction sinusoidale est donnée par :

$$\Delta R = \frac{2\pi}{k_{\max}-k_{\min}} = 1 \text{ Å pour } \Delta k = 6 \text{ Å}^{-1}.$$

En pratique, cette résolution est encore réduite par la fonction fenêtre introduite pour minimiser l'effet de troncature lors de la transformée de Fourier effectuée pour obtenir la FDR (cf. §III.3.5). Dans ce cas nous avons appliqué pour la première fois en SEELFS la méthode de battement pour séparer les couches atomiques très proches (cf. §III.3.9). En faisant la transformée de Fourier inverse sur une intervalle de 1.3 - 3 Å, la fonction d'amplitude ainsi obtenue (fig.IV.12) présente un minimum pour  $k_1 = 3.70 \text{ Å}^{-1}$ . Cette valeur nous donne une différence de distance  $\Delta R$  :

$$\Delta R = \frac{n\pi}{2k_n} = \frac{1*\pi}{2*3.70} = 0.42 \text{ Å}, \text{ avec } n = 1$$

On obtient ainsi la distance correspondant à la deuxième couche atomique  $R_2 = R_1 + \Delta R = 2.92 \pm 0.05 \text{ \AA}$ , comparable à celle de la table IV.1. Ce résultat montre que la méthode de battement est applicable au SEELFS.

Enfin, nous avons simulé le spectre en dérivée première à partir de la formule de l'EXAFS (cf. §II.5.2) avec les paramètres décrits dans la table IV.I. L'amplitude de rétrodiffusion est paramétrée à partir des données de Teo et Lee et les déphasages sont les mêmes que ci-dessus. La FDR correspondante est illustrée sur la figure IV.11 en pointillés. On note un bon accord entre les FDR simulée et expérimentale.

Pour terminer, tentons d'estimer l'influence de la présence du seuil  $L_1$ . Suite aux propositions de R.D. LEAPMAN et al. [IV.8] et de D. DENLEY et al. [IV.11], on peut remplacer la partie oscillante autour de  $L_1$  par un polynôme ou bien la supprimer en faisant la soustraction du fond continu du spectre. Par cette dernière méthode, nous avons vérifié que la présence du seuil  $L_1$  dans les oscillations ne modifie pas les positions des pics, la seule différence se situant au niveau d'une légère amélioration de la résolution.

En résumé, l'analyse de nos spectres SEELFS nous a permis de déterminer l'ordre local sur un film de fer massif polycristallin obtenu par évaporation. L'étude pratiquée à partir du seuil  $L_{2,3}$  de fer donne ainsi les distances correspondant à la structure cubique centrée. Ces résultats indiquent que l'on peut utiliser l'approximation dipolaire et appliquer les méthodes d'analyse comme celle de Lee-Beni et celle de battement aux structures fines au delà du seuil  $L_{2,3}$  de fer pour déterminer précisément les distances atomiques. Ceci nous permettra d'utiliser les mêmes principes d'analyse des données SEELFS dans l'étude du système fer-silicium exposée ci-après.

## IV.2. RESULTATS SUR LES FILMS EPAIS RECUITS

Après avoir caractérisé les deux éléments purs (Fe, Si), nous allons étudier le comportement d'une couche épaisse de fer déposé sur silicium en fonction de la température de recuit pour identifier les différentes phases qui peuvent se former au cours de l'interdiffusion et de la réaction entre les atomes de fer et de silicium.

Nous avons déposé une couche de fer de 70 Å environ sur Si(111)7x7, représentative du fer massif, et qui a été caractérisée dans la première partie (cf. §IV.1.3). Ensuite, nous avons mesuré les intensités Auger des transitions Fe MVV (45 eV), Si LVV (90 eV) et Fe LMM (aire sous les trois pics) après des recuits effectués par pas de 50°C dans la gamme de température 200-600°C. En général, la formation d'une phase de siliciure dépend à la fois du temps et de la température. L'effet du temps de recuit étant plus sensible à basse température, nous avons estimé le temps minimum nécessaire en effectuant des recuits dynamiques à basse température ( $T < 300^\circ\text{C}$ ). Ce processus consiste à mesurer les intensités Auger Fe MVV et Si LVV en fonction du temps en cours de recuit à une température fixée. Nos résultats démontrent que les intensités Auger n'évoluent plus à partir 20 minutes à 275°C, et c'est ce temps que nous avons utilisé pour tous les recuits suivants.

Dans cette partie, nous allons, dans un premier temps, présenter l'évolution des intensités Auger lors de recuits progressifs afin de distinguer différentes zones de température. Ensuite, nous caractériserons par les différentes techniques le film après recuit dans chaque gamme de températures et tenterons d'identifier les phases formées. Enfin, nous nous intéresserons plus particulièrement à la cristallographie, à la morphologie et aux propriétés électriques de la phase finale  $\text{FeSi}_2\text{-}\beta$ .

### IV.2.1. Réaction et formation de phases

#### \*a. Spectroscopie Auger

### a.1. Evolution des intensités Auger lors de recuits progressifs

Les intensités Auger relatives Fe MVV, Si LVV et Fe LMM (aire totale) sont présentées sur la figure IV.13. Sur cette figure, on distingue d'abord deux "plateaux" entre 300 et 350°C et entre 450 et 550°C pouvant correspondre éventuellement à la formation de siliciures. Ces plateaux sont bordés par deux zones ( $< 300^\circ\text{C}$  et  $> 550^\circ\text{C}$ ) où les intensités Auger varient plus rapidement avec la température. Ceci nous permet de distinguer quatre régions de température :

Zone I :  $250^\circ\text{C} < T < 300^\circ\text{C}$

Zone II :  $300^\circ\text{C} < T < 350^\circ\text{C}$

Zone III :  $450^\circ\text{C} < T < 550^\circ\text{C}$

Zone IV :  $T > 550^\circ\text{C}$

Par ailleurs, sur la figure IV.13, nous remarquons que l'intensité de la raie Fe MVV est toujours inférieure à celle des raies LMM. Ceci révèle une inhomogénéité en profondeur du film après recuit que nous allons mettre en évidence dans le paragraphe suivant.

### a.2. Mise en évidence de l'enrichissement de la surface en silicium

Avant d'identifier les phases formées correspondant aux différentes zones, il nous faut expliquer la différence entre l'intensité des raies Auger Fe MVV et Fe LMM. La longueur d'atténuation pour la transition Fe MVV est de l'ordre de 5 Å et les informations fournies par cette raie sont donc relatives aux premiers plans atomiques près de la surface. Par contre, la longueur d'atténuation pour les transitions Fe LMM à plus haute énergie est d'environ 15 Å et ces raies nous donnent donc des informations plus représentatives du volume de la couche. Ainsi, la différence d'intensité

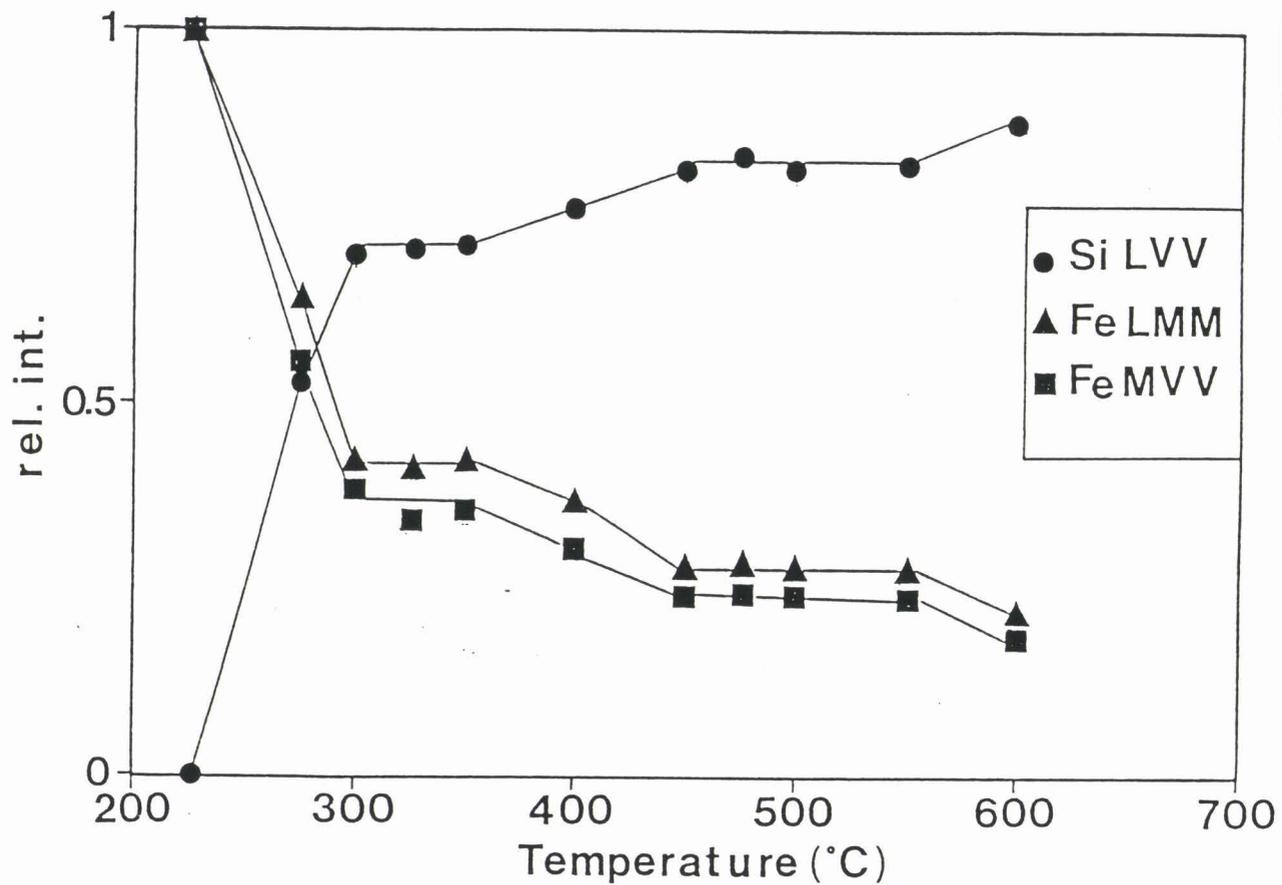


Fig.IV.13: Evolution des intensités Auger relatives Fe MVV, Si LVV et Fe LMM (aire totale) en fonction de la température.

constatée pourrait correspondre à un enrichissement de la surface en silicium.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons effectué un bombardement ionique des surfaces des films obtenus pour chaque étape de recuit. Nous avons utilisé une faible énergie d'ions (600 eV) et une faible densité de courant ionique ( $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) afin de minimiser les dommages causés au film. Nous avons alors constaté une diminution de l'intensité Auger Si LVV et une augmentation de l'intensité Auger Fe MVV durant les 2-3 premières minutes de bombardement puis une stabilisation de ces intensités. Les intensités obtenues après bombardement ionique et représentatives de la composition du film en volume pour les différentes zones de température sont résumées dans la table IV.2. Ce résultat confirme notre hypothèse d'enrichissement de la surface en silicium.

température	raie Auger	Si LVV	Fe A(LMM)	Fe MVV
275 °C		0.40	0.73	0.71
325 °C		0.53	0.53	0.56
400 °C		0.61	0.50	0.49
500 °C		0.75	0.35	0.34

Table IV.2 : Intensités Auger relatives pour différentes températures de recuit obtenues après bombardement ionique.

Le phénomène de ségrégation du silicium à la surface a été aussi constaté dans d'autres systèmes métal-silicium [IV.12]. Il a été proposé que la présence du silicium avait pour effet de minimiser l'énergie de surface des siliciures [IV.13] et le résultat que nous avons obtenu peut probablement s'expliquer par le même effet.

La table IV.3 présente les intensités relatives calculées pour les différents siliciures de fer (cf. Ch.III). Par comparaison directe entre les tables IV.2 et IV.3, nous observons que la composition du film est proche de celle de  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{FeSi}$  et  $\text{FeSi}_2$  pour des températures de recuit

respectivement inférieures à 300°C, voisines de 400°C et comprises entre 450 et 550°C. Pour les températures comprises entre 300 et 400°C, la composition est intermédiaire entre Fe<sub>3</sub>Si et FeSi. Le "plateau" observé entre 300 et 350°C avant décapage ionique sur la figure IV.13 ne semble donc pas pouvoir être attribué à la formation d'un siliciure.

composé élément	Si	Fe
Si	1	0
Fe	0	1
Fe <sub>3</sub> Si	0.33	0.76
FeSi	0.66	0.51
FeSi <sub>2</sub>	0.82	0.32

Table IV.3 : Intensités Auger relatives calculées pour différents siliciures de fer.

### a.3. *Forme des raies Auger*

Nous n'observons pas de modifications significatives de la forme de la raie Si LVV en dehors d'un élargissement plus ou moins prononcé en fonction de la température. Dans le passé, de nombreuses études de la forme de la raie Si LVV dans les systèmes métal-silicium ont montré que la forme de cette raie est sensible aux changements de la distribution des électrons de valence causés par l'interaction entre les états d du métal et les états p du silicium [IV.14]. Cependant, dans le cas du système fer-silicium, l'analyse de la forme de la raie Si LVV ne révèle pas d'importantes modifications d'un siliciure à l'autre [IV.15]. Par ailleurs, cette analyse est compliquée par la présence de la raie MVV du fer vers 88 eV, notamment dans le cas des recuits à basse température où la concentration en fer est la plus importante. A plus haute température, l'absence de changement notable par rapport au silicium pur semble indiquer que les interactions entre atomes de silicium sont dominantes et plus importantes que dans d'autres siliciures.

Nous avons présenté sur la figure IV.14 les spectres Auger Fe LMM lors de recuits progressifs. Sur ces spectres, on observe tout d'abord l'apparition d'un pic de faible intensité à environ 20-21 eV du pic principal Fe  $L_3M_{45}M_{45}$ . De plus, son intensité augmente avec la température de recuit. Ce pic est lié aux oscillations collectives excitées par les électrons Auger Fe  $L_3M_{45}M_{45}$  au cours de leur transport dans l'échantillon vers la surface.

Après avoir effectué un retrait de fond continu et une déconvolution (cf. Ch.III.2) sur les raies Fe LMM (fig.IV.15), nous avons observé des variations des rapports d'intensité entre les trois raies et notamment une augmentation progressive du rapport  $I(\text{Fe } L_3M_{45}M_{45})/I(\text{Fe } L_3M_{23}M_{23})$  avec la température de recuit (table IV.4).

température (°C)	$\frac{I(\text{Fe } L_3M_{45}M_{45})}{I(\text{Fe } L_3M_{23}M_{23})}$	$\frac{I(\text{Fe } L_3M_{23}M_{45})}{I(\text{Fe } L_3M_{23}M_{23})}$
	25(fer pur)	1.0
275	1.10	1.15
300-400	1.30	1.15
450-550	1.50	1.15

Table IV.4 : Rapports d'intensité entre les raies LMM du fer pour différentes températures de recuit.

Les variations des rapports d'intensité entre les raies Fe LMM peuvent s'expliquer par les changements de probabilité de transition Auger dus à différents environnements chimiques locaux. Pour la raie Fe  $L_3M_{23}M_{23}$ , n'impliquant que des niveaux de coeur, la probabilité de transition doit rester insensible aux changements d'environnement chimique. Par contre, la raie Fe  $L_3M_{45}M_{45}$  faisant intervenir deux électrons de valence, la probabilité de transition peut être modifiée par des changements des états finaux. Ces changements sont d'autant plus importants que la concentration

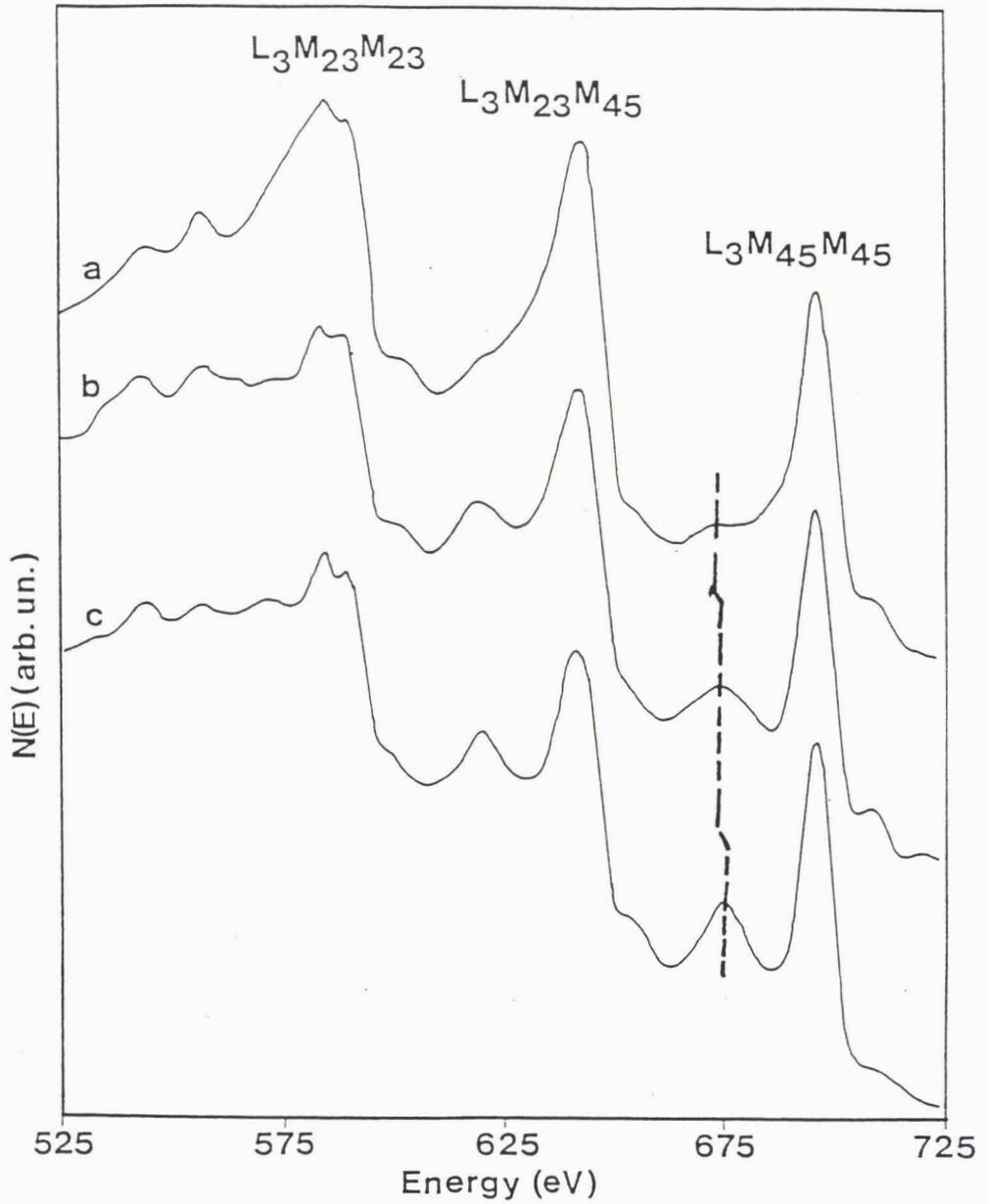


Fig.IV.14: Spectres Auger Fe LMM lors de recuits progressifs (a: à 275°C, b: à 400°C, c: à 500°C).

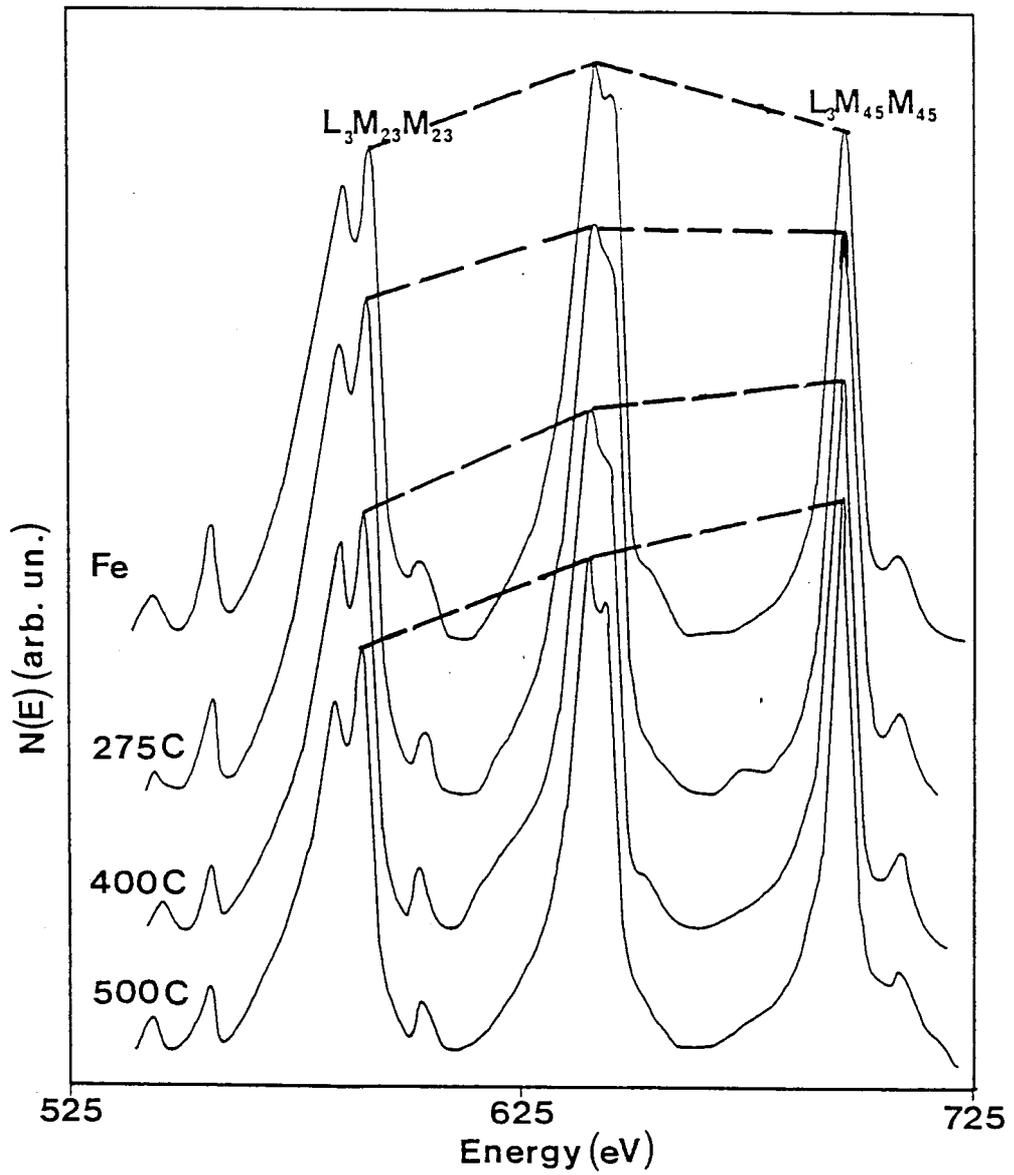


Fig.IV.15: Spectres Auger Fe LMM après déconvolution en fonction de la température de recuit.

du film en silicium est élevée. Ils sont donc clairement reliés aux interactions entre atomes de fer et de silicium.

L'analyse des intensités Auger relatives des transitions Fe LMM nous a montré qu'il y a changement d'environnement chimique local en fonction de la température.

#### a.4. Déplacement chimique

Les figures IV.16 et IV.17 présentent les spectres Auger Fe  $L_3M_{23}M_{23}$  et Si KLL en fonction de la température de recuit. On remarque le déplacement progressif du pic Fe  $L_3M_{23}M_{23}$  vers les basses énergies quand la température augmente alors que le déplacement de la raie Si KLL est moins régulier. Nous avons mesuré ces déplacements par rapport aux éléments purs. Ils sont donnés dans la table IV.5.

température (°C)	raie Auger	Si KLL	Fe $L_3M_{23}M_{23}$
275		+0.5	-0.5
300-400		+1.0	-1.0
450-550		+0.5	-1.7
>550		<0.5	-1.7

Table IV.5 : Déplacement chimique des raie Auger Si KLL et Fe  $L_3M_{23}M_{23}$  suivant les températures de recuit.

Après le recuit à 275°C, la raie Fe  $L_3M_{23}M_{23}$  est déplacée légèrement vers les basses énergies de 0.5 eV. Par contre, l'énergie de la raie Si KLL augmente d'environ 0.5 eV. Pour les recuits aux températures intermédiaires (300-400°C), les deux raies sont déplacées d'environ 1 eV en valeur absolue. Enfin, pour les recuits à 450-550°C, le déplacement de la raie Fe  $L_3M_{23}M_{23}$  atteint son maximum (-1.7eV), alors que la raie Si KLL n'est déplacée que de +0.5eV.

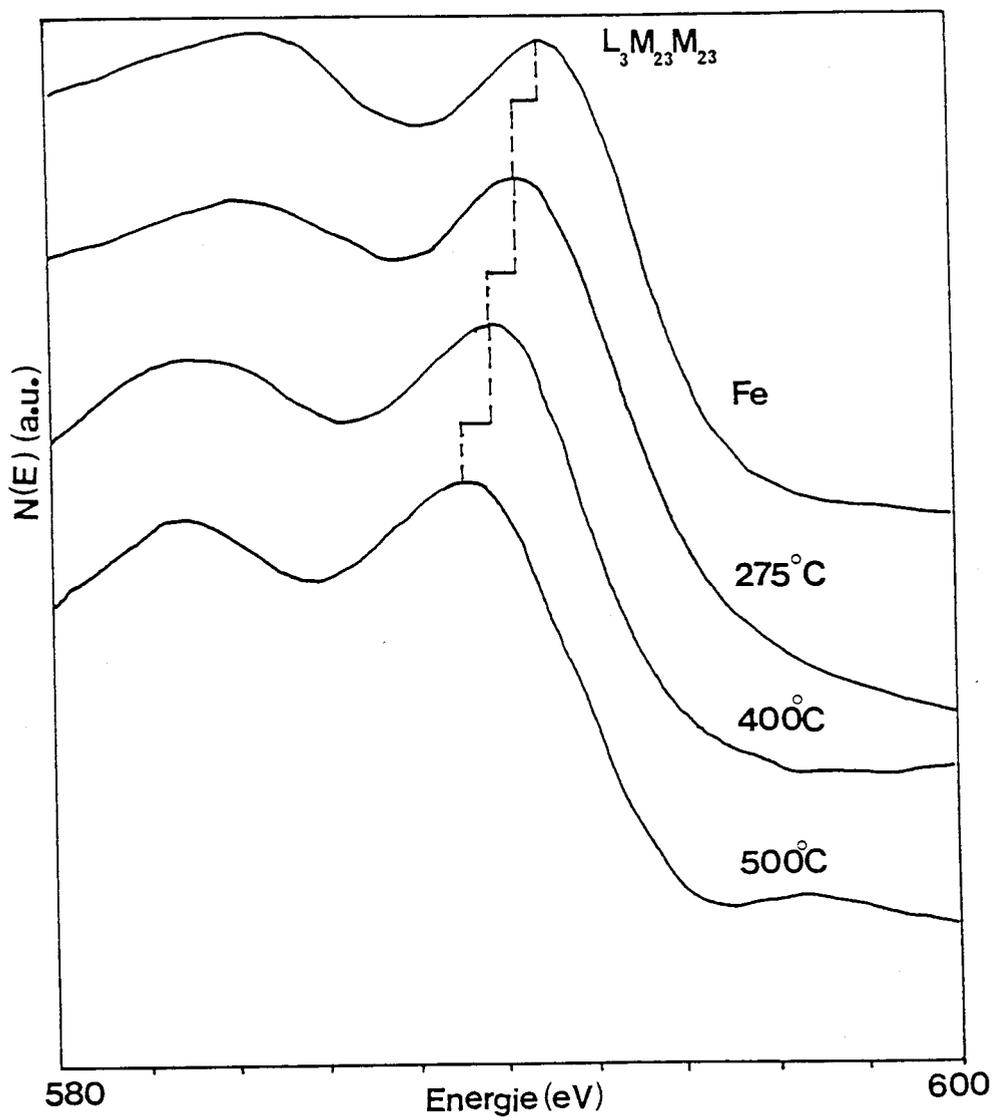


Fig.IV.16: Evolution de la raie Auger Fe  $L_3M_{23}M_{23}$  en fonction de la température de recuit.

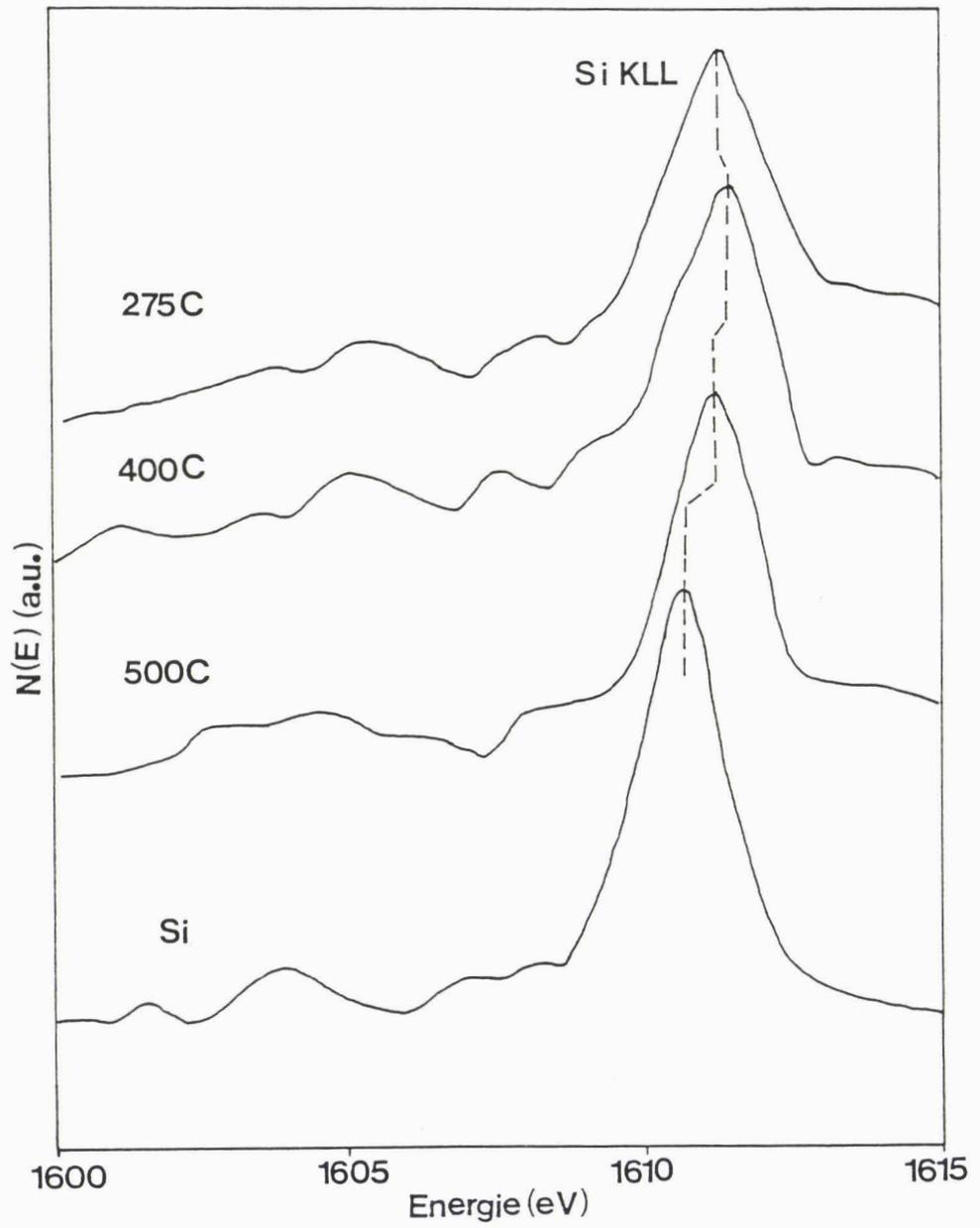


Fig.IV.17: Evolution de la raie Auger Si KLL en fonction de la température de recuit.

Etant donné que ces deux pics résultent de transitions entre des niveaux de coeur, leur déplacement en énergie peut provenir d'un transfert de charge du fer au silicium et/ou d'effets de relaxation. Concernant ces derniers, seules interviennent les différences d'énergie de relaxation extra-atomique (cf. §II.2.2.a). Celles-ci, tout comme un éventuel transfert de charge, reflètent la formation des liaisons chimiques entre les atomes de fer et de silicium.

élément et composé	raie Auger Si KLL	niveau de coeur Fe $2p_{3/2}$	niveau de coeur Fe 3p	$\Delta E(\text{Fe } L_3 M_{23} M_{23})$ $\approx \Delta E(L_3) - 2\Delta E(M_{23})$
Fe	/	0	0	0
Fe <sub>3</sub> Si	1617.3(+0.5)	+0.24	+0.50	-0.76
FeSi	1617.7(+0.9)	+0.29	+0.70	-1.11
FeSi <sub>2</sub>	1617.5(+0.7)	+0.30	0.76	1.22
Si	1616.8 (0)	/	/	/

Table IV.6 : Mesures Auger et XPS d'après EGERT et al. [IV.15] sur les différents siliciures de fer.

Pour tenter de préciser les environnements chimiques dans les différents cas, nous allons utiliser les résultats Auger et XPS publiés par EGERT et al. sur les différents siliciures de fer [IV.15]. Les valeurs des déplacements de la raie Si KLL et des niveaux Fe  $2p_{3/2}$  et Fe 3p sont compilées dans la table IV.VI. En comparant nos résultats expérimentaux et ceux de EGERT pour la raie Si KLL, on observe que le déplacement à 275°C correspond à celui relevé sur Fe<sub>3</sub>Si. Pour les températures de 300 à 400°C, il est proche de celui mesuré sur FeSi. Enfin, entre 450 et 550°C, notre valeur est voisine de celle associée à FeSi<sub>2</sub>. Aucune donnée n'est disponible dans la littérature pour la raie Fe  $L_3 M_{23} M_{23}$  dans les différents siliciures. Aussi, nous pouvons tenter de corréler nos résultats Auger avec ceux relatifs au niveau de coeur de EGERT. Pour ce faire, nous allons utiliser l'approximation la plus simple du déplacement Auger en fonction des déplacements ESCA, c'est-à-dire que nous négligeons tous les termes faisant intervenir des processus de relaxation extra-atomique de sorte que:

$$\Delta E(\text{Fe } L_3 M_{23} M_{23}) \simeq \Delta E(\text{Fe } L_3) - 2 \Delta E(\text{Fe } M_{23})$$

Cette approche, quoique très simplifiée, nous permettra cependant d'obtenir des valeurs approchées et les tendances prévisibles sur le déplacement Auger d'un siliciure à l'autre (Table IV.6). On remarque un bon accord entre les données calculées pour  $\text{Fe}_3\text{Si}$  et  $\text{FeSi}$  et les résultats obtenus pour des températures de recuit respectivement de  $275^\circ\text{C}$  et comprises entre  $300$  et  $400^\circ\text{C}$ . Cet accord est d'ailleurs assez étonnant si l'on considère l'approximation réalisée et semblerait indiquer que les termes dus aux effets de relaxation extra-atomique varient peu dans les différents composés étudiés. Pour  $300^\circ\text{C} < T < 400^\circ\text{C}$ , compte tenu de notre résolution expérimentale ( $\simeq 0.5$  eV) et des valeurs des déplacements chimiques pour  $\text{Fe}_3\text{Si}$  et  $\text{FeSi}$ , il n'est pas possible d'exclure l'existence d'un mélange de ces deux phases. Par contre, la valeur de  $-1.7$  eV correspondant à des recuits entre  $450$  et  $550^\circ\text{C}$  est nettement supérieure à toutes celles prévues. Cependant, dans la table IV.6, la valeur estimée pour  $\text{FeSi}_2$  est relative à la phase métallique  $\alpha$  de ce siliciure. Aucun résultat sur la phase  $\text{FeSi}_2\text{-}\beta$  n'a été publié à ce jour. Il ne nous est donc pas possible d'attribuer cette valeur à une phase précise.

#### a.5. Conclusion

L'analyse Auger quantitative ainsi que celle de la forme des raies Auger Fe LMM nous ont permis de distinguer des zones de température correspondant à différents environnements chimiques. Une analyse des déplacements chimiques des raies Si KLL et  $\text{Fe } L_3 M_{23} M_{23}$  nous a conduit à une première identification des phases formées en fonction de la température, à savoir  $\text{Fe}_3\text{Si}$  pour des températures inférieures à  $300^\circ\text{C}$ ,  $\text{FeSi}$  au voisinage de  $400^\circ\text{C}$ . Pour des températures comprises entre  $300$  et  $400^\circ\text{C}$ , nos résultats semblent indiquer l'existence d'un mélange  $\text{Fe}_3\text{Si}$ - $\text{FeSi}$  accompagné d'une ségrégation de silicium à la surface. Enfin, pour des températures supérieures à  $450^\circ\text{C}$  et inférieures à  $550^\circ\text{C}$ , la composition du film est voisine de  $\text{FeSi}_2$  mais l'analyse Auger ne permet pas d'identifier

précisément la phase formée.

\*b. Spectroscopie ELS

La réactivité entre les atomes de fer et de silicium peut également être étudiée en analysant les propriétés électroniques du film après recuit par la spectroscopie de pertes d'énergie qui caractérise les excitations collectives et les transitions électroniques.

Nous avons représenté sur la figure IV.18 les spectres de pertes d'énergie enregistrés pour différentes températures de recuit.

De manière générale, on remarque que les structures de pertes d'énergie caractéristiques évoluent en fonction de la température de recuit. Ceci est un indice des réactions entre fer et silicium. Les différences observées sur les spectres correspondent à des réactions conduisant à la formation de différentes phases suivant la température.

En fonction de la température, on note également la diminution des énergies des pics correspondant aux excitations collectives (plasmons de volume et de surface), mais leur intensité augmente relativement par rapport à celle des pics associés aux transitions électroniques interbandes. Cette diminution d'énergie de plasmons en fonction de la température accompagnée de l'augmentation de la concentration en silicium est reliée à la réduction de la densité du gaz d'électrons quasi-libres. Néanmoins, ces électrons semblent être plus délocalisés, expliquant ainsi l'augmentation d'intensité des pics de plasmons relativement à celle associées aux transitions électroniques individuelles. Ce comportement pourrait être lié à l'augmentation progressive de la concentration du silicium dans le film lors de recuit et donc aux interactions fer-silicium.

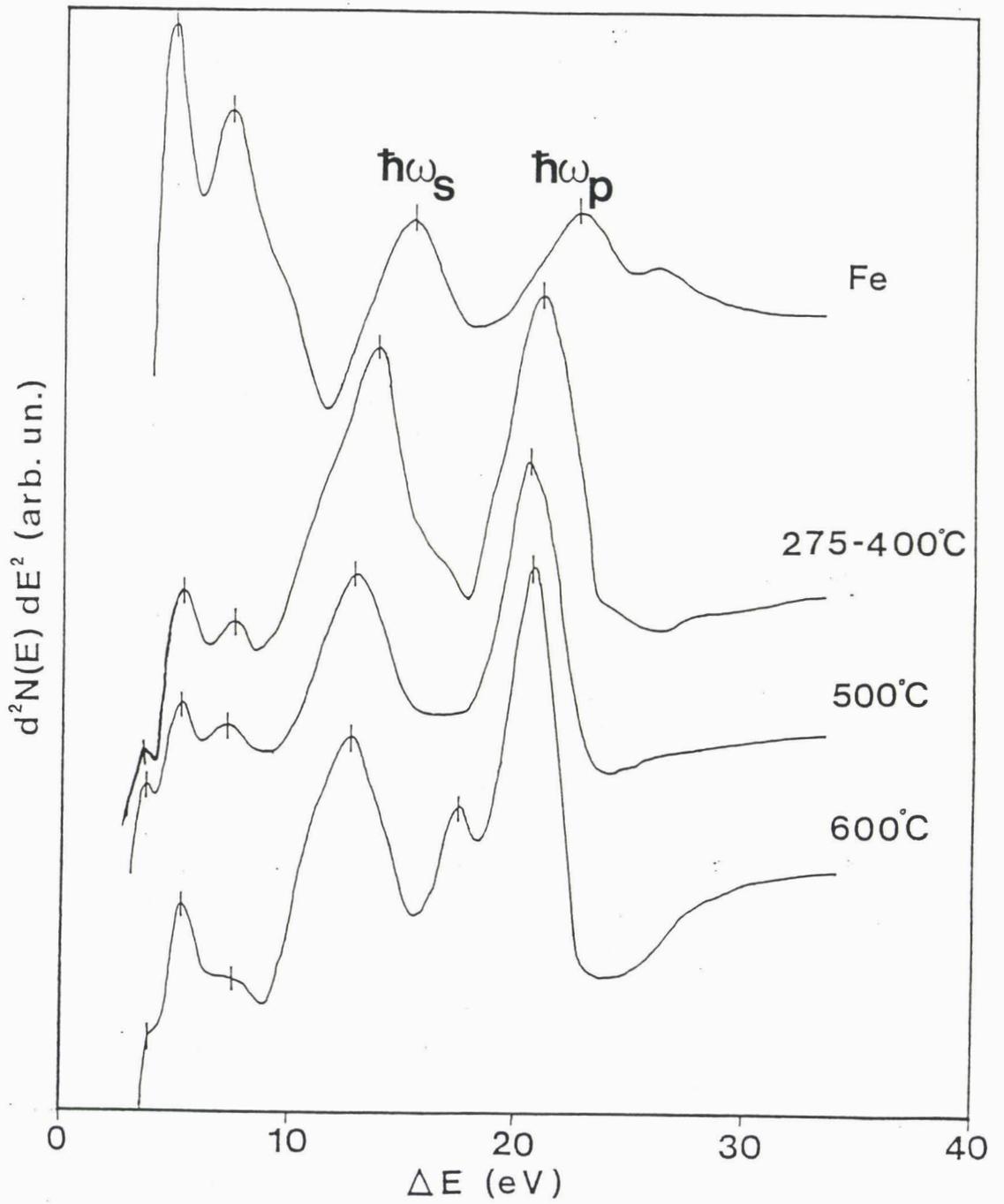


Fig.IV.18: Spectres E.L.S. à  $E_p=400$  eV en fonction de la température de recuit.

Elément et composé	$\hbar\omega_p$ (eV) et $\hbar\omega_g$ (eV) calculées
Fe	23.0; 15.3
Fe <sub>3</sub> Si	22.1; 15.7
FeSi	22.1; 15.6
FeSi <sub>2</sub> - $\beta$	21; 14.8
Si	16.6; 10.5

Table IV.7 : Energies des plasmons calculées dans l'approximation du gaz d'électrons libres pour les différents siliciures de fer.

Température( °C)	$\hbar\omega_p$ (eV) et $\hbar\omega_g$ (eV) mesurées
25	22.5; 15.0
275	21.5; 14.0
400	21.2; 14.0
500	20.5; 13.0

Table IV.8 : Energies des plasmons mesurées pour différentes températures de recuit.

Plus précisément, sur tous les spectres de la figure IV.18, on observe des structures à  $\approx 3.5$ ,  $\approx 5$  et  $\approx 7.5$  eV pouvant être associées à des transitions électroniques. Aussi nous avons concentré notre attention sur les énergies des plasmons pour tenter d'identifier les phases formées. Dans les tables IV.7 et IV.8, nous avons reporté respectivement les énergies de plasmons calculées dans l'approximation du gaz d'électrons libres et nos valeurs expérimentales en fonction de la température de recuit. Les valeurs de la table IV.7 étant des approximations des valeurs réelles, elles sont difficilement utilisables pour effectuer une comparaison directe avec celles de la table IV.8. Cependant, les valeurs calculées nous indiquent les tendances en fonction de la composition du film. Nous remarquons que FeSi<sub>2</sub> a la plus faible énergie de plasmons parmi les trois siliciures. D'autre part, l'énergie de plasmons pour FeSi et Fe<sub>3</sub>Si est identique et

environ 1 eV supérieure à celle de  $\text{FeSi}_2$ . Ces tendances ont également été observées par EGERT et al. [IV.15] et ZHU et al. [IV.16] et se retrouvent sur les valeurs expérimentales de la table IV.8. Ainsi, nous associons la plus faible énergie de plasmons, obtenue après recuit à  $500^\circ\text{C}$ , à la formation de  $\text{FeSi}_2$ . De même, les valeurs mesurées pour des recuits à des températures inférieures ou égales à  $400^\circ\text{C}$  sont environ 1 eV supérieures et peuvent être attribuées à la formation de  $\text{FeSi}$  et/ou  $\text{Fe}_3\text{Si}$ .

Le pic à 17 eV après le recuit au dessus de  $550^\circ\text{C}$  correspond au plasmon de volume du substrat indiquant que le film est probablement cassé à cette température.

L'analyse ci-dessus montre que la concentration en silicium des phases formées croît avec la température de recuit. Ceci est en bon accord avec l'interprétation dérivée des spectres Auger. L'analyse des énergies de plasmons indique la formation de  $\text{FeSi}_2$  pour  $T > 450^\circ\text{C}$  et de  $\text{Fe}_3\text{Si}$  et/ou  $\text{FeSi}$  pour  $T < 400^\circ\text{C}$ . La séparation entre  $\text{FeSi}$  et  $\text{Fe}_3\text{Si}$  ne semble cependant pas réalisable car leurs énergies de plasmons sont trop voisines.

#### \*c. Diffracton d'électrons lents

Nous n'avons observé aucune tache de diffraction en DEL pour des températures de recuit au-dessous de  $400^\circ\text{C}$  : le film obtenu dans ce cas est donc polycristallin. Par contre, un diagramme un peu flou est apparu à  $500^\circ\text{C}$ , pouvant correspondre à la formation de la phase épitaxiée  $\text{FeSi}_2\text{-}\beta$ . La caractérisation en DEL du film épitaxié sera présentée en détail dans la partie suivante. Pour obtenir des informations structurales locales sur le film, particulièrement pour les recuits au dessous de  $400^\circ\text{C}$ , nous avons utilisé la technique SEELFS dont les résultats sont présentés ci-après.

#### \*d. Spectroscopie SEELFS

Nous avons enregistré les spectres SEELFS à partir du seuil  $L_{2,3}$  du fer

pour différentes températures (fig.IV.19). De manière qualitative, on note une diminution du rapport de l'intensité des seuils  $L_3 / L_2$  avec la température. L'intensité des seuils  $L_{2,3}$  correspondant aux transitions  $2p_{3/2} \rightarrow 3d_{5/2}$  et  $2p_{1/2} \rightarrow 3d_{3/2}$  est directement liée au nombre de trous dans les états d vides au-dessus de niveau de Fermi. La variation du rapport d'intensité indique directement la modification de la densité d'états 3d due à l'interaction entre les états 3p du silicium et les états 3d du fer formant les états antiliants dans les différents siliciures. Ceci est une autre indication de la réactivité entre fer et silicium.

Les structures proches des seuils  $L_{2,3}$  reflètent la densité d'états vides au dessus de niveau Fermi [IV.17] et sont perturbées par la forte excitation des plasmons multiples liée aux propriétés des siliciures étudiés. Ces plasmons sont créés par les électrons incidents rétrodiffusés par l'échantillon après avoir excité le niveau  $L_{2,3}$  du fer. Par ailleurs, ce phénomène a déjà été remarqué pour les électrons Auger Fe LMM (cf.fig.IV.14). Dans le cas des spectres SEELFS, comme on analyse les structures apparaissant quelques dizaines d'électron-volts au-dessus du seuil, l'influence de ces plasmons multiples devient négligeable. Ceci a été vérifié en effectuant une déconvolution des spectres SEELFS par une fonction de pertes (cf.Ch.III) : les spectres après et avant déconvolution sont identiques.

A partir de ces spectres, avec la même méthode d'analyse que dans le cas du fer pur, nous avons obtenu la FDR en faisant la transformée de Fourier sans correction de phase (fig.IV.20). On observe des variations de l'environnement local en fonction de la température.

Après le recuit à 275°C, en comparant avec le fer massif, on remarque que le pic principal se trouve à peu près à la même position (2.30Å). Néanmoins, il y a un pic de faible intensité qui apparaît à 1.82 Å. En effectuant une transformée de Fourier inverse sur ces deux pics, nous avons obtenu la fonction d'amplitude  $A(k)$  (fig.IV.21b). Elle est différente de celle du fer massif (fig.IV.21a) et montre en particulier un minimum à  $k \approx 5 \text{ \AA}^{-1}$ . Outre la structure cubique centrée discutée précédemment (§IV.1), le

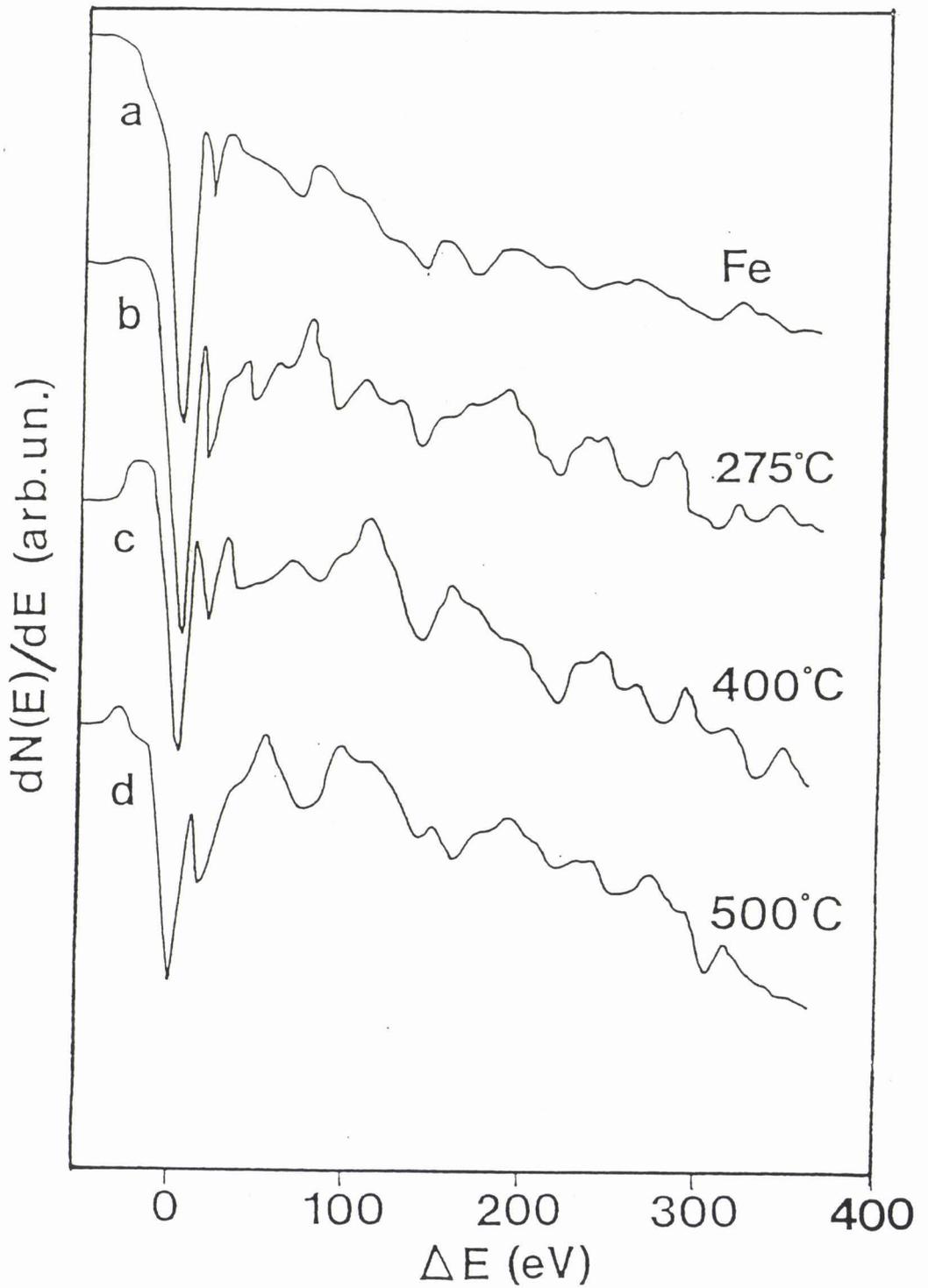


Fig.IV.19: Spectres SEELFS après le seuil  $L_{23}$  du fer en fonction de la température de recuit.

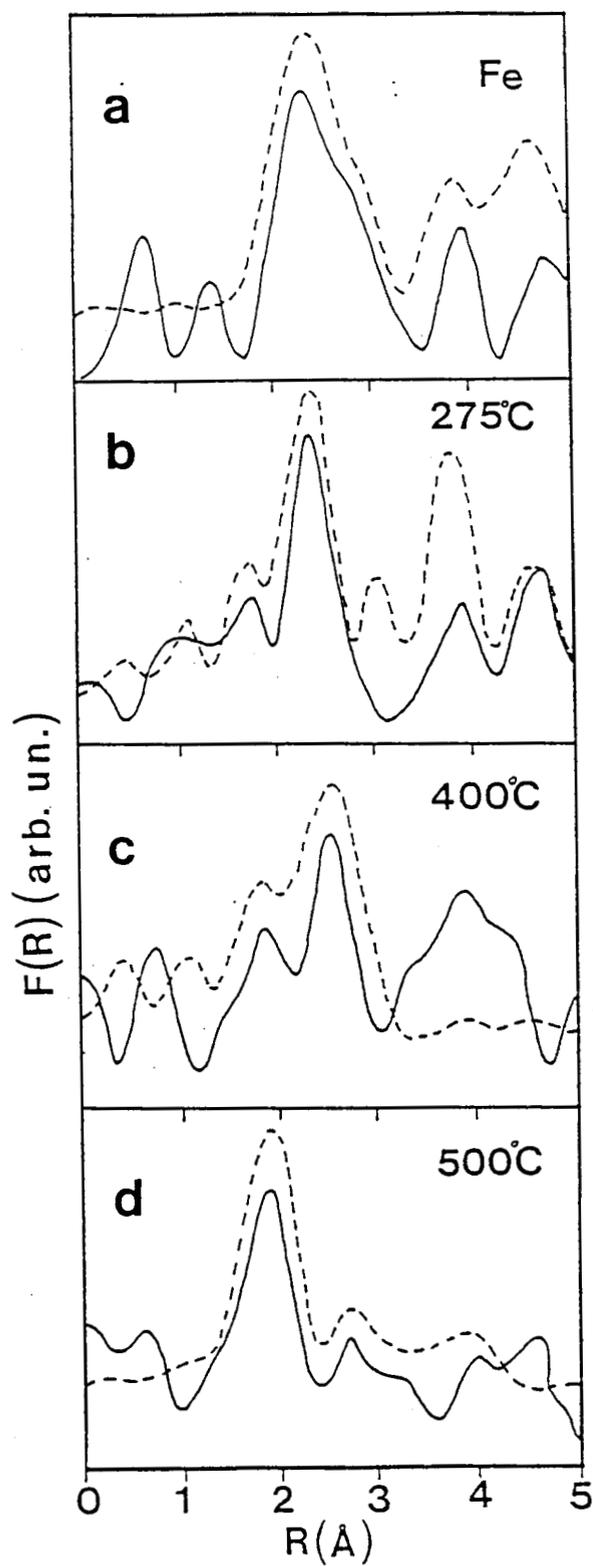


Fig.IV.20: Transformées de Fourier des oscillations de la fig.IV.19 après soustraction du fond continu et les simulations (---).

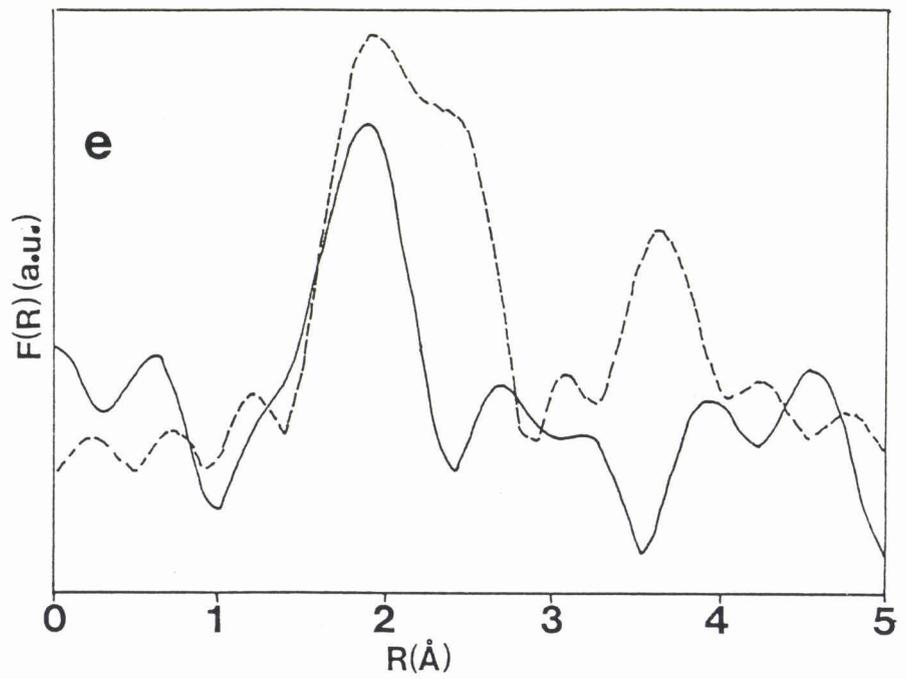


Fig.IV.20e: Transformée de Fourier des oscillations de la figure IV.19a et la simulation pour la phase  $\text{FeSi}_2\text{-}\alpha$  (---).

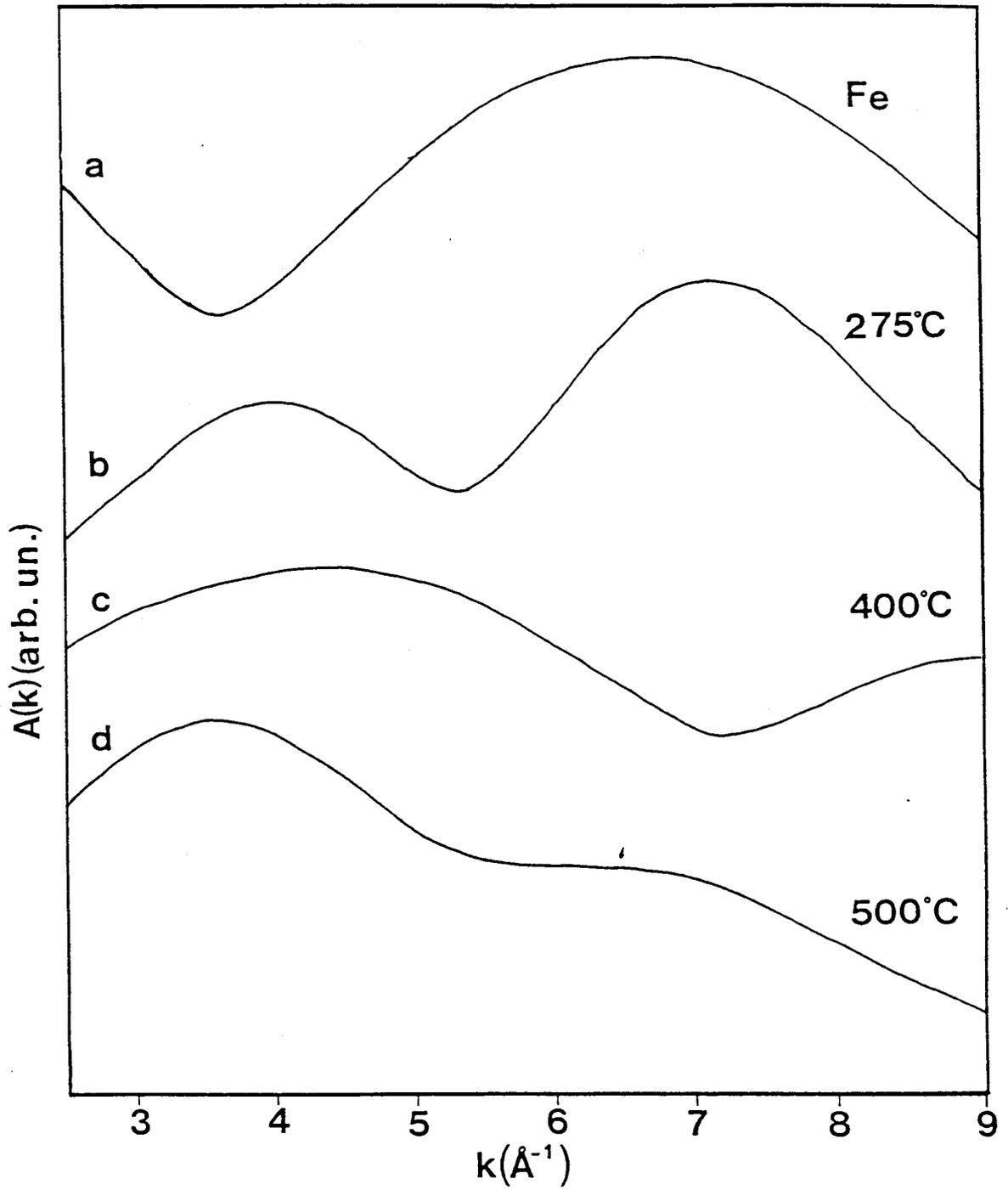


Fig.IV.21: Fonctions d'amplitude obtenues sur une intervalle de 1.3-3 $\text{\AA}$ .

fer peut cristalliser dans la structure cubique à faces centrées (cf. Ch.I). Cependant, cette phase n'est stable qu'au dessus de  $900^{\circ}\text{C}$  et la distance entre atomes de fer premiers voisins est alors supérieure à celle dans la structure cubique centrée. Le pic à  $1.82 \text{ \AA}$  dans la FDR ne peut donc pas être associé à cette structure. Par ailleurs, la formation d'une hypothétique structure métastable du fer est très peu probable par recuit direct d'une couche de  $70 \text{ \AA}$ . Aussi, compte tenu de l'augmentation de la concentration du film en silicium relevée en Auger et en ELS, nous attribuons le pic à  $1.82 \text{ \AA}$  et les modifications de la fonction  $A(k)$  à la présence d'atomes de silicium comme rétrodiffuseurs. En effectuant la correction de phase avec la méthode de Lee-Beni sur le pic principal, nous obtenons une valeur de  $2.47 \text{ \AA} \pm 0.05 \text{ \AA}$  pour la distance Fe-Fe. D'autre part, il est impossible de déterminer la distance Fe-Si en faisant simplement la transformée de Fourier car le pic à  $1.82 \text{ \AA}$  est très faible. Néanmoins, en utilisant la méthode de battement, nous pouvons obtenir la différence entre les distances Fe-Fe et Fe-Si. Ceci nous donne  $\Delta R \simeq 0.02 \text{ \AA}$ , c'est à dire que les deux distances sont très proches, correspondant bien à la structure de la phase  $\text{Fe}_3\text{Si}$  (Table IV.9). Nous remarquons que l'effet de la correction de phase est plus important pour la distance Fe-Si que pour la distance Fe-Fe : ce point a été discuté en détail au § III.3.10.e. Sur la figure IV.20b, nous avons tracé également la FDR simulée à partir de la phase  $\text{Fe}_3\text{Si}$  qui est en bon accord avec la FDR expérimentale. Les résultats ci-dessus montrent que l'environnement atomique local des atomes de fer à cette température est proche de celui dans  $\text{Fe}_3\text{Si}$ .

Fe <sub>3</sub> Si	N	R (Å)	$\sigma^2 \cdot 10^{-3} (\text{Å}^2)$
Fe (A)	4 (Si)	2.45	2.6
	4 (Fe)	2.45	2.6
	6 (Fe)	2.83	3.1
	12 (Fe)	4.00	4
	8 (Fe)	4.90	4
Fe (B)	8 (Fe)	2.45	2.6
	6 (Si)	2.83	3.1
	12 (Fe)	4.00	4
	8 (Fe)	4.90	4

Table IV.9 : Paramètres structuraux autour de l'atome de fer pour la phase Fe<sub>3</sub>Si.

Pour le recuit à 400°C, en comparant la FDR avec celle à 275°C, on voit que le pic principal est déplacé vers les grandes distances ( $\approx 2.51\text{Å}$ ). L'intensité du pic apparaissant aux plus petites distances (1.85Å) augmente et devient comparable à celle du pic principal. La fonction d'amplitude  $A(k)$  obtenue dans ce cas (fig.IV.21c) est également modifiée et présente un minimum pour  $k = 7.1\text{Å}^{-1}$ . Ceci correspond à un changement de la structure locale accompagnant l'augmentation de la concentration de silicium par rapport à Fe<sub>3</sub>Si. En introduisant les déphasages correspondant respectivement aux atomes rétrodiffuseurs Fe et Si pour les deux pics de la FDR, nous trouvons  $2.78\text{Å} \pm 0.05\text{Å}$  pour la distance Fe-Fe et  $2.42\text{Å} \pm 0.05\text{Å}$  pour la distance Fe-Si. Parallèlement, l'analyse de la fonction d'amplitude  $A(k)$  nous donne un  $\Delta R = 0.36\text{Å}$  qui correspond bien à la différence entre les distances Fe-Fe et Fe-Si déterminées par la transformée de Fourier avec la méthode de Lee-Beni. Ces distances interatomiques décrivent une structure locale associée à la phase FeSi. De plus, la simulation de la FDR correspondant à cette phase explique bien notre résultat (fig.IV.20c).

Pour la structure de la phase FeSi (Table IV.10), autour d'un atome de fer, les atomes de silicium premiers voisins sont au même nombre que les

atomes de fer seconds voisins. On s'attendrait donc a priori à ce que le pic correspondant à la distance Fe-Si soit plus intense que celui associé à la distance Fe-Fe. Cependant, il existe en fait trois distances Fe-Si légèrement différentes et ceci peut conduire à un effet d'interférences entre les couches voisines [IV.18]. C'est cet effet d'interférences, destructives dans notre cas, qui explique que le pic associé à la distance Fe-Si est moins intense que celui correspondant à la distance Fe-Fe comme le montrent à la fois les FDR expérimentale et simulée (fig.IV.20c).

N	1(Si)	3(Si)	3(Si)	6(Fe)	3(Si)	6(Fe)	3(Si)	3(Si)	3(Fe)
R(Å)	2.29	2.34	2.52	2.75	3.67	4.10	4.16	4.25	4.30
$\sigma^2 \cdot 10^{-3} (\text{Å}^2)$	2.6	2.6	3.1	3.1	4	6	6	6	6

Table IV.10 : Paramètres structuraux autour de l'atome de fer pour la phase FeSi.

Le recuit à 500°C est caractérisé par une FDR différente de celles des cas précédents (fig.IV.20d) et sur laquelle on observe surtout un pic principal à 1.92Å. En faisant la transformée de Fourier inverse sur ce pic, la fonction d'amplitude A(k) obtenue se caractérise par une allure générale semblable à celle du silicium. Ceci nous indique que les premiers rétrodiffuseurs autour de l'atome du fer central sont tous des atomes de silicium. Après la correction de phase, nous obtenons 2.39 Å ± 0.05Å pour la distance Fe-Si. Par ailleurs, on peut observer également un pic secondaire qui se trouve à 2.72 Å. L'analyse de la fonction A(k) calculée sur les deux pics (fig.IV.21d) nous permet de déterminer la distance correspondant à ce deuxième pic : 2.95 Å ± 0.05Å associée à la distance Fe-Fe. La structure locale ainsi déterminée est en bon accord avec celle de la phase FeSi<sub>2</sub>-β (table IV.11) et non avec celle de la phase FeSi<sub>2</sub>-α (table IV.12) comme le confirme la comparaison entre les FDR simulées pour ces deux phases et la FDR expérimentale (fig.IV.20d et IV.20e).

N	8(Si)	2(Fe)	3(Si)	10(Fe)
R(Å)	2.37*	2.97	3.98	4.0
$\sigma^2 \cdot 10^{-3} (\text{Å}^2)$	2.5	2.0	3.0	2.0

Table IV.11 : Paramètres structuraux autour de l'atome de fer pour la phase  $\text{FeSi}_2$ - $\beta$ . \* signifie que cette distance est la moyenne des 8 atomes de Si premiers voisins.

N	8(Si)	4(Fe)	4(Fe)	8(Si)	2(Fe)
R(Å)	2.35	2.68	3.79	4.20	5.13
$\sigma^2 \cdot 10^{-3} (\text{Å}^2)$	2.5	2.5	3.0	5.0	3.0

Table IV.12 : Paramètres structuraux autour de l'atome de fer pour la phase  $\text{FeSi}_2$ - $\alpha$ .

Nous avons également relevé les spectres SEELFS pour des températures intermédiaires voisines de 300-350°C. Cependant, dans ce cas, les spectres ne peuvent pas être interprétés simplement à l'aide de l'une ou l'autre des trois phases discutées ci-dessus.

L'analyse des résultats SEELFS confirme et précise les interprétations précédemment dérivées des autres techniques. Pour  $T < 300^\circ\text{C}$ , l'environnement local des atomes de fer correspond à celui de  $\text{Fe}_3\text{Si}$  alors qu'à plus haute température (400°C), il correspond à  $\text{FeSi}$ . Pour les températures intermédiaires voisines de 300-350°C, compte tenu des résultats obtenus en Auger et ELS, on peut supposer l'existence d'un mélange de phases. Dans ce cas, l'analyse des spectres SEELFS devient quasiment impossible et c'est pour cette raison que nous ne l'avons pas détaillée. Enfin pour  $450 < T < 550^\circ\text{C}$ , la formation de  $\text{FeSi}_2$  est confirmée et ce dans sa phase  $\beta$ .

\*e. Morphologie : observation en SEM

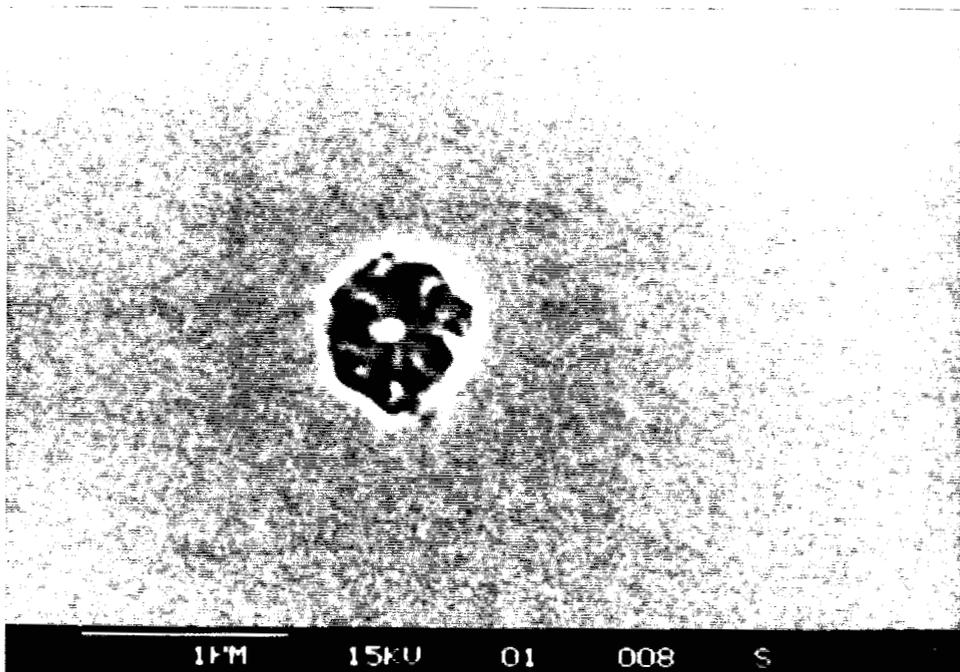
Nous avons enfin caractérisé le film obtenu après recuit à des températures inférieures à 450°C en microscopie électronique à balayage (fig.IV.22). On remarque que le film est homogène et continu. Le cas des températures supérieures à 450°C est discuté ci-dessous.

#### IV.2.2. Caractérisation d'un film de $\text{FeSi}_2$ - $\beta$ épitaxié

Dans la partie précédente, à partir de recuits progressifs, nous avons déterminé que, pour des températures comprises entre 450 et 550°C, il y avait formation d'une couche de  $\text{FeSi}_2$ - $\beta$ . Compte tenu de l'épaisseur initiale de fer déposé (70Å), cette couche serait d'environ 230 Å. Pour cette épaisseur, la diffraction d'électrons lents révèle un diagramme qui peut être interprété par l'épitaxie de  $\text{FeSi}_2$ - $\beta$ . Pour cette épaisseur cependant, le diagramme est diffus. Par ailleurs, nous avons effectué soit un recuit direct à 500°C, soit un recuit en deux étapes (400°C puis 500°C), mais la qualité du diagramme de diffraction est restée inchangée. Ceci indique que nous sommes au voisinage de l'épaisseur maximale de  $\text{FeSi}_2$ - $\beta$  épitaxié pouvant être obtenue par notre méthode d'épitaxie en phase solide (dépôt en une étape et recuit).

##### \*a. Observation en DEL

Pour bien caractériser la phase  $\text{FeSi}_2$ - $\beta$  par DEL, nous avons diminué l'épaisseur de fer déposé : le diagramme de diffraction, similaire au précédent, devient alors plus net. Sur la figure IV.23, nous avons représenté une photo de DEL obtenue pour un film de 25 Å de fer recuit 15 minutes à 450°C. Ce diagramme peut s'interpréter par l'épitaxie de la structure orthorhombique  $\text{FeSi}_2$ - $\beta$  sur Si(111) avec les relations suivantes:  $\text{FeSi}_2$ - $\beta$ (110) // Si(111) et  $\text{FeSi}_2$ - $\beta$  (101) // Si(111). Les désaccords de maille suivant la direction  $[\bar{1} 1 0]$  du silicium sont alors 2 et 1.45% respectivement et suivant la direction  $[\bar{1} \bar{1} 2]$  5.49 et 5.30% respectivement. Considérant la symétrie d'ordre trois de la surface Si(111)



*Fig.IV.22: Microscopie électronique à balayage sur un film après recuit à 350°C.*

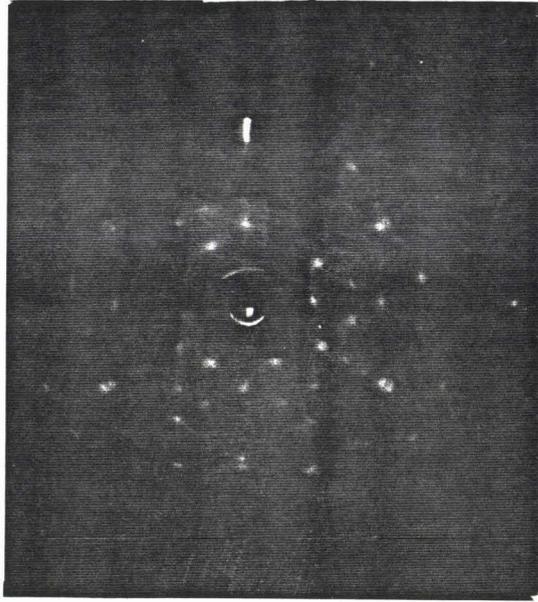


Fig.IV.23: Diagramme de diffraction obtenu à  $E_p = 100$  eV sur un film de fer de 25Å après recuit à 450°C.

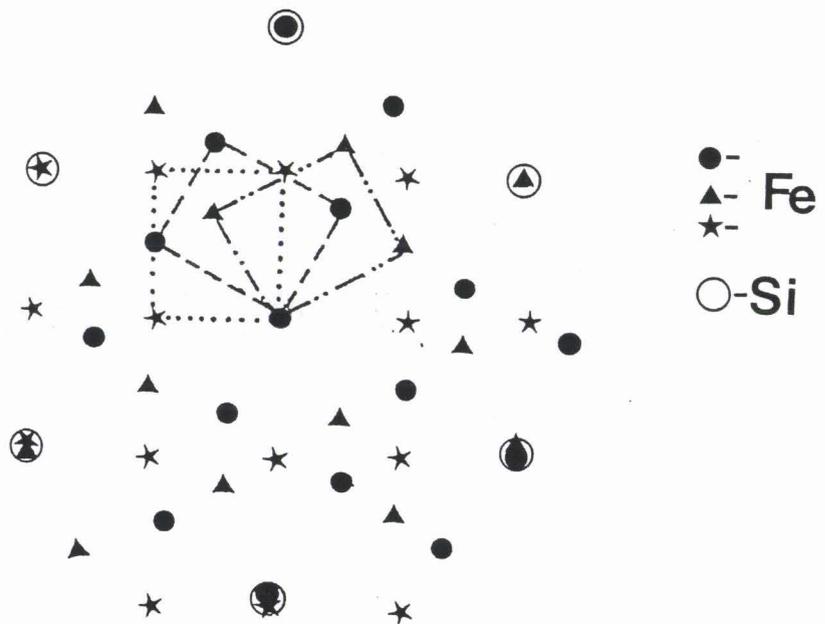


Fig.IV.24: Interprétation du diagramme de diffraction de la figure IV.23 en tenant compte des trois orientations possibles pour un plan (101) ou (110) de  $\text{FeSi}_2$ - $\beta$  sur la maille  $\text{Si}(111)$ .

et la symétrie d'ordre deux des plans (110) et (101) de  $\text{FeSi}_2\text{-}\beta$ , il y a trois orientations d'épitaxie possibles (fig.IV.24). De plus, l'intensité des taches correspondant aux trois orientations doivent être semblables s'il n'y a pas d'orientation privilégiée. C'est effectivement ce qui est observé sur la figure IV.24 pour laquelle la prise en compte des trois orientations d'épitaxie permet de rendre compte de toutes les taches du diagramme. Ces observations et cette interprétation sont en bon accord avec celles d'autres équipes [IV.19].

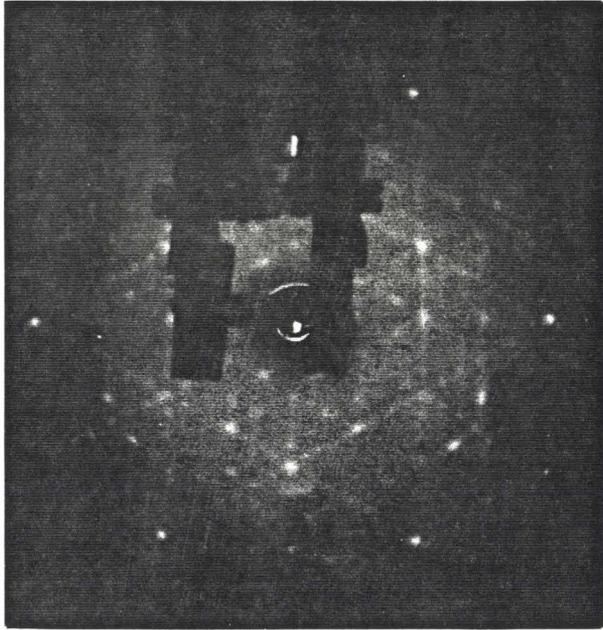
Nous avons aussi étudié le comportement du diagramme de diffraction en fonction de la température. Nos résultats démontrent que les taches de diffraction apparaissent à  $450^\circ\text{C}$  et que peu de modifications interviennent jusqu'à  $550^\circ\text{C}$ . Pour des températures de recuit supérieures à  $550^\circ\text{C}$ , un diagramme de diffraction (7x7), caractéristique du silicium, commence à apparaître (fig.IV.25), correspondant à l'apparition du substrat. Ceci peut être corrélé aux défauts présents dans ces films épitaxiés dont nous allons présenter l'observation en SEM.

#### \*b. Observation en SEM

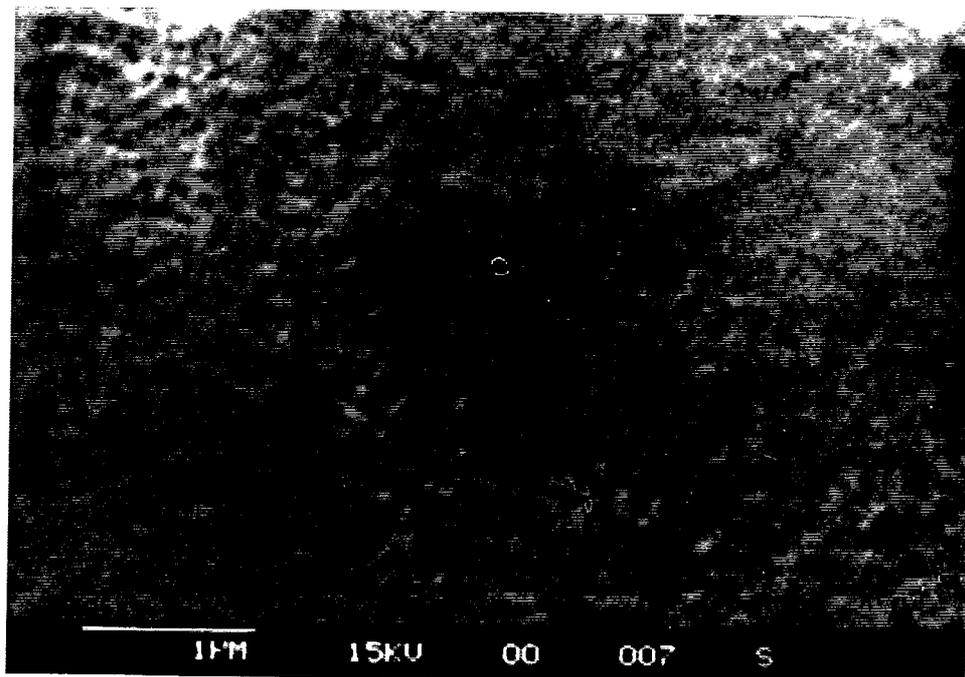
Pour les recuits à des températures relativement basses ( $\approx 450^\circ\text{C}$ ), les photos de SEM (fig.IV.26) montrent que les films épitaxiés sont continus et homogènes. Néanmoins on peut noter l'existence de piqûres (pinholes). La concentration et la taille de ces piqûres augmentent avec la température conduisant à la formation de trous en concentration importante ( $10^7\text{-}10^8 / \text{cm}^2$  pour  $T \approx 550^\circ\text{C}$ ). Si on continue à augmenter la température ( $T > 600^\circ\text{C}$ ), les films cassent (fig.IV.27).

L'ensemble des observations en DEL et en SEM indique la difficulté d'obtenir un film de siliciure qui possède peu de défauts. Ce phénomène a été observé pour les autres siliciures épitaxiés comme  $\text{CoSi}_2$  avec la même méthode d'épitaxie. Ceci peut résulter d'une combinaison de deux phénomènes :

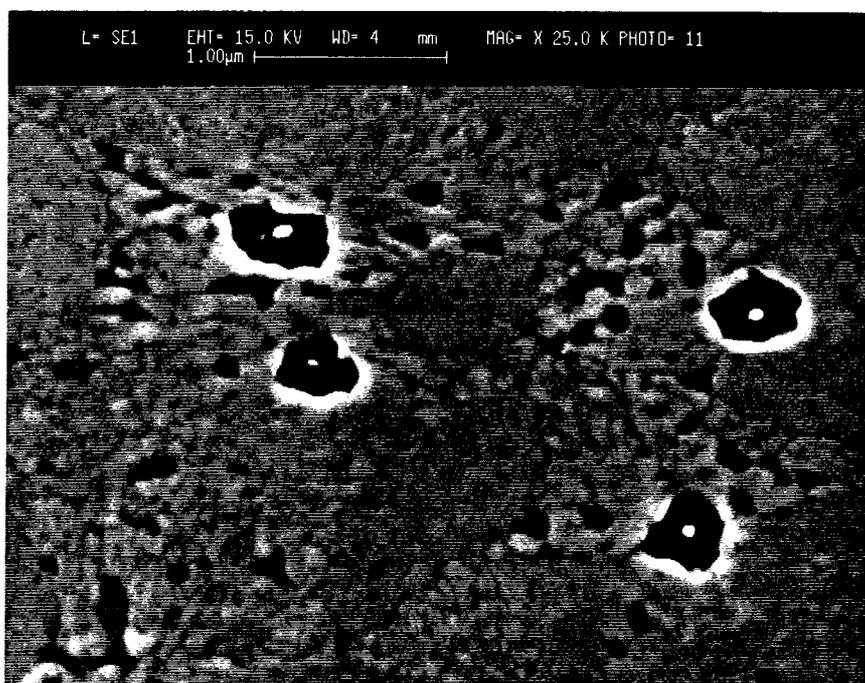
- l'inhomogénéité de la diffusion du silicium du substrat



*Fig.IV.25: Diagramme de diffraction obtenu à  $E_p = 100$  eV sur un film de fer de  $25\text{\AA}$  après recuit à  $600^\circ\text{C}$ .*



*Fig.IV.26: Microscopie électronique à balayage sur un film épais après recuit à 450°C.*



*Fig.IV.27: Microscopie électronique à balayage sur un film épais après recuit à 600°C.*

- la minimisation de l'énergie de surface du siliciure.

\*c. Propriétés électriques

Sur deux couches de 70Å de fer ayant subi des recuits à 470°C et pour lesquelles les caractérisations in-situ montrent la formation de  $\text{FeSi}_2$ - $\beta$ , des mesures électriques ont pu être réalisées (P.A. BADOZ, CNET Meylan). Les résultats de ces mesures sont présentés sur la figure IV.28. La résistivité des couches a été mesurée par la méthode Van der Pauw et la concentration des porteurs a été obtenu par effet Hall, ces deux paramètres permettant alors la détermination de la mobilité des porteurs. A température ambiante et jusqu'à environ 200K, les deux films sont partiellement court circuités par le substrat de silicium. Ce n'est qu'en dessous de 200 K que la hauteur de barrière  $\text{FeSi}_2$  /Si est suffisamment importante par rapport à  $kT$  pour que l'on ne mesure plus que les propriétés de  $\text{FeSi}_2$ .

D'une manière générale, bien que les caractéristiques des deux échantillons semblent assez différentes, la diminution de la résistivité ainsi que l'augmentation du nombre de porteurs avec la température dans l'intervalle 15-200 K révèlent un comportement de type semiconducteur. Le signe positif de la constante de Hall indique que la conductivité est due principalement aux trous.

Plus précisément, l'augmentation de résistivité quand la température diminue résulte de deux phénomènes distincts : le gel des porteurs (trous) d'environ un facteur 10 entre 200 et 15 K et l'augmentation de la mobilité. Cependant, on note que la résistivité de l'échantillon 2 est presque dix fois plus faible que celle de l'échantillon 1. Les densités de porteurs étant assez voisines pour les deux échantillons (fig.IV.29), ceci suggère une différence importante de mobilité. Ceci est confirmée par la figure IV.30 où il apparaît que la mobilité de l'échantillon 2 est environ trente fois supérieure à celle de l'échantillon 1.

A haute température, la mobilité est limitée par l'interaction

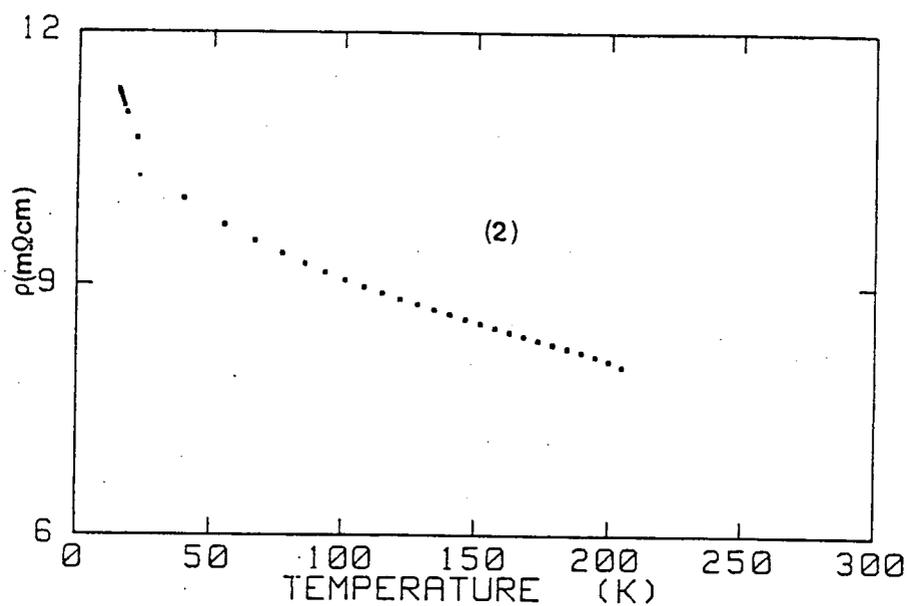
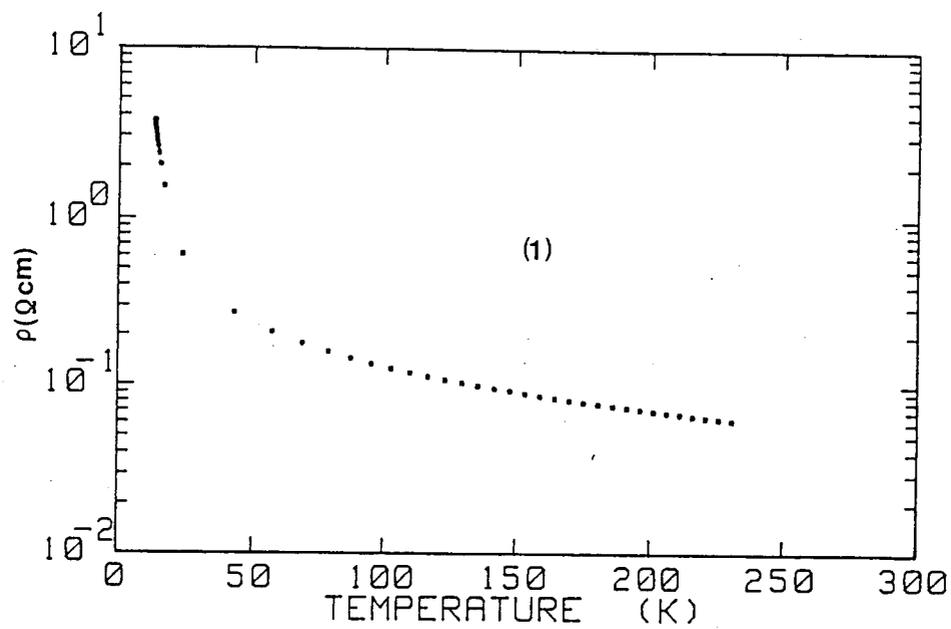


Fig.IV.28: Courbes de résistivité obtenues sur deux films épais de  $\text{FeSi}_2\text{-}\beta$  (échantillons 1 et 2).

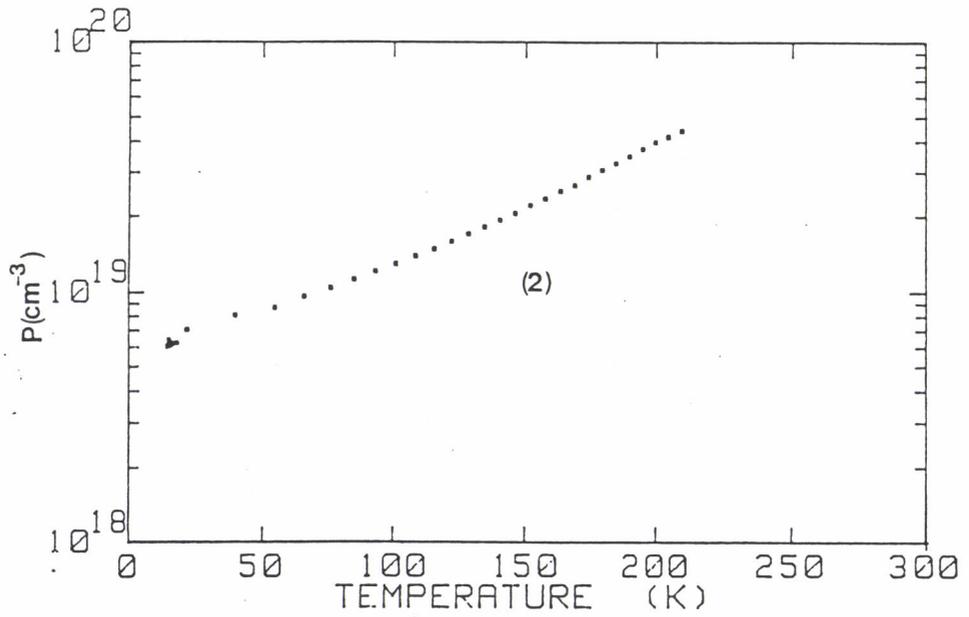
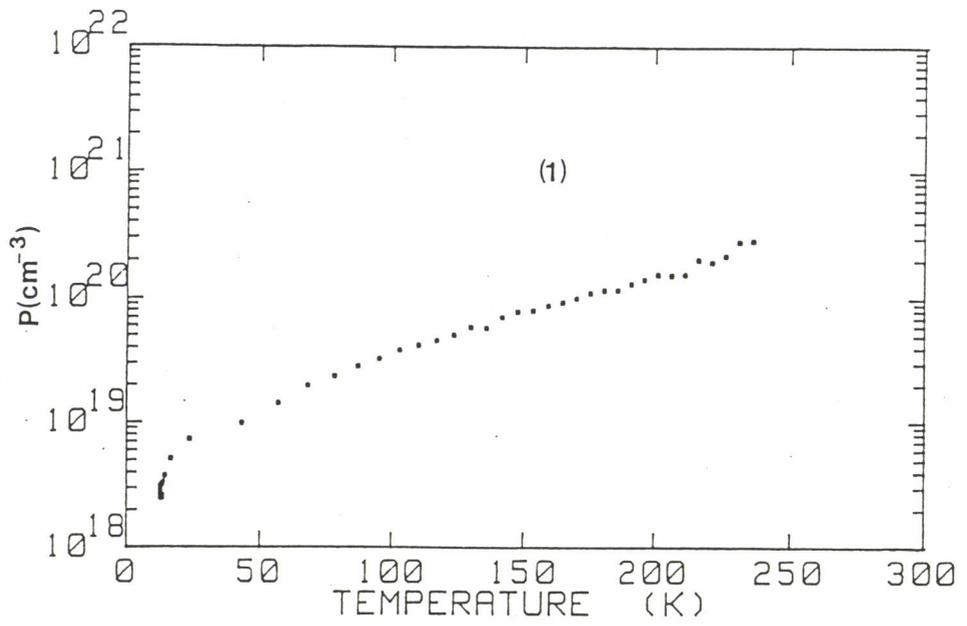


Fig. IV.29: Densités de porteurs pour les deux films épais de  $\text{FeSi}_2-\beta$  (échantillons 1 et 2).

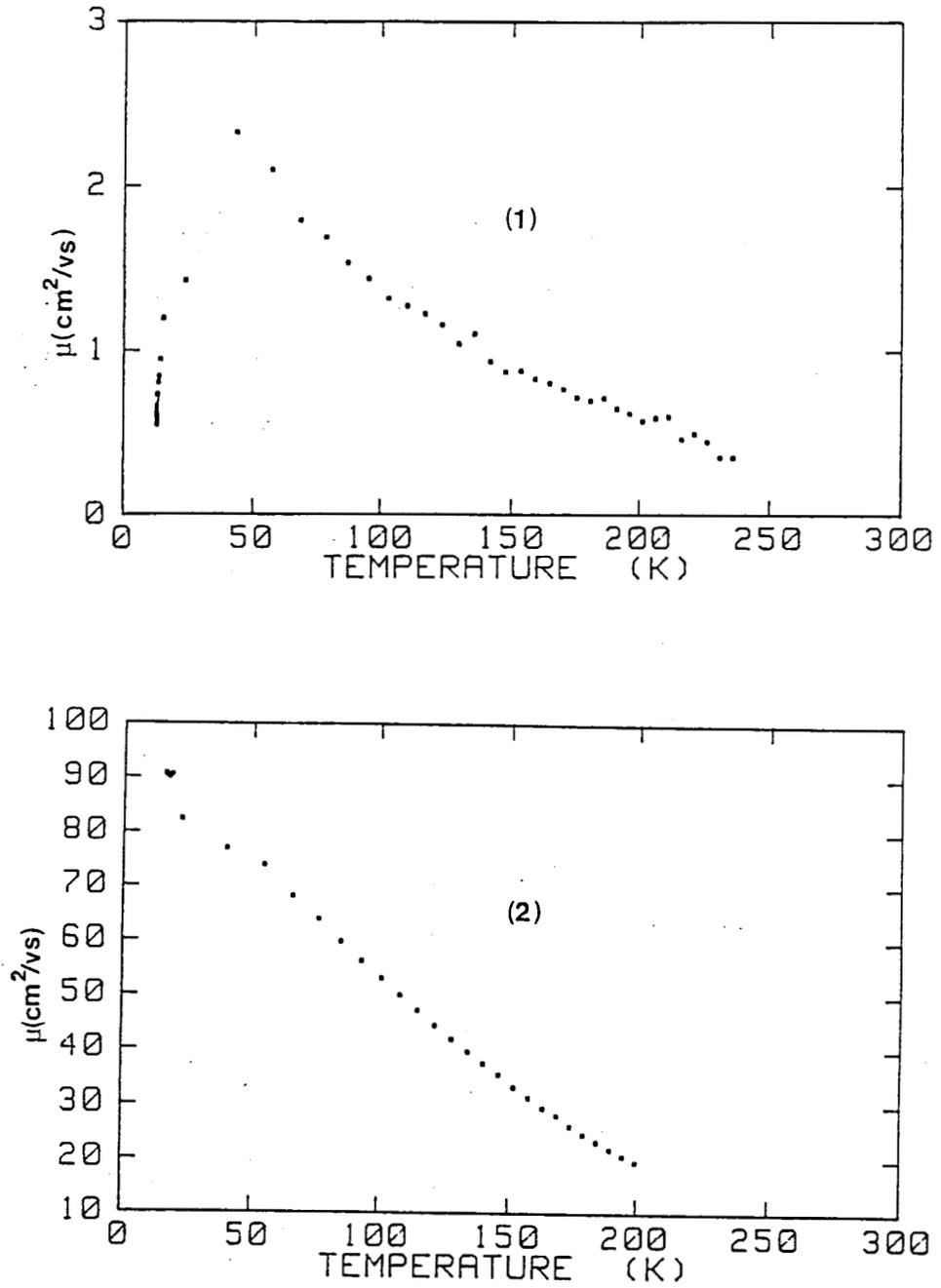


Fig.IV.30: Mobilités des porteurs pour les deux films épais de  $\text{FeSi}_2-\beta$  (échantillons 1 et 2).

électron-phonon (terme en  $T^{-3/2}$ ) pour les deux échantillons. A basse température, pour l'échantillon 1, on observe un maximum vers 40 K suggérant un mécanisme de diffusion des porteurs différent. Ce mécanisme pourrait être relié à la diffusion des porteurs par les impuretés ionisées. Cette interprétation indiquerait que la qualité (cristallinité, impuretés) de l'échantillon 1 est moins bonne que celle de l'échantillon 2. Ceci expliquerait également les différences importantes des valeurs de mobilité et donc de résistivité.

La figure IV.31 montre les résultats de mobilité obtenus par l'équipe de C.A. DIMITRIADIS et al. [IV.20] sur des films polycristallins d'environ 5000 Å de  $\text{FeSi}_2\text{-}\beta$  préparé dans des conditions de vide moyen ( $10^{-6}$  Torr) en fonction de la température de recuit. Compte tenu du caractère polycristallin de ces films et de leurs conditions de préparation, on s'attendrait a priori à ce que la mobilité de ces films soit inférieure à celle de nos échantillons. Ceci est vérifié pour l'échantillon 2 mais non pour l'échantillon 1 qui présente des caractéristiques assez semblables à celles de ces films polycristallins. Ceci nous amène à expliquer la différence entre nos échantillons 1 et 2 par un accroissement des défauts de cristallinité plutôt que par l'incorporation d'impuretés dans l'échantillon 1.

Néanmoins, les valeurs de mobilité relevées sont faibles. D'après l'approche théorique de N.E. CHRISTENSEN [IV.21], cette faible mobilité ne peut être expliquée seulement par des masses effectives assez élevées ( $\approx 0.8$ ) mais proviendrait plutôt de l'interaction électron-phonon particulièrement importante dans  $\text{FeSi}_2\text{-}\beta$ . Par ailleurs, une faible mobilité a également observée pour d'autres siliciures semiconducteurs pour lesquels la conductivité est due aux trous [IV.22]. Ceci a été partiellement expliqué par le fait que le matériau mal cristallisé était saturé de silicium. Il semblerait que, dans ce cas, le silicium joue le rôle d'accepteur et le métal de donneur.

En résumé, les résultats des mesures électriques présentés ci-dessus montrent que les films obtenus présentent un caractère semiconducteur bien

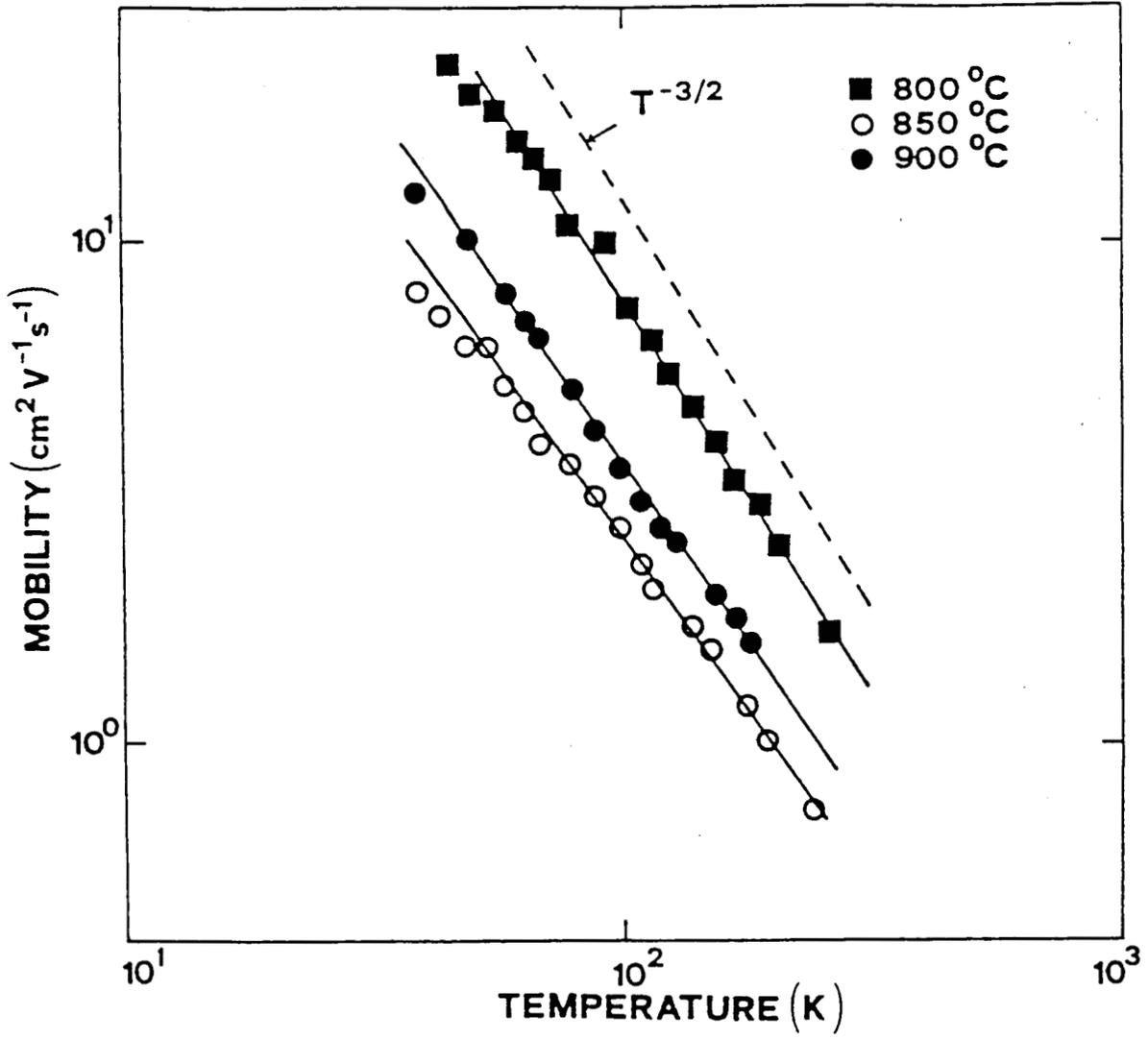


Fig.IV.31: Mobilités des porteurs pour des films polycristallins de  $\text{FeSi}_2$ - $\beta$  [IV.17].

que la qualité électrique du semiconducteur formé soit médiocre. Ceci pourrait être dû à la fois aux propriétés intrinsèques de  $\text{FeSi}_2\text{-}\beta$  (en particulier, la forte interaction électron-phonon) mais aussi à la présence de nombreux défauts de cristallinité probablement liés à notre méthode d'élaboration. Cette dernière devrait être fortement améliorée pour obtenir du matériau de bonne qualité électrique et pour réduire la dispersion observée entre différents échantillons.

#### IV.2.3. Discussion et conclusion

L'ensemble de nos résultats obtenus avec différentes techniques d'analyse de surface a mis en évidence la réactivité entre un film de fer épais déposé et le silicium du substrat lors de recuits progressifs. Nous avons identifié les phases formées en fonction de la température et avons fait croître un film  $\text{FeSi}_2\text{-}\beta$  épitaxié semiconducteur sur silicium par épitaxie en phase solide.

D'après les prédictions thermodynamiques, lors du recuit d'un couple fer-silicium en films massifs, la première phase devant apparaître est  $\text{FeSi}$  [IV.23]. En ce qui nous concerne, nos résultats montrent que la principale phase formée est  $\text{Fe}_3\text{Si}$  à basse température ( $T < 300^\circ\text{C}$ ). Par ailleurs, cette phase a été aussi détectée sur des films plus épais [IV.24, IV.25]. Ce désaccord peut être expliqué par deux considérations. D'une part, la formation et la croissance d'une phase sont contrôlées non seulement par la thermodynamique mais aussi par la cinétique, surtout pour les réactions à l'état solide dans le cas de films minces. Dans certaines conditions, des phases métastables peuvent également se former. D'autre part, on ne peut pas exclure la possibilité de la présence de  $\text{FeSi}$  comme phase minoritaire.

En ce qui concerne la phase  $\text{FeSi}_2\text{-}\beta$ , bien que nous ayons obtenu un film épitaxié par épitaxie en phase solide, cette méthode d'élaboration semble limitée. D'après nos résultats, le problème essentiel est de parvenir à éviter la formation de trous. Ce phénomène peut être lié à la différence d'énergie de surface entre siliciure et silicium ou résulter de

la diffusion inhomogène du silicium due au caractère polycristallin du film. Il a été montré [IV.26] que, pour les siliciures épitaxiés, la coévaporation du métal et du silicium peut supprimer la formation de trous. Une autre méthode envisagée est d'utiliser une couche tampon à l'interface qui permet de minimiser les réarrangements des atomes. Une alternative pour fabriquer ce tampon a été proposée :

- dépôt de quelques couches de métal à température ambiante
- dépôt de quelques couches de métal à température ambiante suivi d'un recuit. Pour ce faire, il faut répondre à deux questions :

- quelle est la phase formée après dépôt de quelques couches de fer à température ambiante? (§IV.3)

- que se passe-t-il lors de recuit de ce film? (§IV.4)

Dans ce contexte, nous allons présenter les résultats relatifs à la formation de l'interface Fe/Si(111) et aux recuits de couches minces dans les parties suivantes.

### IV.3. FORMATION DE L'INTERFACE Fe/Si(111) A TEMPERATURE AMBIANTE

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats concernant la formation de l'interface fer-silicium à température ambiante. Les conditions de dépôt restent les mêmes que pour le fer massif, mais avec une vitesse d'évaporation plus lente ( $\approx 1 \text{ \AA/mm}$ ). Le substrat de silicium est caractérisé avant le dépôt de fer. L'interface peut être soit abrupte soit diffuse ou réactive. S'il y a effectivement formation de composés à l'interface, nous tenterons de les identifier à l'aide des résultats obtenus dans la partie IV.2 sur les films épais recuits.

#### IV.3.1. Spectroscopie Auger

##### \*a. Evolution des intensités Auger

Nous avons présenté sur la figure IV.32 l'évolution de l'intensité de la raie Auger Si LVV en fonction de l'épaisseur de fer déposé. D'autre part, nous avons effectué une simulation sur cette même raie en supposant une croissance couche par couche de fer, présentée également sur la même figure en pointillés. En comparant la simulation avec l'évolution expérimentale, on peut exclure le mode de croissance bi-dimensionnel couche par couche de fer pur. Aux forts recouvrements, l'intensité Auger de la raie Si LVV ne diminue que lentement et persiste jusqu'à une épaisseur d'environ  $30 \text{ \AA}$ . Ceci indique probablement un mode de croissance tri-dimensionnelle. Dès lors, nos résultats nous conduisent à supposer :

- soit une croissance tri-dimensionnelle de fer pur
- soit la formation d'une interface diffuse suivie d'une croissance tri-dimensionnelle de fer.

##### \*b. Forme des raies Auger

Lors de la formation de l'interface, nous avons analysé le rapport  $I(\text{Fe } L_3 M_{45} M_{45}) / I(\text{Fe } L_3 M_{23} M_{23})$  (fig.IV.33) puisque nous avons établi dans

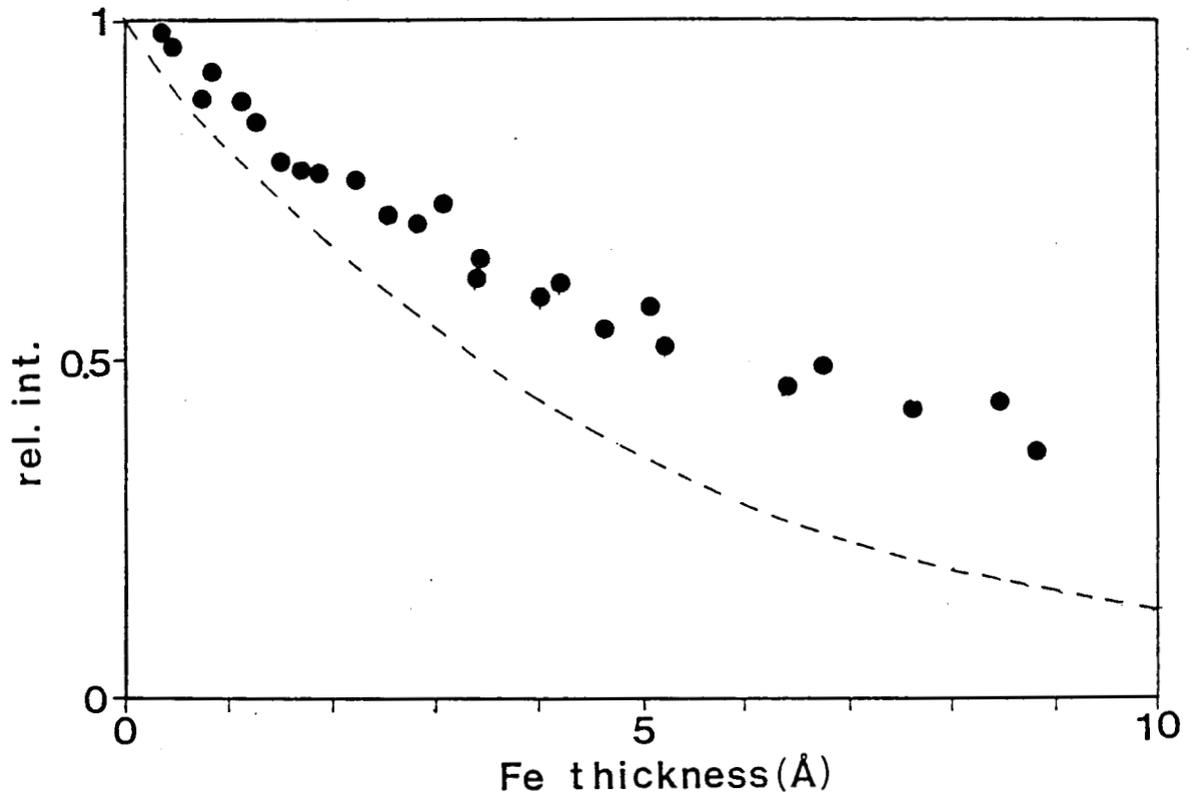


Fig.IV.32: Comparaison entre la courbe expérimentale de l'évolution de l'intensité Auger Si LVV (●●●) et la simulation quantitative d'une croissance bi-dimensionnelle de fer pur (---).

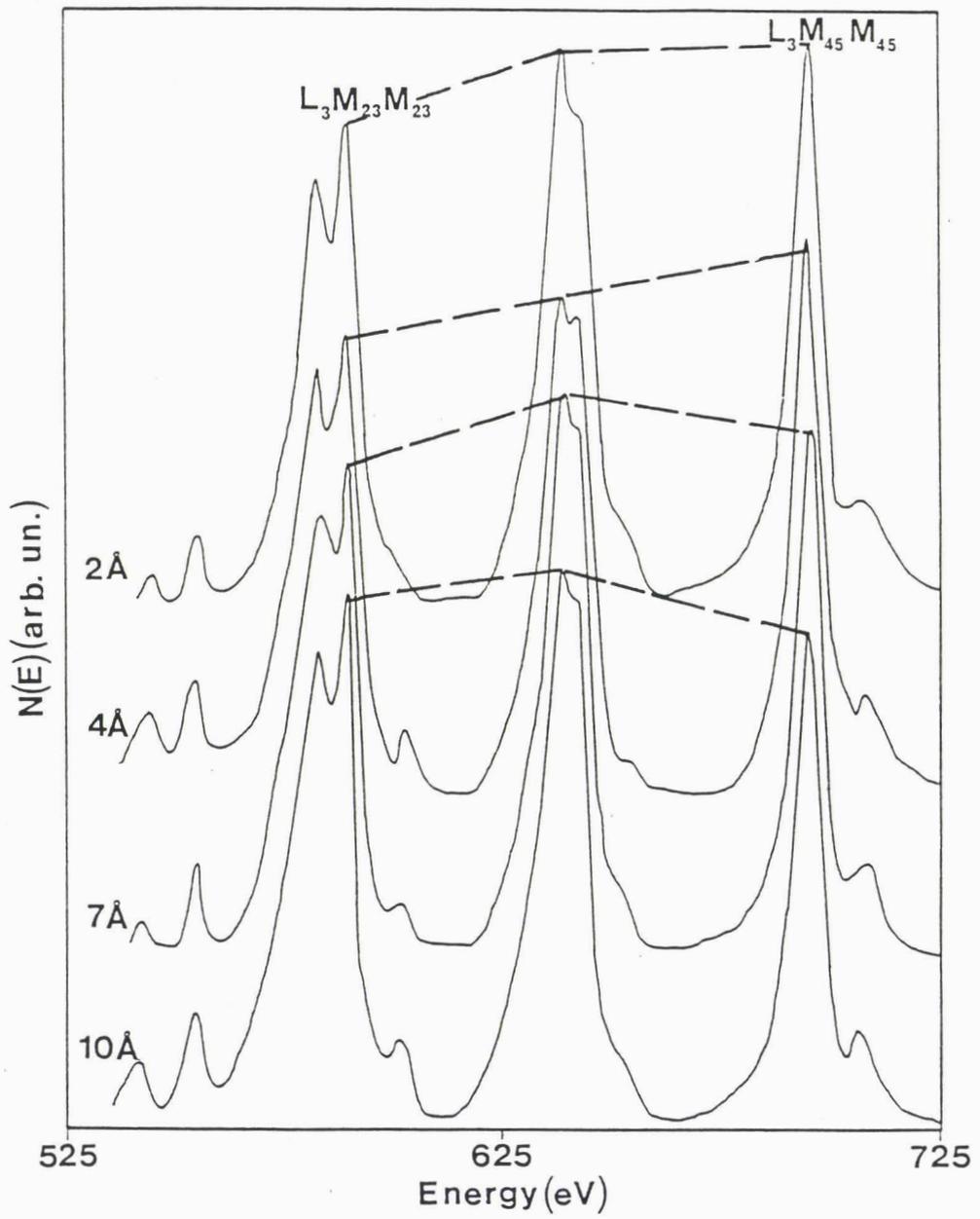


Fig.IV.33: Evolution de la raie Auger Fe LMM en fonction de l'épaisseur de fer déposé.

la partie précédente que la valeur de ce rapport est sensible à l'environnement chimique. Lors des premières étapes du dépôt, ce rapport a une valeur supérieure à 1, voisine de 1.2, jusqu'à une épaisseur déposée d'environ 4 Å. Au-delà de 4Å, ce rapport diminue progressivement pour atteindre une valeur proche de 1. Cette dernière valeur est identique à celle relevée sur le fer massif tandis que les valeurs supérieures à 1 se rapportent aux siliciures (cf.§IV.2). Ces observations indiquent que pour des épaisseurs inférieures à 4Å, il y a réaction à l'interface précédant la croissance de fer pur au-delà de 4Å.

#### \*c. Déplacement chimique

Nous avons également mesuré la position du pic Auger Fe  $L_{3}M_{23}M_{23}$  (fig.IV.34) lors du dépôt de fer sur silicium. Les spectres montrent que le pic, à faible épaisseur ( $\leq 4$  Å), est déplacé de  $\approx -1$  eV par rapport à sa position dans le fer massif. Pour des épaisseurs déposées supérieures à 4 Å, la raie Fe  $L_{3}M_{23}M_{23}$  revient progressivement à sa position en énergie dans le fer massif. Ce déplacement peut s'expliquer par la réaction du fer déposé avec le silicium du substrat. Une nouvelle fois, la réaction semble limitée à une épaisseur déposée de 4Å suivie de la croissance de fer pur. En comparant la valeur du déplacement mesuré au début du dépôt ( $\approx -1$  eV) avec celles relevées dans le cas des films recuits (cf.§IV.2), il apparaît que la couche interfaciale contiendrait du FeSi.

#### IV.3.2. Spectroscopie ELS

Nous avons représenté sur la figure IV.35 l'évolution des spectres de pertes d'énergie en fonction de l'épaisseur de fer déposé. Ces spectres sont obtenus avec une énergie primaire de 200 eV pour laquelle la longueur d'atténuation des électrons est comprise entre 5 et 10 Å, conférant à ces spectres une grande sensibilité aux modifications à la surface

En examinant les pics correspondant au substrat de silicium, on

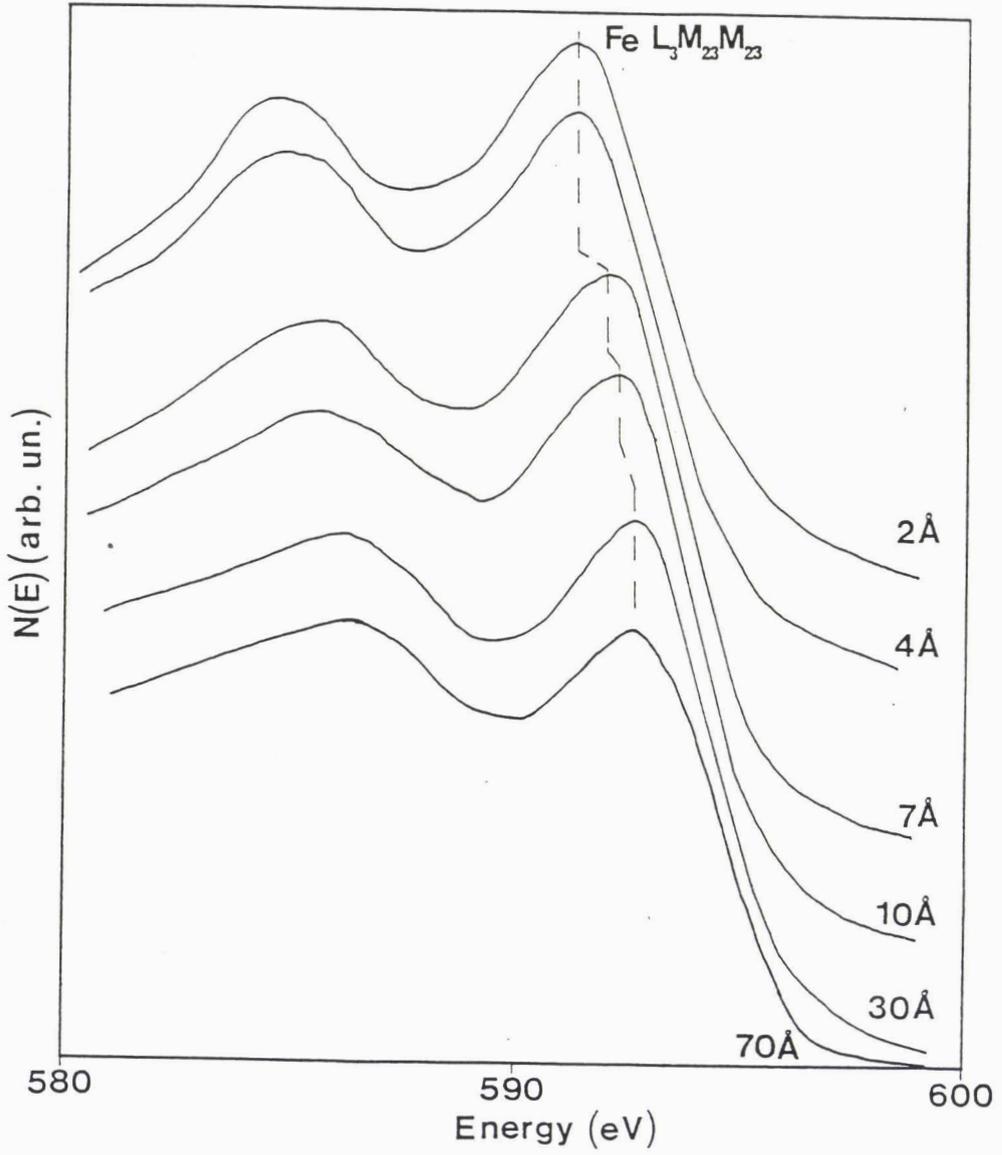


Fig.IV.34: Evolution de la raie Auger  $Fe L_3 M_{23} M_{23}$  en fonction de l'épaisseur de fer déposé.

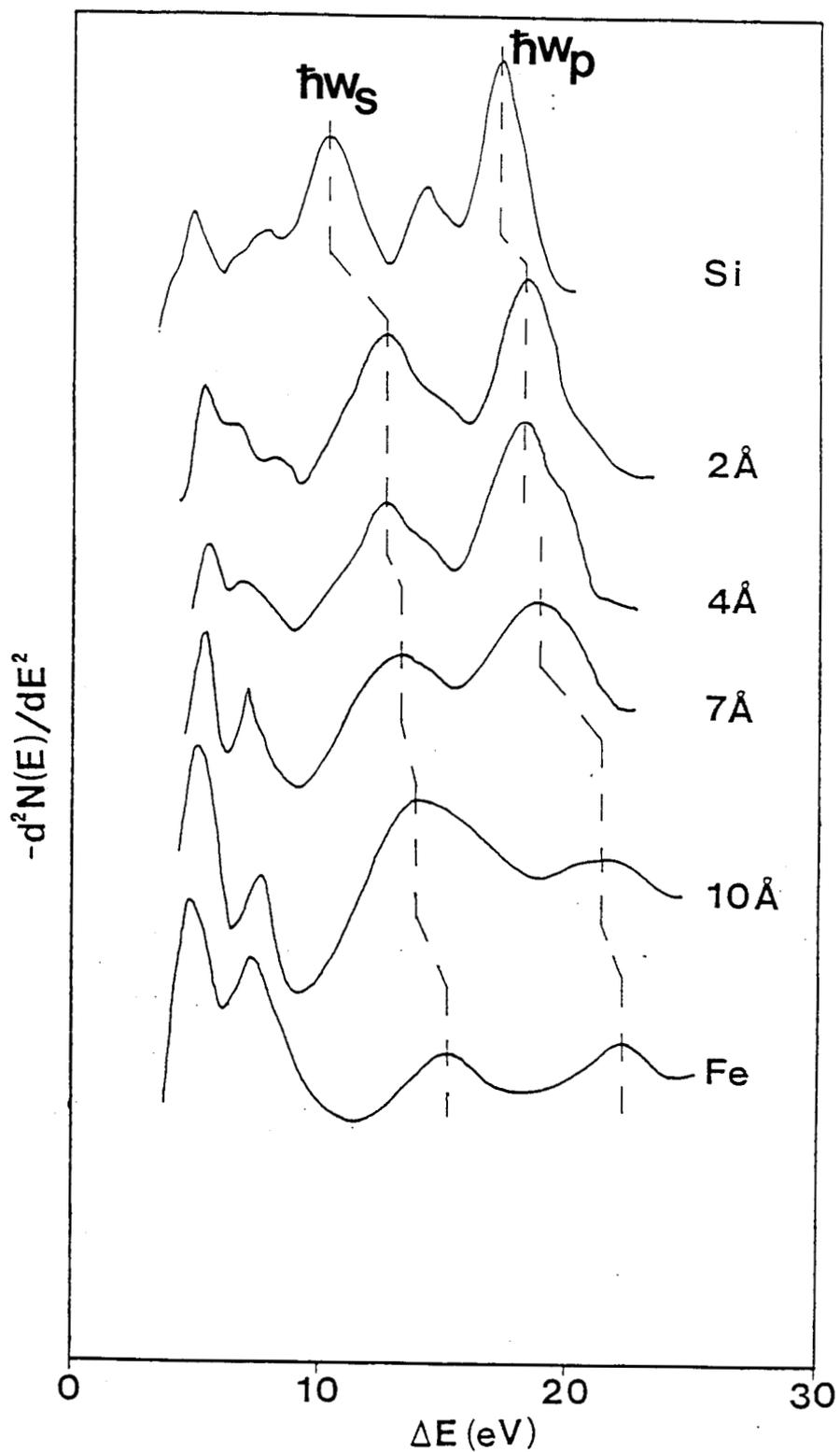


Fig.IV.35: Evolution des spectres E.L.S.en fonction de l'épaisseur de fer déposé.

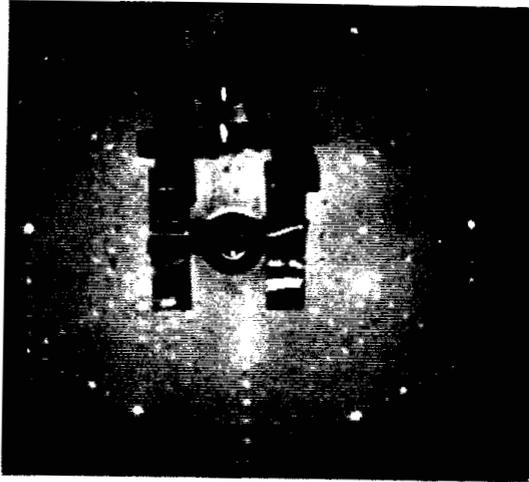
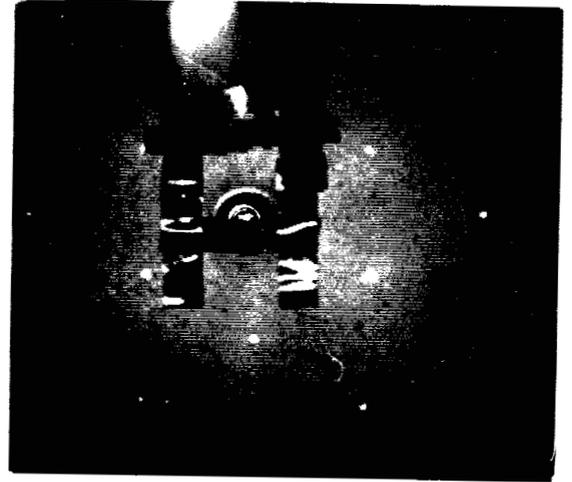
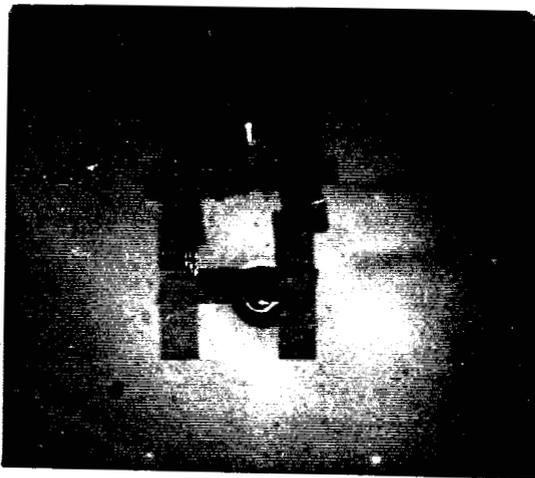
remarque que les pics à 8 eV et à 15 eV associés aux transitions mettant en jeu des états de surface disparaissent progressivement jusqu'à une épaisseur déposée de 4 Å. Le spectre à 4 Å est alors caractérisé par des transitions à  $\approx 5$  et 7 eV.

Par ailleurs, aux faibles recouvrements ( $< 4$  Å), on observe également le déplacement des pics liés aux plasmons de volume et de surface vers 19 et 13 eV respectivement. On peut noter la présence d'un épaulement vers les hautes énergies (vers 21 eV) sur le pic du plasmon de volume. Pour des épaisseurs supérieures à 4 Å, les deux pics à 5 et 7 eV deviennent plus intenses et leur forme devient identique à celle caractéristique de ces transitions dans le fer massif. Dans le même temps, les énergies des plasmons de volume et de surface augmentent pour atteindre leur valeur dans le fer massif. Cette analyse montre que la structure électronique pour un dépôt de faible épaisseur ( $\leq 4$  Å) est différente de celle du fer pur, qui ne se manifeste qu'à partir des recouvrements plus importants ( $d > 7$  Å).

L'analyse ELS indique qu'il y a formation de composés à l'interface pour des faibles épaisseurs de fer déposé ( $d \leq 4$  Å), suivie par la croissance de fer pur.

#### IV.3.3. Observation en DEL

L'évolution du diagramme de diffraction d'électrons lents est présentée par la figure IV.36. On observe la disparition de la reconstruction  $7 \times 7$  après dépôt de  $\approx 1$  Å (environ 1 monocouche), le diagramme étant alors de type  $1 \times 1$ . Ce diagramme  $1 \times 1$  devient ensuite de plus en plus flou quand l'épaisseur déposée augmente et disparaît presque totalement pour une épaisseur déposée de 7 Å. Cette disparition du diagramme de diffraction correspond à la perte progressive d'ordre atomique à grande distance. Pour caractériser cet ordre à courte distance, nous avons appliqué la spectroscopie SEELFS qui, sensible à la surface, prouve ici tout son intérêt.

**a****b****c****d**

*Fig.IV.36: Evolution du diagramme de diffraction d'électrons lents à  $E_p = 100$  eV en fonction de l'épaisseur de fer déposé (a: 0.5Å, b: 1Å, c: 2Å, d: 7Å).*

#### IV.3.4. Spectroscopie SEELFS

Etant donné le faible rapport signal sur bruit après le seuil  $L_{2,3}$  du fer pour des dépôts très faibles et compte tenu des résultats obtenus ci-dessus, nous avons choisi des épaisseurs de 2, 4 et 10 Å de fer déposé qui sont représentatives des régimes de croissance. Les spectres sont présentés sur la figure IV.37.

Après retrait de fond continu, avec le même principe d'analyse que précédemment (cf.§IV.1 et IV.2), nous avons obtenu les fonctions de distribution radiale (FDR) en effectuant la transformée de Fourier sans correction de phase (fig.IV.38).

Après dépôt de 2Å de fer, le pic principal de la FDR se trouve à 1.90Å et le pic secondaire se situe vers 2.50 Å. Le pic principal est bien différent de celui du fer massif. De plus, en faisant une transformée de Fourier inverse sur ce pic, la fonction d'amplitude est caractéristique du silicium. Ceci montre que les premiers voisins autour des atomes de fer sont des atomes de silicium. En utilisant les déphasages Fe-Si, nous avons trouvé une distance Fe-Si de  $2.40 \pm 0.05$  Å. Cette distance peut être associée soit à la phase  $FeSi_2$ , soit à la phase  $FeSi$ . Pour les distinguer, il faut analyser les deuxièmes voisins. A cette fin, nous avons effectué une transformée de Fourier inverse sur l'intervalle 1.3Å-3Å de la FDR. La fonction d'amplitude  $A(k)$  ainsi dérivée est présentée sur la figure IV.39a. Elle est assez similaire à celle que nous avons obtenue sur un film recuit à 400°C en particulier concernant la position du minimum à  $k = 6.49\text{Å}^{-1}$ . Cette analyse nous a donné une distance Fe-Fe de  $2.82 \pm 0.07$  Å. Ces deux distances correspondent plutôt à  $FeSi$  qu'à  $FeSi_2$ . Cependant, sur la FDR, on observe une différence entre les intensités relatives des pics à 1.90 et 2.50 Å et celles observées pour le recuit à 400°C. Ce désaccord peut résulter de deux phénomènes. Premièrement, la phase formée à température ambiante est probablement plus désordonnée que celle après recuit, ce qui expliquerait pourquoi le pic correspondant aux deuxièmes voisins sur la figure IV.38 est moins intense que sur la FDR après recuit à 400°C.

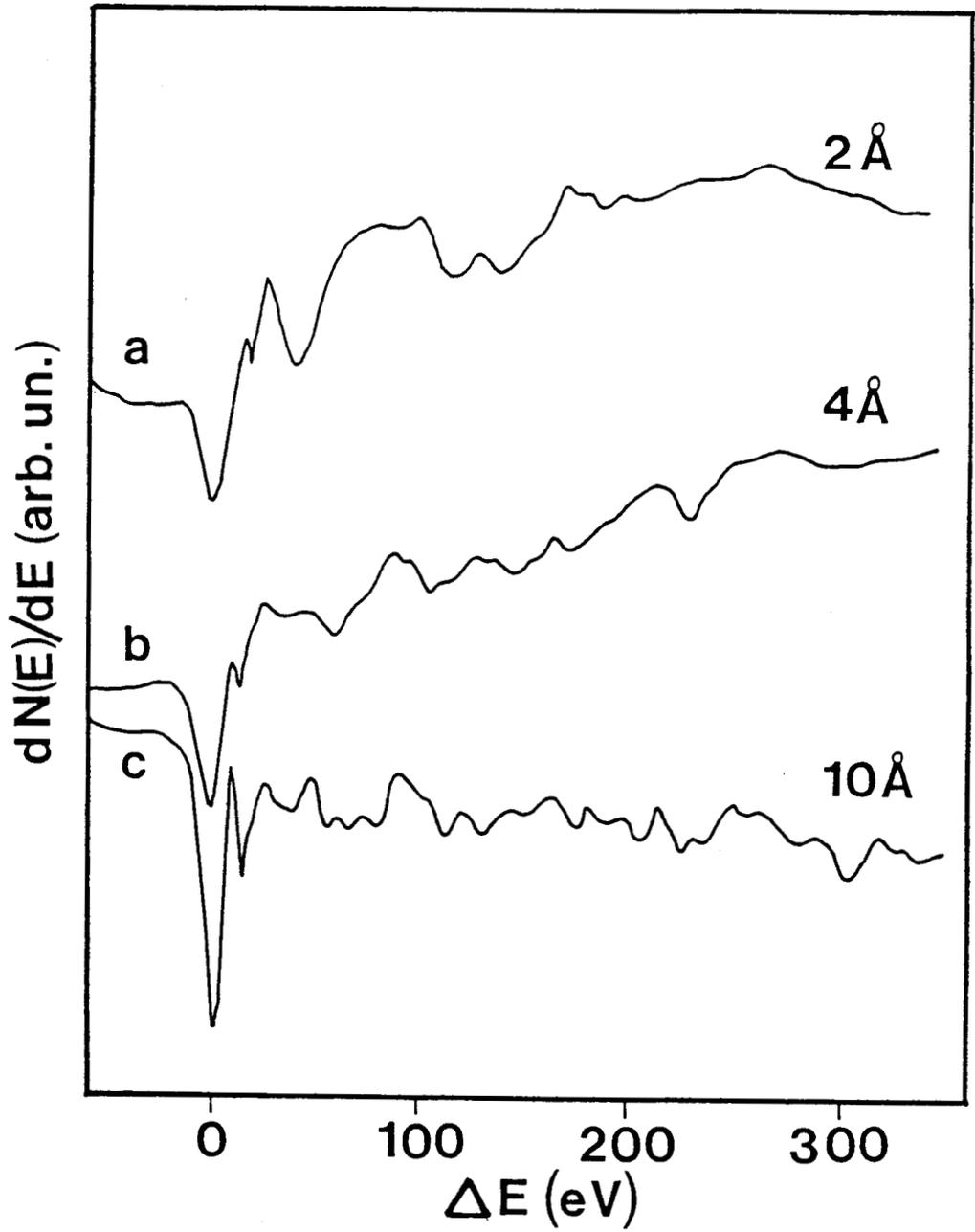


Fig.IV.37: Spectres SEELFS après le seuil  $L_{23}$  du fer en fonction du recouvrement.

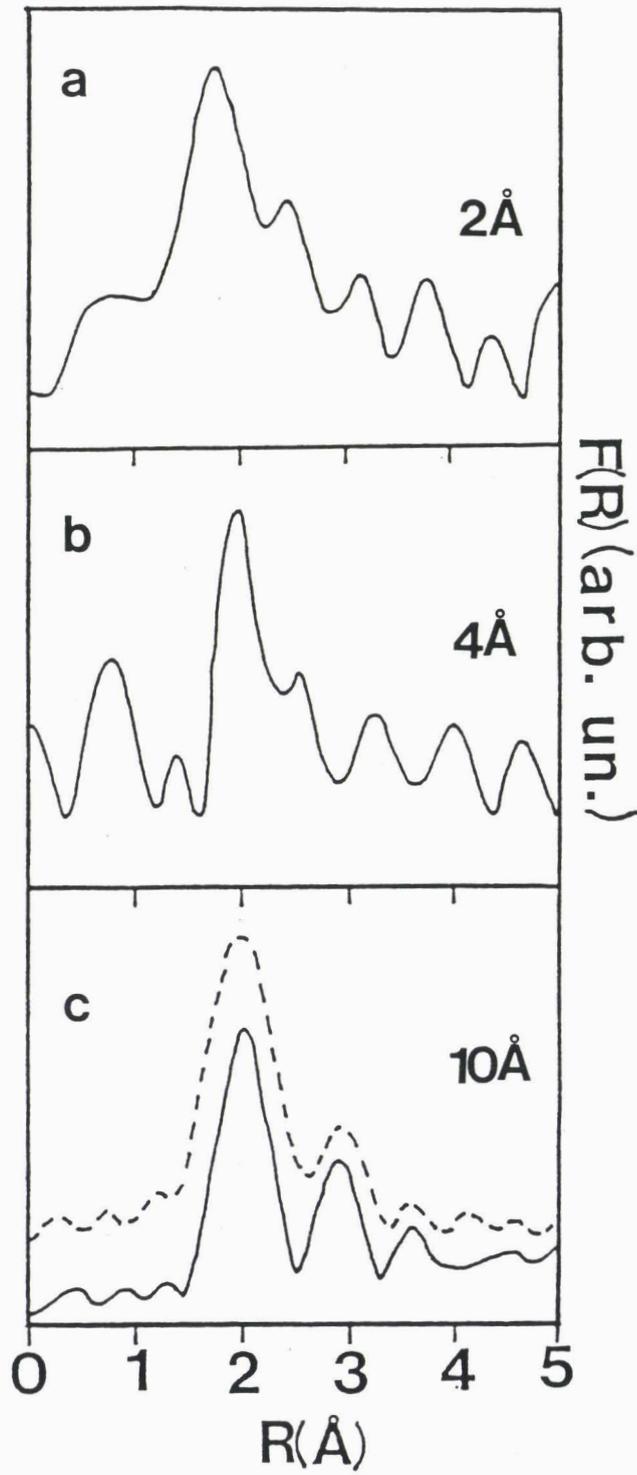


Fig.IV.38: Transformées de Fourier des oscillations de la fig.IV.37 après soustraction du fond continu et la simulation (---).

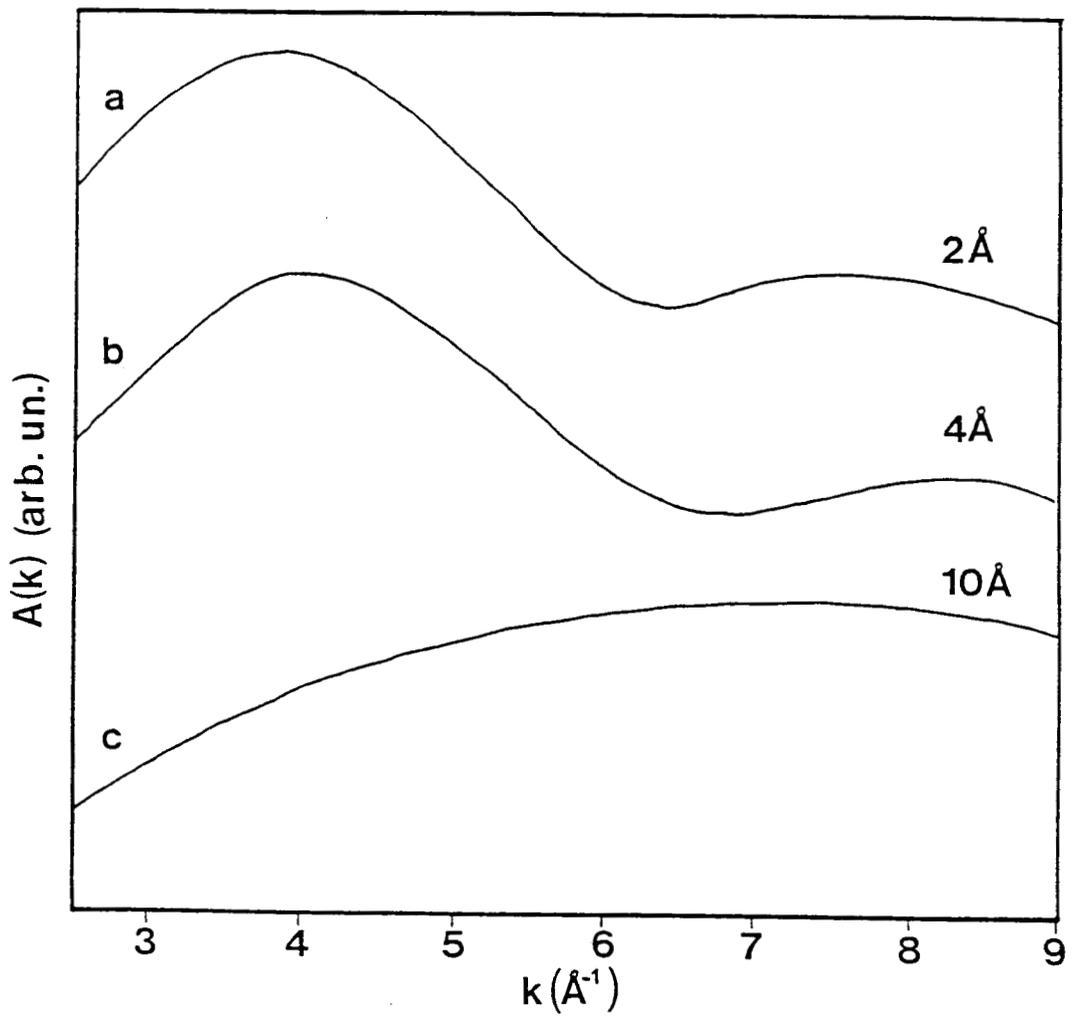


Fig.IV.39: Fonctions d'amplitude obtenues sur une intervalle de  $1.3\text{-}3\text{\AA}$ .

Deuxièmement, on ne peut pas complètement exclure la formation d'une couche très fine de  $\text{FeSi}_2$  à l'interface pour une épaisseur déposée inférieure à  $1\text{\AA}$ . En effet, certains auteurs [IV.27] ont expliqué leurs résultats de photoémission de bande de valence par la formation d'une couche de  $\text{FeSi}_2$ - $\beta$  de très faible épaisseur à l'interface.

Quant au dépôt à  $4\text{\AA}$ , la FDR et la fonction d'amplitude  $A(k)$  (fig.IV.38b et IV.39b) sont toutes deux similaires au cas précédent mais le pic correspondant aux deuxièmes voisins devient plus faible, indiquant une augmentation du désordre dans cette couche. Ceci montre que le composé formé à cette épaisseur a encore une caractéristique structural similaire à  $\text{FeSi}$ .

Pour un dépôt de  $10\text{\AA}$ , nous avons obtenu une FDR (fig.IV.38c) tout à fait différente des cas précédents et qui se caractérise par un pic large. D'autre part, la fonction d'amplitude  $A(k)$  (fig.IV.39c) ne correspond pas à une structure bien définie. Ceci reflète un mélange de composés. A partir de toutes les phases de siliciures, nous avons effectué des simulations correspondant au mélange de deux phases en proportion égale. Le meilleur accord que nous ayons obtenu est présenté sur la même figure V.38 (traits pointillés). Cette simulation est fondée sur un mélange de 50%  $\text{FeSi}$  et 50%  $\text{Fe}$ . Bien que la simulation de spectres SEELFS associés à des mélanges de phases soit très délicate, l'accord entre cette simulation et le spectre expérimental est assez surprenant. De plus, compte tenu de la profondeur d'échappement des électrons ( $\approx 10\text{\AA}$ ), ceci semble confirmer l'existence d'un composé de type  $\text{FeSi}$  à l'interface (épaisseur déposée  $\leq 4\text{\AA}$ ), suivie de la croissance tri-dimensionnelle de fer pur.

#### IV.3.5. Discussion et conclusion

Nous avons caractérisé la formation de l'interface  $\text{Fe/Si}$  à température ambiante avec des techniques qui sont toutes très sensibles à la surface ( $\lambda \approx 5-10\text{\AA}$ ). L'ensemble de nos résultats nous permet de donner une description de la formation de cette interface. Tout d'abord, cette interface est diffuse. Pour un dépôt  $\leq 4\text{\AA}$ , le composé formé est très

similaire à la phase FeSi, tant du point de vue cristallographique qu'électronique. Au-delà de cette épaisseur, le fer pur croît de façon tri-dimensionnelle.

Il est intéressant de comparer le système Fe/Si avec les systèmes Ni/Si et Co/Si. Ces deux derniers systèmes possèdent un caractère très similaire à température ambiante qui conduit à la formation d'une phase de disiliciure ( $\text{NiSi}_2$  et  $\text{CoSi}_2$ ) jusqu'à des recouvrements de l'ordre de 5 monocouches de métal déposé [IV.28, IV.29]. Cette couche interfaciale peut servir de couche tampon pour l'épitaxie d'un film de disiliciure. Dans le cas du système Fe/Si, le composé interfacial étant FeSi, il sera a priori difficile de l'utiliser comme couche tampon pour faire croître un film épais de  $\text{FeSi}_2$ - $\beta$  épitaxié.

#### IV.4. RECUITS DE FILMS ULTRA-MINCES

Le composé formé à l'interface après dépôt de quelques couches de fer à température ambiante (FeSi) ne pouvant être utilisé comme couche tampon pour faire croître un film épais de  $\text{FeSi}_2$ - $\beta$  épitaxié, nous avons alors essayé une autre voie pour fabriquer ce tampon en effectuant des recuits sur des couches ultra-minces ( $1\text{\AA} < d \leq 10\text{\AA}$ ) de fer déposé sur silicium. Les résultats préliminaires sont présentés ci-dessous.

##### IV.4.1. Recuits progressifs sur un film de 7Å de fer

Après avoir déposé une couche de 7 Å de fer sur Si (111) 7x7, nous avons mesuré les intensités Auger des transitions Fe MVV (45 eV), Si LVV (90 eV) et Fe LMM (aire totale) et avons utilisé les différentes techniques pour caractériser ce film après des recuits effectués par pas de 50°C pendant 5 minutes à partir 250°C.

Nous avons observé, d'après la diffraction d'électrons lents, l'apparition d'un diagramme 2x2 un peu flou à partir de 300°C. Ce diagramme devient de plus en plus net quand la température de recuit augmente ( $350 \leq T \leq 450^\circ\text{C}$ ) (fig.IV 40). Cependant, dans certains cas, avec les mêmes conditions de traitement, un diagramme de type  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  R30° superposé au diagramme 2x2 est également obtenu à partir de 350°C (fig.IV.41). Si la température de recuit est supérieure à 450°C-500°C, dans tous les cas, un diagramme de type 7x7 devient dominant, correspondant au silicium du substrat. Ceci indique que le film est cassé. Nous pouvons donc distinguer deux cas différents suivant ces observations en DEL.

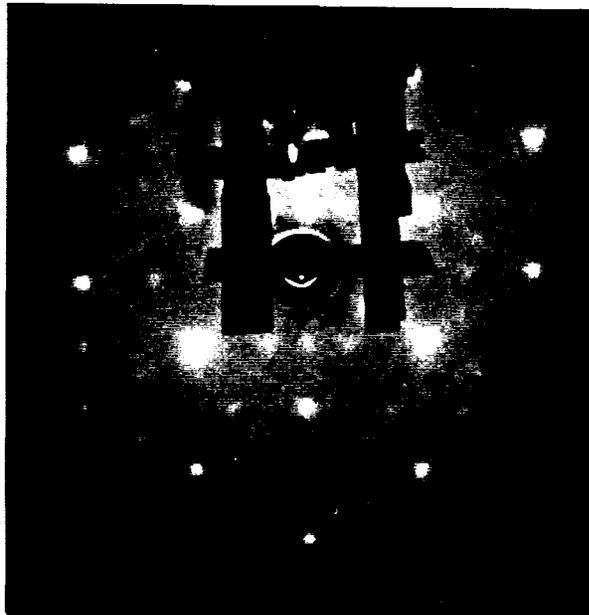
##### \*a. Cas 1 : 2x2 en DEL

###### a.1. *Spectroscopie Auger*

Les intensités Auger relatives Fe MVV, Si LVV et Fe LMM (aire totale)



*Fig.IV.40: Diagramme de diffraction d'électrons lents à  $E_p = 100$  eV obtenu sur un film de 7Å de fer déposé après recuits progressifs (250-450°C).*



*Fig.IV.41: Diagramme de diffraction électrons lents à  $E_p = 130$  eV obtenu sur un film de 7Å de fer déposé avec les mêmes conditions de traitement que la figure IV.40.*

sont présentées sur la figure IV.42. La composition du film est très proche de celle de  $\text{FeSi}_2$  pour des températures de recuit entre  $350^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$ .

En ce qui concerne les transitions Fe LMM (fig.IV.43), après le recuit à  $450^\circ\text{C}$ , les rapports d'intensité entre les différentes raies sont différents de ceux observés sur  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{FeSi}$  ou  $\text{FeSi}_2-\beta$  (cf.§IV.2). En effet, dans ce cas, ces rapports prennent les valeurs suivantes :

$$I(\text{Fe } L_3M_{45}M_{45}) / I(\text{Fe } L_3M_{23}M_{23}) \simeq 1.10$$

$$I(\text{Fe } L_3M_{23}M_{45}) / I(\text{Fe } L_3M_{23}M_{23}) \simeq 1.0$$

Nous avons également observé un déplacement de la raie  $\text{Fe } L_3M_{23}M_{23}$  d'environ  $-1.7$  eV.

L'analyse Auger quantitative ainsi que celle de la forme des raies Auger Fe LMM démontrent que la composition de la phase formée pour des températures de recuit entre  $350^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$  est  $\text{FeSi}_2$ . Cependant, bien que la valeur du déplacement chimique observé soit proche de celle mesurée sur  $\text{FeSi}_2-\beta$ , la forme des raies Fe LMM semble indiquer que l'environnement chimique local est différent de celui dans  $\text{FeSi}_2-\beta$ .

#### a.2. Spectroscopie ELS

Nous avons présenté respectivement sur les figures IV.44 et IV.45 les spectres de pertes d'énergie enregistrés pour différentes températures de recuit et pour différentes énergies primaires après le recuit à  $500^\circ\text{C}$ .

Sur la figure IV.44, on note que l'énergie du plasmon de volume est de  $19.5$  eV pour les températures de recuit entre  $350^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$ . Cette valeur ne correspond pas à celle de la phase  $\text{FeSi}_2-\beta$  ( $20.5$  eV) ni à celles des autres siliciures. On observe également un pic à  $11$  eV qui pourrait être associé au plasmon de surface du silicium et qui indiquerait la présence de silicium à la surface du film.

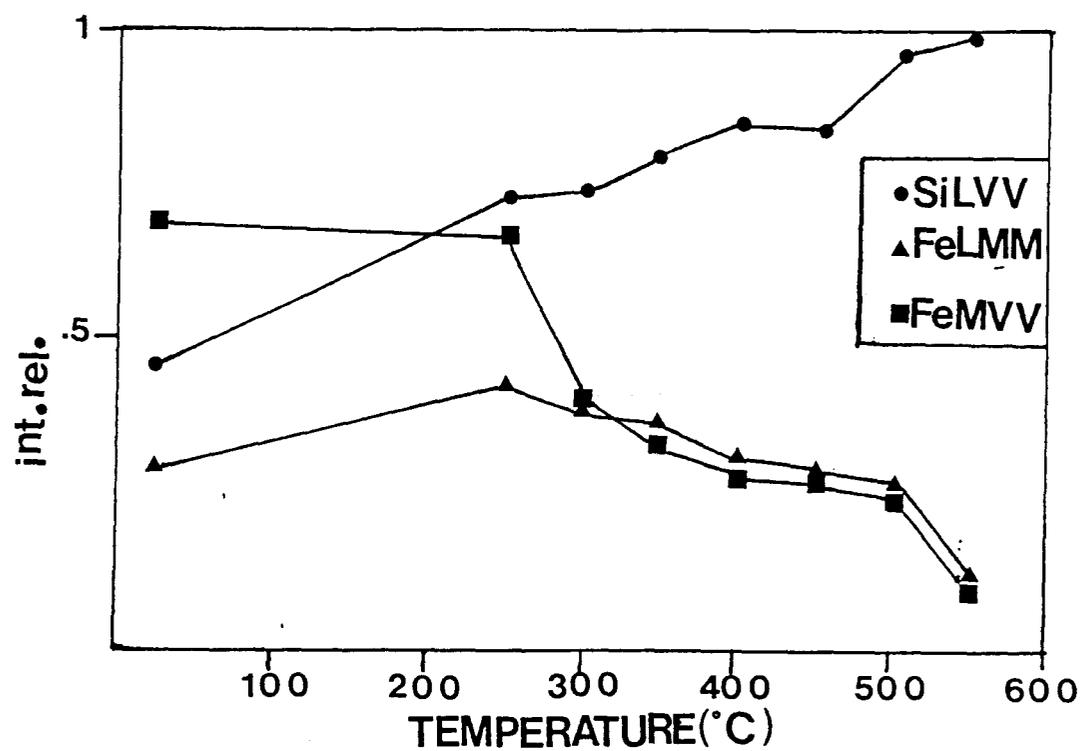


Fig.IV.42: Evolution des intensités Auger relatives Fe MVV, Si LVV et Fe LMM (aire totale) sur un film de 7Å de fer lors de recuit progressif dans le cas 1: 2x2 en DEL.

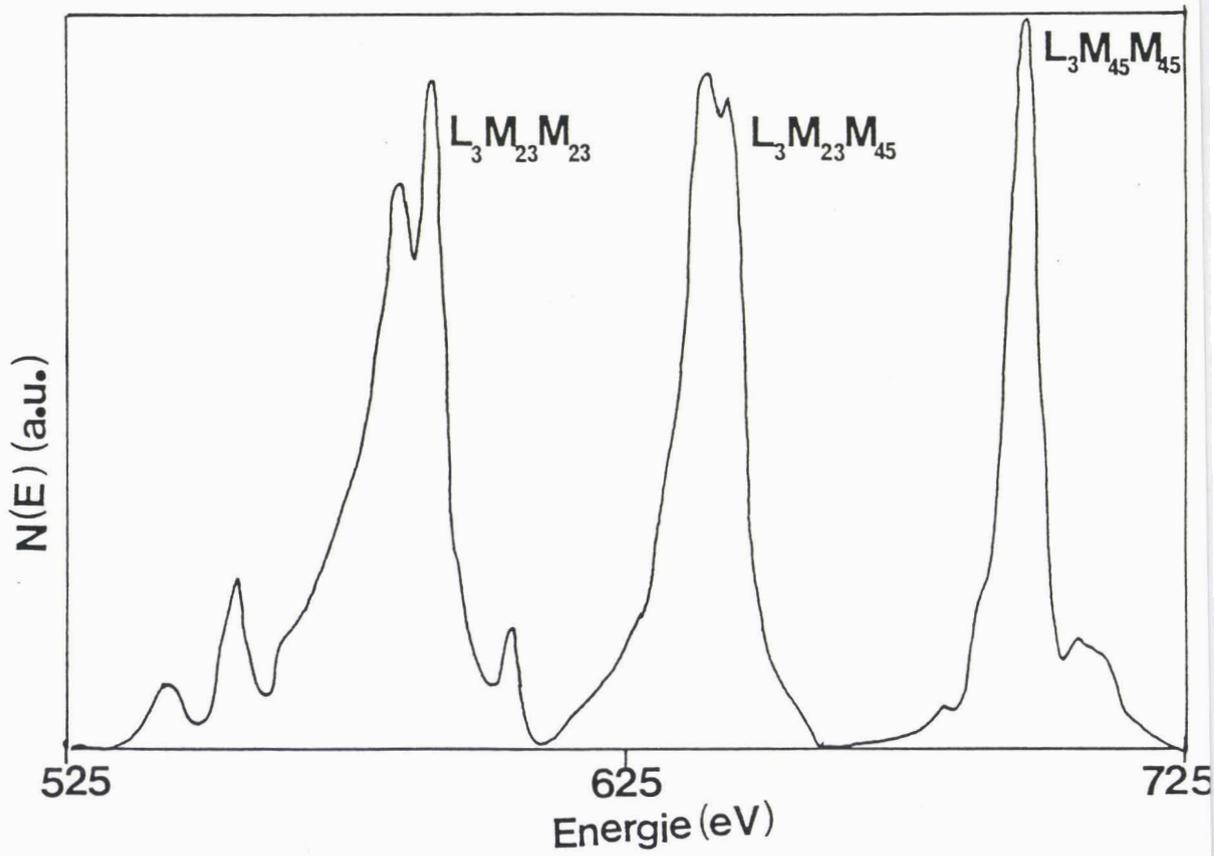


Fig.IV.43: Forme de la raie Auger Fe LMM après recuits progressifs (250-450°C) sur un film de 7Å de fer.

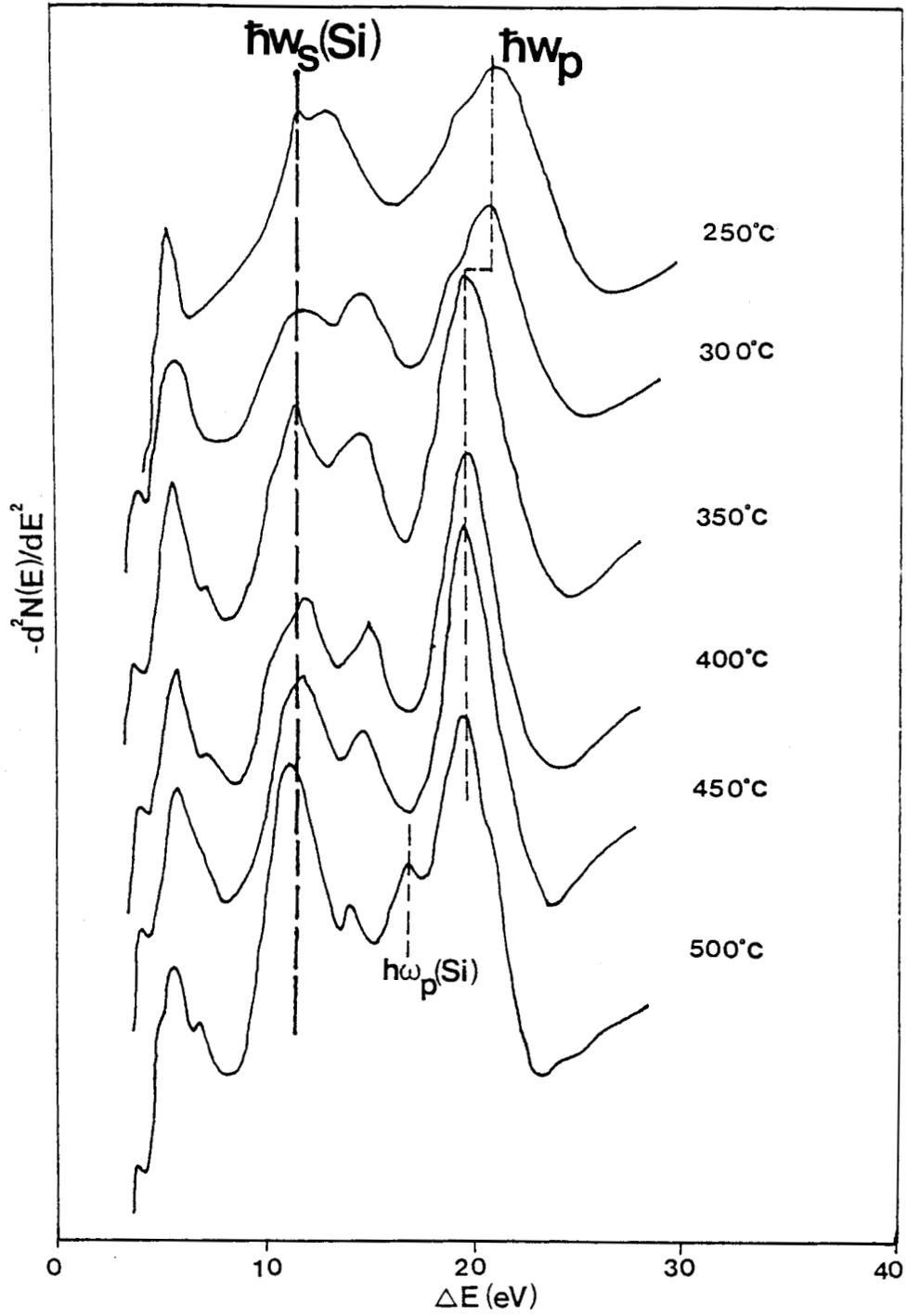


Fig.IV.44: Spectres E.L.S. à  $E_p = 400$  eV sur un film de 7Å de fer lors de recuit progressif dans le cas 1: 2x2 en DEL.

La figure IV.45 montre la similarité des spectres ELS enregistrés à des énergies primaires différentes correspondant à des profondeurs analysées également différentes. Ceci démontre que les propriétés électroniques du film sont homogènes en fonction de la profondeur. Les différences observées tant en DEL qu'en Auger et qu'en ELS par rapport aux autres siliciures ne sont donc pas simplement dues à des phénomènes de surface mais sont caractéristiques du volume du film.

L'ensemble de nos résultats ne peut s'expliquer que par la formation d'une nouvelle phase dont la composition est  $\text{FeSi}_2$ . L'existence de cette nouvelle phase a été également récemment observée par d'autres équipes [IV.30, IV.31]. A partir de résultats obtenus par les techniques RHEED et TEM, N. ONDA et al. [IV.30], ont associé la structure de cette phase appelée  $\gamma$  à la structure fluorine ( $\text{CaF}_2$ ) qui est par ailleurs la structure de  $\text{CoSi}_2$  et  $\text{NiSi}_2$ . Les spectres UPS sur cette phase montre qu'elle est métallique en bon accord avec les calculs de Christensen pour  $\text{FeSi}_2$  dans la structure fluorine [IV.21]. De plus, Cette phase présente un caractère métastable mis en évidence par le fait qu'elle se transforme en  $\text{FeSi}_2\text{-}\beta$  à une température dépendant de l'épaisseur.

Les résultats que nous présentons dans la suite indiquent de plus que cette phase peut coexister avec une autre phase intermédiaire et qu'en effet, elle est métastable suivant les épaisseurs de fer déposé et la température de recuit.

\*b. Cas 2 :  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} + 2 \times 2$  en DEL

b.1. *Diffraction d'électrons lents*

Dans les mêmes conditions expérimentales, après le recuit à  $350^\circ\text{C}$ , nous observons d'après le diagramme de diffraction (fig.IV.41) que la structure  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$  est dominante par rapport à la structure  $2 \times 2$ . La diffraction  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  peut être associée à l'épitaxie de la phase  $\text{FeSi}$  qui

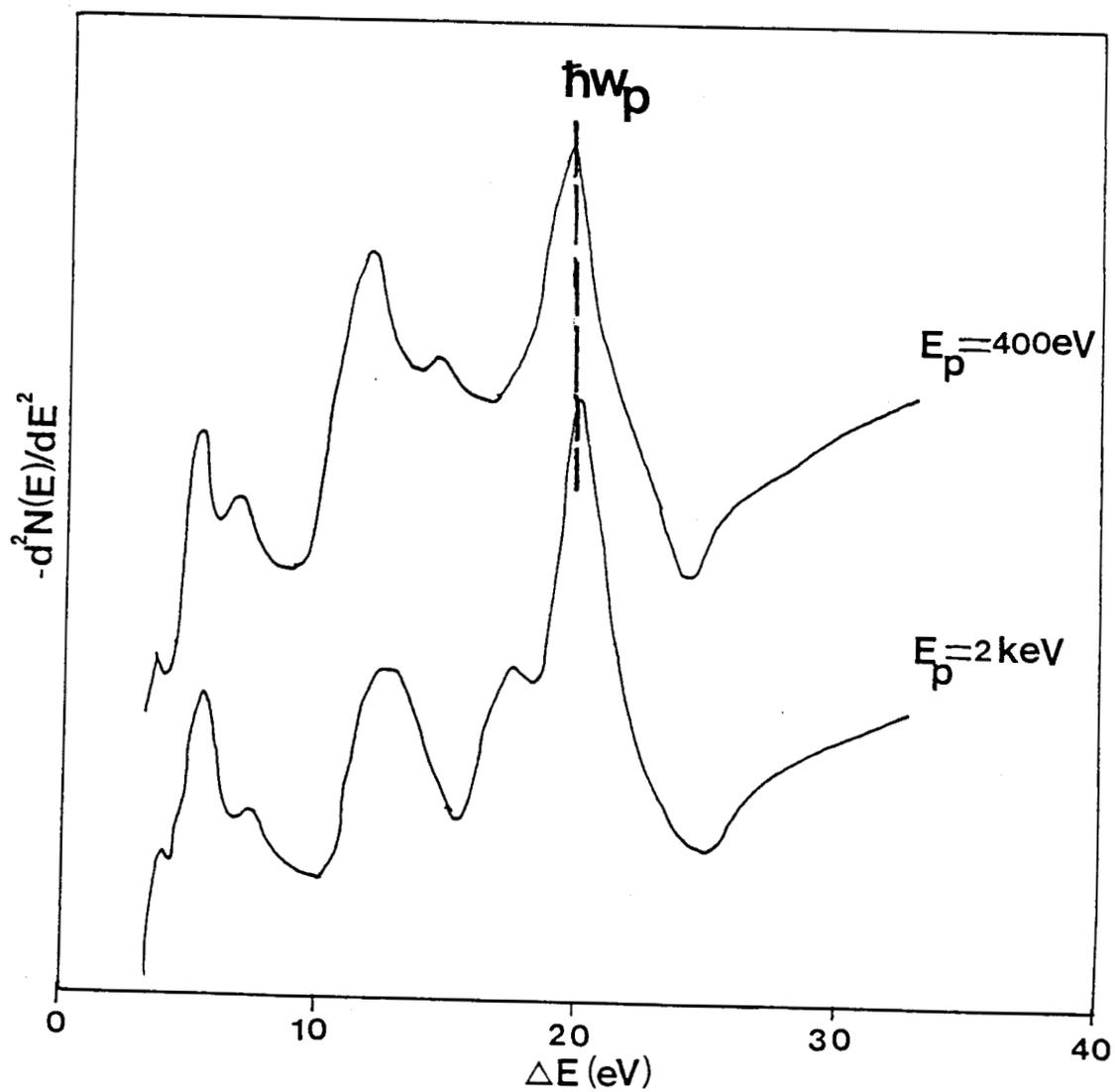


Fig. IV.45: Spectres E.L.S. à  $E_p = 400$  eV et à  $E_p = 2000$  eV obtenus sur un film de 7 Å de fer après recuit 500°C.

possède une structure cubique de paramètre 4.49 Å (voir ci-après).

### b.2. Spectroscopie Auger

Nous avons montré sur la figure IV.46 l'évolution des intensités Auger lors du recuit progressif dans le cas où les deux types de diagrammes sont superposés. En utilisant les raies Fe LMM et Si LVV, la composition de ce film après recuit à 350-450°C semble proche de celle de FeSi<sub>2</sub>. Cependant, l'intensité de la raie Fe MVV est inférieure à celle de la raie Fe LMM et donc à l'intensité prévue dans FeSi<sub>2</sub>. Ceci indique probablement un enrichissement important de la surface en silicium et donc une inhomogénéité de composition du film avec la profondeur.

En analysant la forme des raies Auger Fe LMM (fig. IV.47), les rapports d'intensité entre les différentes transitions sont intermédiaires entre ceux obtenus sur FeSi et ceux relevés dans le cas précédent (cf.§a.1) :

$$I(\text{Fe } L_3M_{45}M_{45})/I(\text{Fe } L_3M_{23}M_{23}) = 1.25$$

$$I(\text{Fe } L_3M_{23}M_{45})/I(\text{Fe } L_3M_{23}M_{23}) = 1.10$$

En ce qui concerne le déplacement de la raie Fe L<sub>3</sub>M<sub>23</sub>M<sub>23</sub>, il est d'environ -1.3 eV, soit une valeur plus faible que celle observée précédemment (cf.§a) et intermédiaire entre FeSi et FeSi<sub>2</sub>.

### b.3. Spectroscopie ELS

Le spectre ELS après le recuit à 430°C est présenté sur la figure IV.48. Nous trouvons que l'énergie du plasmon de volume est aussi de 19.5 eV, la même que le cas précédent. Nous observons également un pic à 11 eV correspondant au plasmon de surface, ceci pouvant être associé au silicium à la surface.

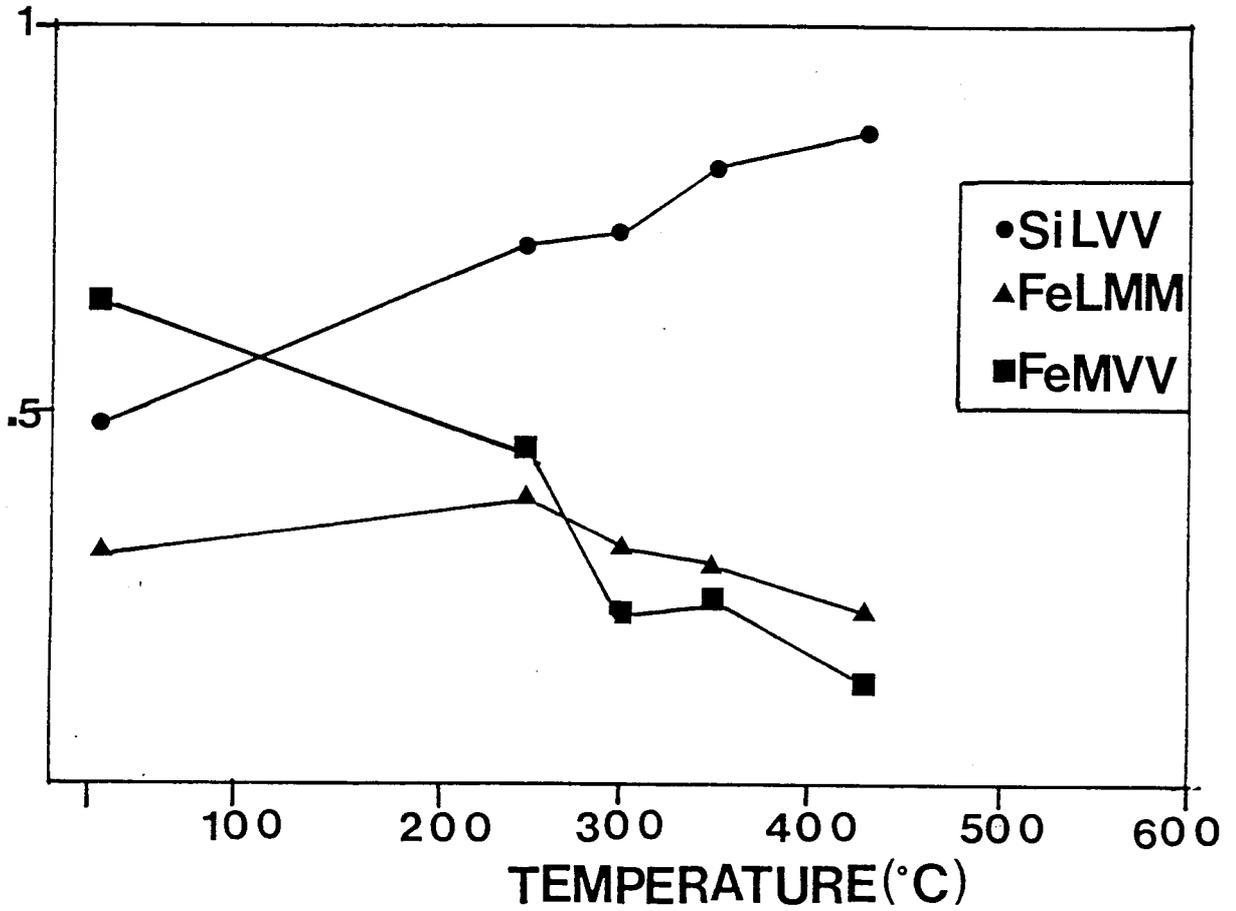


Fig.IV.46: Evolution des intensités Auger relatives Fe MVV, Si LVV et Fe LMM (raie totale) sur un film de 7Å de fer lors du recuit progressif dans le cas 2:  $2 \times 2 + \sqrt{3} \times \sqrt{3}$  en DEL.

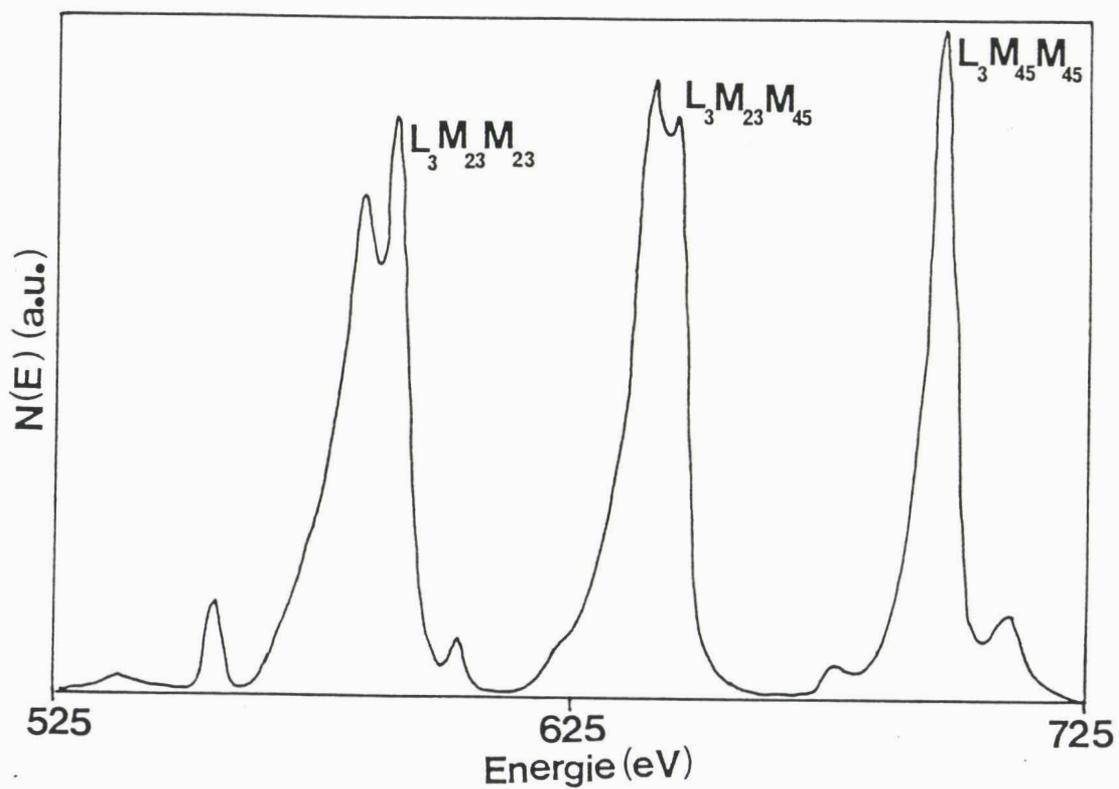


Fig.IV.47: Forme de la raie Auger Fe LMM après recuit progressif (250-450°C) sur un film de 7Å de fer dans le cas 2.

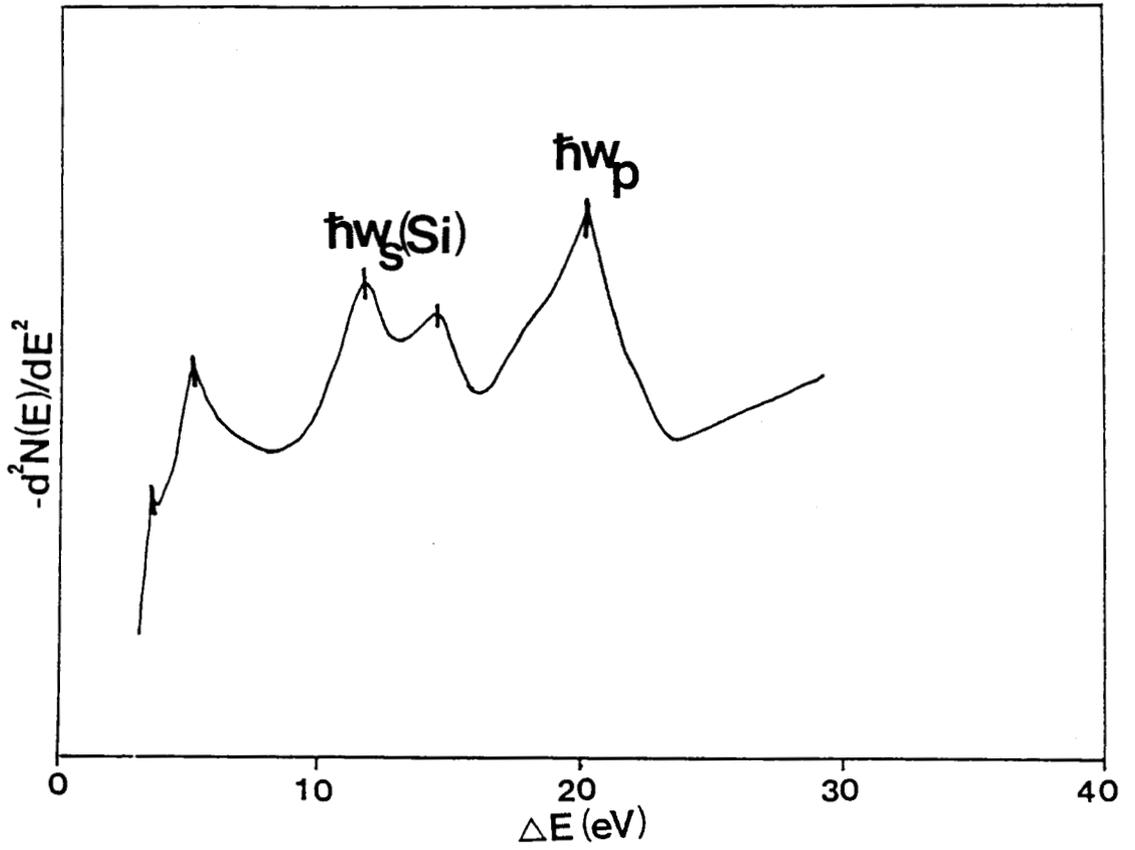


Fig.IV.48: Spectre E.L.S. à  $E_p = 400$  eV pour un film de  $7\text{\AA}$  de fer après recuits progressifs ( $250\text{--}430^\circ\text{C}$ ) dans le cas 2.

#### b.4. Discussion

Nous pouvons constater que les analyses ci-dessus sont apparemment en désaccord. L'analyse des diagrammes de diffraction d'électrons lents et de la forme des raies Auger Fe LMM indiquent la présence de la phase FeSi épitaxiée mais, par contre, les intensités Auger et la spectroscopie ELS montrent plutôt que le film est composé de la phase métastable FeSi<sub>2</sub>- $\gamma$ .

En ce qui concerne les intensités Auger, la différence entre les intensités relatives Fe LMM et Fe MVV ainsi que les spectres ELS semblent indiquer un enrichissement de la surface en silicium. Celui-ci a pour effet de diminuer les intensités Auger du fer et d'augmenter celle du silicium par rapport à la composition moyenne du film en volume. Cette dernière est donc probablement plus riche en fer que celle déduite des relevés d'intensités de la figure IV.46 et comprise entre FeSi et FeSi<sub>2</sub>. Ceci pourrait alors s'expliquer par l'existence d'un mélange des phases FeSi et FeSi<sub>2</sub>, comme le suggèrent les diagrammes de diffraction d'électrons lents.

La structure  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  du diagramme de diffraction peut s'expliquer par la présence de la phase FeSi épitaxiée sur silicium avec les orientations suivantes : FeSi (111)// Si (111), FeSi [110]// Si[112]. Le désaccord de maille associé dans les directions épitaxiales est alors d'environ -5%. Cependant, sur les spectres ELS, l'énergie du plasmon de volume n'est pas de 21 eV comme dans FeSi massif mais se situe autour de 19.5-20 eV. Une partie de ce désaccord peut être expliqué par la diminution de la densité du gaz d'électrons libres induite par la contrainte comme détaillé ci-après. Compte tenu du désaccord de maille entre FeSi et Si, la contrainte de la couche FeSi est tensile et s'accompagne d'une augmentation de l'aire de la maille dans le plan (111) d'environ 10%. Un calcul précis de la variation du paramètre de maille perpendiculaire à la surface n'est pas possible par manque d'informations sur les coefficients élastiques de FeSi. Cependant, on peut affirmer que ce paramètre diminue afin de compenser la contrainte dans le plan de surface. L'augmentation du volume

de la maille sera donc inférieure à 10%, une valeur typique de 5% correspondant à la moyenne entre les deux cas extrêmes possibles. Ceci correspond alors à une diminution de la densité du gaz d'électrons libres de 5% impliquant alors une diminution de l'énergie du plasmon de volume d'environ 2-3% dans le modèle du gaz d'électrons libres par rapport à FeSi massif. Pour une énergie de plasmon de 21 eV, ceci correspond à une diminution d'environ 0.5 eV qui ne permet pas d'expliquer complètement la différence expérimentale observée entre FeSi massif et contraint. Une explication complémentaire pourrait être fournie par la sensibilité des spectres de pertes obtenus en réflexion à l'anisotropie des couches. En effet, Y.OHNO [IV.32] a montré que, lorsque l'énergie primaire est grande devant l'énergie de perte (ce qui est toujours réalisé en pratique pour l'excitation de plasmons), les spectres de pertes en réflexion reflètent à 80% les processus correspondant à un transfert de moment parallèle à la surface. Dans notre cas, ceci pourrait signifier que l'énergie de plasmons est beaucoup plus sensible à la contrainte tensile dans le plan de surface qu'à la compression dans le plan perpendiculaire. Les arguments développés ci-dessus tendent à prouver que la phase FeSi épitaxiée dans le cas de films ultra-minces est contrainte.

Dans la deuxième partie traitant des recuits des films épais, nous avons montré que pour des températures de recuit voisines de 400°C, la phase FeSi se forme. Dans le cas de films très minces, nos résultats semblent indiquer une concurrence entre la formation de la phase FeSi et celle de la phase FeSi<sub>2</sub>-γ. La formation de ces deux phases lors du recuit de films ultra-minces de fer à des températures entre 300 et 400°C a également été observée par le groupe de J.Derrien [IV. 31]. Néanmoins, les résultats de ce groupe tendent à séparer deux domaines de température distincts correspondant à l'existence soit de FeSi<sub>2</sub>-γ, soit de FeSi contraint alors que nos résultats montrent plutôt la coexistence des deux phases dans un domaine de température étendu.

#### \*c. Conclusion

Nos résultats sur les films ultra-minces de fer ( $d = 7 \text{ \AA}$ ) après des recuits pour des températures 300-450°C ont mis en évidence la formation d'une phase  $\text{FeSi}_2$  comparable à la phase métastable  $\gamma$  observée par d'autres groupes. Par ailleurs, dans la même gamme de température, la phase  $\text{FeSi}$  contrainte peut coexister avec la phase  $\text{FeSi}_2-\gamma$ . Les résultats ci-dessus montrent que, dans des conditions expérimentales semblables, l'une ou l'autre phase peut prédominer. Ceci peut s'expliquer par les phénomènes gouvernant la formation de ces phases. En effet, la phase  $\text{FeSi}_2-\gamma$  étant métastable et la phase  $\text{FeSi}$  étant contrainte, leur formation sera fortement contrôlée d'une part par les phénomènes d'interface et d'autre part par les variations de la procédure expérimentale. Concernant les premiers, le rôle majeur est joué par l'état de la surface  $\text{Si}(111)$  initiale pour laquelle le contrôle par DEL et Auger n'est sans doute pas suffisant pour assurer une reproductibilité parfaite. Concernant la procédure expérimentale, les incertitudes liées au recuit (temps de montée en température, reproductibilité de la température) peuvent sans doute également influencer la formation de ces phases.

Dans aucun cas cependant, on n'obtient un film  $\text{FeSi}_2-\beta$  épitaxié sur silicium pouvant servir de couche tampon pour une croissance d'un film épais de  $\text{FeSi}_2-\beta$ . C'est pourquoi nous avons essayé une autre procédure par recuit direct que nous détaillons ci-dessous.

#### IV.4.2. Recuits directs

Nous avons effectué des recuits directs sur des films d'épaisseur inférieure ou égale à 10 Å afin de comparer avec les résultats ci-dessus.

##### \*a. Influence du temps de recuit à 450°C sur un film de 7Å de fer

Nous avons commencé par des recuits de 5 minutes, soit le même temps que pour les recuits progressifs. Dans ce cas, nous avons observé, d'après la diffraction d'électrons lents, un diagramme présentant principalement la reconstruction  $7 \times 7$  liée au substrat indiquant que le film est cassé. En

diminuant le temps de recuit (2 minutes), la diffraction  $2 \times 2$  a tendance à apparaître, avec toujours une intense structure  $7 \times 7$ . Il est donc nécessaire de continuer à diminuer le temps ou la température de recuit pour obtenir un film continu.

\*b. Recuit d'un film de 7 Å de fer à 350°C pendant 5 minutes

Pour avoir un film continu, nous avons effectué un recuit à 350°C pendant 5 minutes. Le diagramme de diffraction obtenu est présentée sur la figure IV.49. Nous observons principalement la structure  $2 \times 2$  associée à la phase  $\text{FeSi}_2-\gamma$ , à laquelle se superpose la diffraction  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  R  $30^\circ$  moins intense.

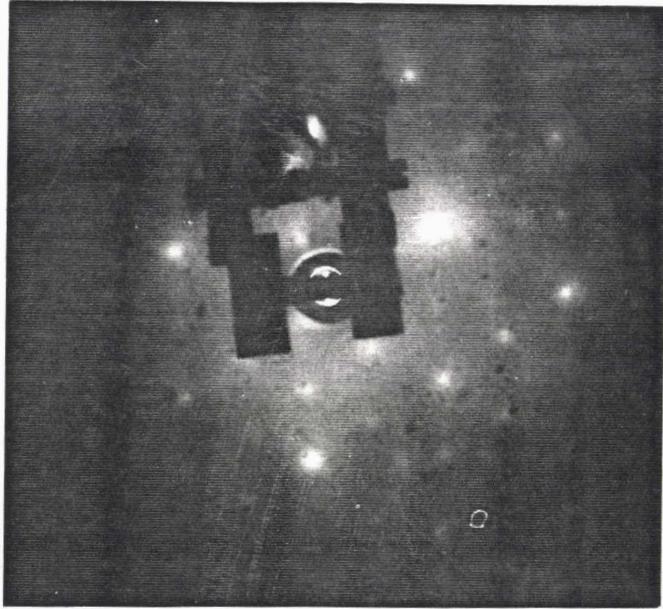
Les analyses en spectroscopies Auger et ELS confirment que la phase formée est  $\text{FeSi}_2-\gamma$ . Les mêmes résultats ont été obtenus pour des recuits à 450°C mais durant 15 secondes.

\*c. Influence de l'épaisseur de fer sur la phase formée

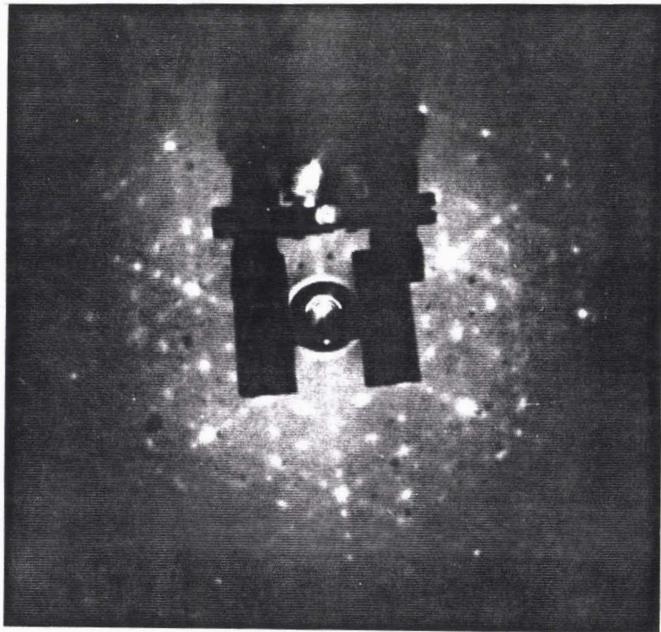
Afin d'obtenir la phase  $\text{FeSi}_2-\beta$ , nous avons fait varier l'épaisseur de fer déposé en faisant un recuit sur un film de 10 Å de fer à 450°C pendant 2 minutes. Le diagramme de diffraction obtenue par DEL est donnée par la figure IV.50. Ce diagramme, correspondant à la phase  $\text{FeSi}_2-\beta$ , nous indique que la phase  $\text{FeSi}_2-\gamma$  devient instable et se transforme en  $\text{FeSi}_2-\beta$  pour des épaisseurs de fer  $d \geq 10$  Å. Cette transformation de phase peut être induite par la contrainte imposée par l'épaisseur du film. Elle a aussi été observée par les études ci-dessous.

\*d. Croissance de films épitaxiés utilisant une couche "tampon"

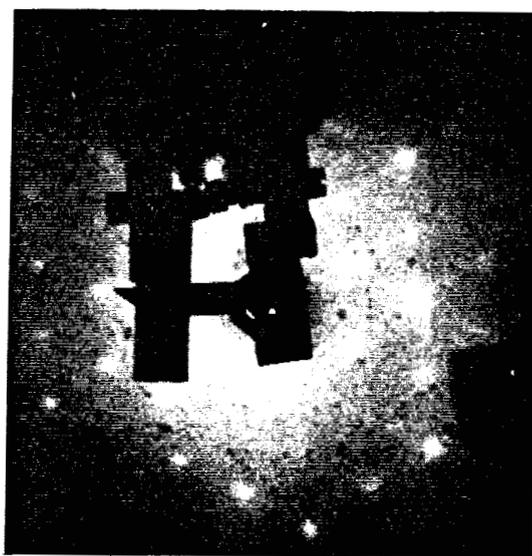
Nous avons tout d'abord obtenu une couche tampon en déposant un film de fer de 3 Å soumis à un recuit à 450°C pendant 15 secondes. Le film ainsi



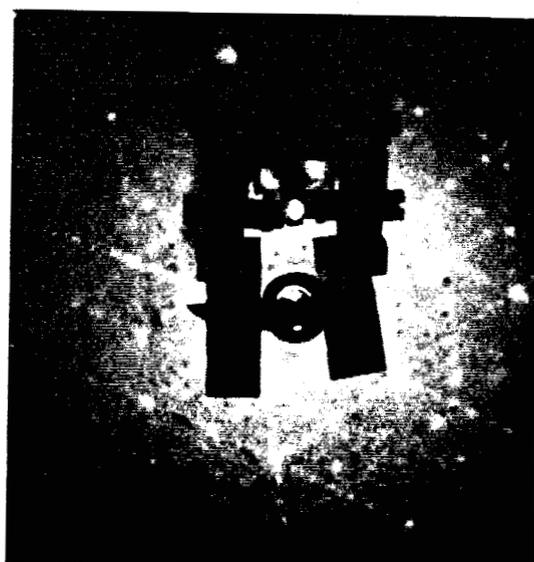
*Fig.IV.49: Diagramme de diffraction d'électrons lents à  $E_p = 100$  eV pour un film de  $7\text{\AA}$  de fer après recuit direct à  $350^\circ\text{C}$ .*



*Fig.IV.50: Diagramme de diffraction d'électrons lents à  $E_p = 100$  eV pour un film de  $10\text{\AA}$  de fer après recuit direct à  $450^\circ\text{C}$ .*



a.)



b.)

Fig.IV.51: Evolution des diagrammes de diffraction d'électrons lents à  $E_p = 100$  eV en fonction de la température de recuit pour un film épitaxié d'environ  $80\text{\AA}$  obtenu par la méthode "template" (a: recuit à  $450^\circ\text{C}$ , b: recuit à  $500^\circ\text{C}$ ).

obtenu nous a donné un diagramme 2x2, caractéristique de la phase  $\text{FeSi}_2-\gamma$  (fig.IV.51a). En répétant le même processus (dépôt de 3 Å de fer puis recuit à 450°C 15 secondes), nous avons pu faire croître un film  $\text{FeSi}_2-\gamma$  épitaxié. Néanmoins, le diagramme 2x2 devient de plus en plus flou. L'épaisseur obtenue à la fin du processus est de 80 Å environ. Sur ce film, nous avons effectué ensuite un recuit à 500°C. Le diagramme de diffraction obtenu est présenté par la figure IV.51b. Ce diagramme nous montre que le film est composé de la phase  $\text{FeSi}_2-\beta$  épitaxiée, correspondant à une transformation de la phase  $\text{FeSi}_2-\gamma$  à la phase  $\text{FeSi}_2-\beta$ . De plus, on observe également les taches de diffraction relatives au substrat indiquant que le film n'est plus continu. Ceci peut s'expliquer par la relaxation des contraintes lors de la transformation de phase.

En conclusion, les observations ci-dessus nous montrent que nous pouvons faire croître un film de siliciure épitaxié en utilisant une couche tampon mais le siliciure obtenu est  $\text{FeSi}_2-\gamma$ . Si ce film est soumis à plus haute température, il se transforme en  $\text{FeSi}_2-\beta$ , accompagné de la relaxation des contraintes. Contrairement à ce qui a été observé pour d'autres siliciures ( $\text{CoSi}_2$ ), l'utilisation d'une couche tampon ne semble pas permettre d'obtenir des films continus de  $\text{FeSi}_2-\beta$ .

#### \*e. Spectroscopie SEELFS

Enfin, nous avons effectué des analyses SEELFS pour obtenir des informations structurales locales sur la phase  $\text{FeSi}_2-\gamma$  et pour vérifier la présence de la phase FeSi.

Le spectre SEELFS obtenu sur un film qui donne un diagramme de diffraction de type 2x2 est présenté sur la figure IV.52. Avec les mêmes principes d'analyse que précédemment (cf. Ch.III), nous avons obtenu la fonction de distribution radiale (FDR) (fig.IV.53), qui est caractéristique de la structure  $\text{CaF}_2$ . Plus Précisément, on observe deux pics principaux (à 1.80Å et à 3.83Å) qui sont associés respectivement aux atomes de silicium premiers voisins et aux atomes de fer seconds voisins. Après la correction

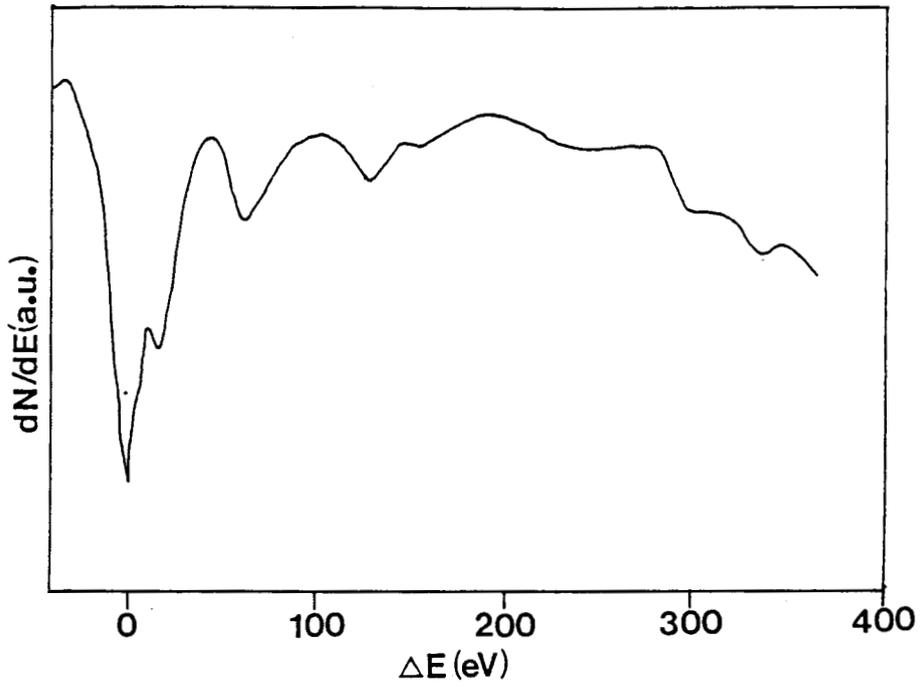


Fig.IV.52: Spectre SEELFS après le seuil  $L_{23}$  du fer pour un film de  $7\text{\AA}$  de fer après recuit à  $450^\circ\text{C}$  donnant un diagramme  $2\times 2$  en DEL.

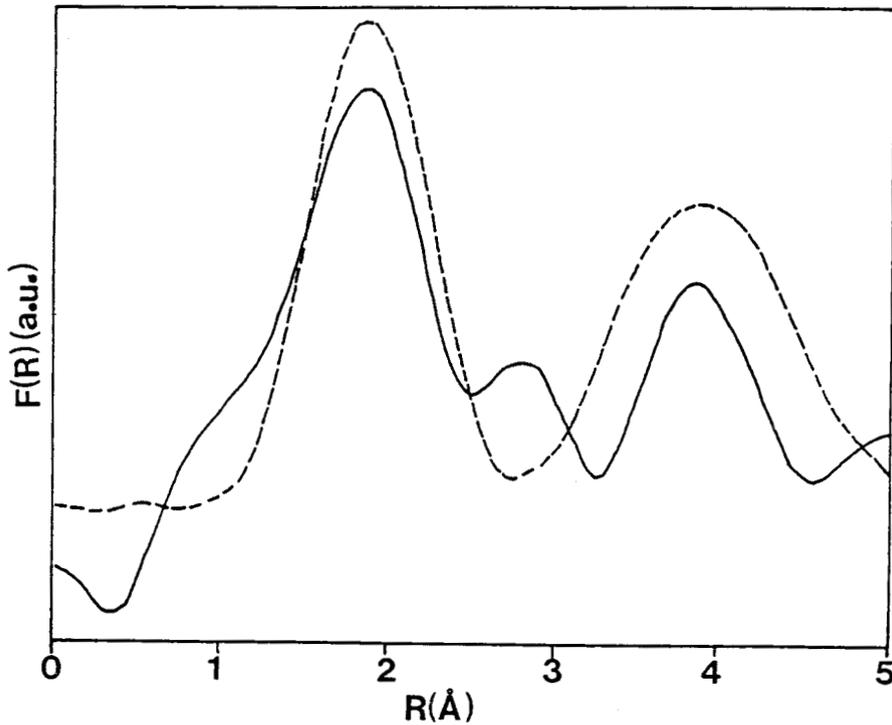


Fig.IV.53: Transformée de Fourier des oscillations de la figure IV.52 après soustraction du fond continu et la simulation (---).

de phase sur le premier pic, nous obtenons  $2.30 \pm 0.05 \text{ \AA}$  pour la distance Fe-Si.

Sur la même figure nous présentons également la FDR obtenue par simulation en supposant que la phase ait une structure de type  $\text{CaF}_2$  avec un paramètre de  $5.389 \text{ \AA}$  [IV.32]. La bonne correspondance observée semble confirmer que la structure de la phase  $\text{FeSi}_2-\gamma$  est de type  $\text{CaF}_2$ . Pour expliquer le diagramme de diffraction d'électrons lents à partir de cette structure, on est amené à supposer une reconstruction de surface  $2 \times 2$ . On peut noter la similitude avec le siliciure de cobalt, de structure  $\text{CaF}_2$ , qui présente, dans certaines conditions, également une reconstruction  $2 \times 2$  [IV.12]. Par ailleurs, le calcul de l'énergie du plasmon de volume dans le modèle du gaz d'électrons libres pour cette structure prédit une valeur inférieure d'environ 1 eV à celle de la structure  $\beta$ . Ceci est en bon accord avec nos observations expérimentales et renforce l'hypothèse de la structure  $\text{CaF}_2$  pour la phase  $\text{FeSi}_2-\gamma$ .

Nous avons également enregistré un spectre SEELFS sur le film qui a donné un diagramme de type  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \text{ R}30^\circ$  (fig. IV.54). La FDR et la fonction d'amplitude  $A(k)$  obtenues sont présentées respectivement sur les figures IV.55 et IV.56. Sur la FDR, nous observons deux pics qui se trouvent respectivement à  $1.85 \text{ \AA}$  et  $2.50 \text{ \AA}$ . La fonction d'amplitude  $A(k)$  nous donne un minimum à  $k=7.2 \text{ \AA}$ . En comparant avec les résultats obtenus sur un film épais recuit à  $400^\circ \text{C}$  [cf. IV.2.], nous pouvons attribuer les deux pics à  $1.85 \text{ \AA}$  et à  $2.50 \text{ \AA}$  dans la figure IV.55 aux atomes de silicium premiers voisins et de fer deuxièmes voisins, correspondant à la structure caractéristique de la phase FeSi. La présence de cette phase est ainsi confirmée.

#### IV.4.3. Conclusion

Nos résultats préliminaires sur les films de fer ultra-minces lors de recuits nous montrent la complexité de la réaction entre fer et silicium qui est différente de celle observée sur films épais. D'une façon générale, suivant l'épaisseur de fer déposé, nous pouvons obtenir des phases

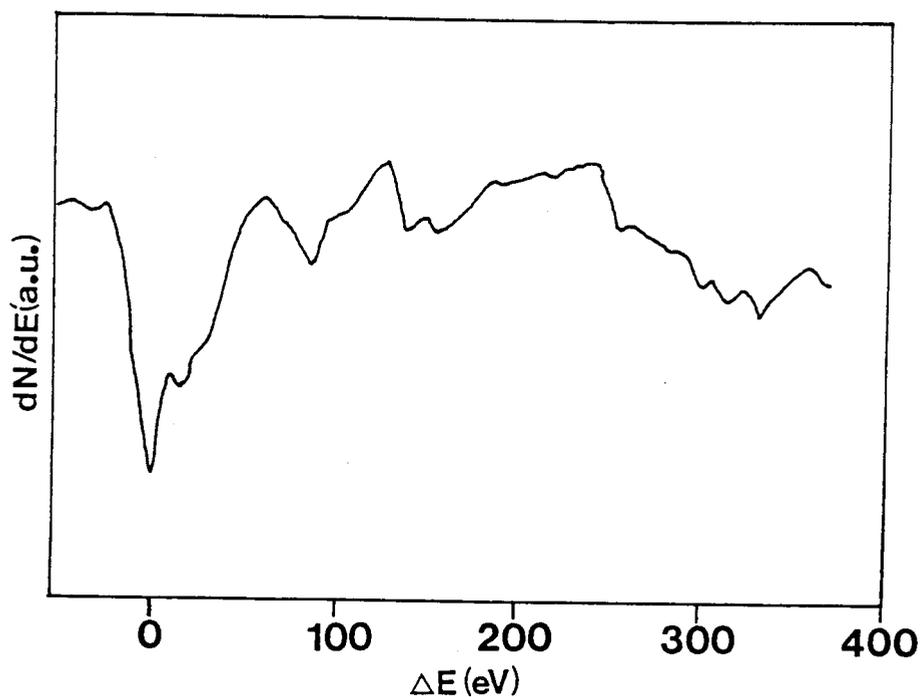


Fig.IV.54: Spectre SEELFS après le seuil  $L_{23}$  du fer pour un film de  $7\text{\AA}$  de fer après recuit à  $450^\circ\text{C}$  donnant un diagramme  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^\circ + 2 \times 2$  en DEL.

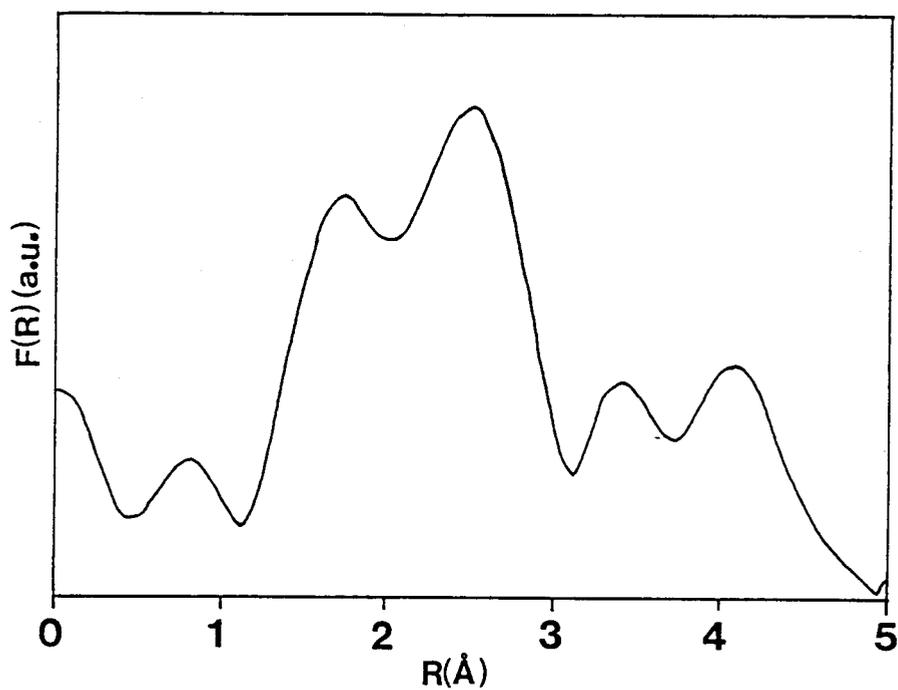


Fig.IV.55: Transformée de Fourier des oscillations de la figure IV.54 après soustraction du fond continu.

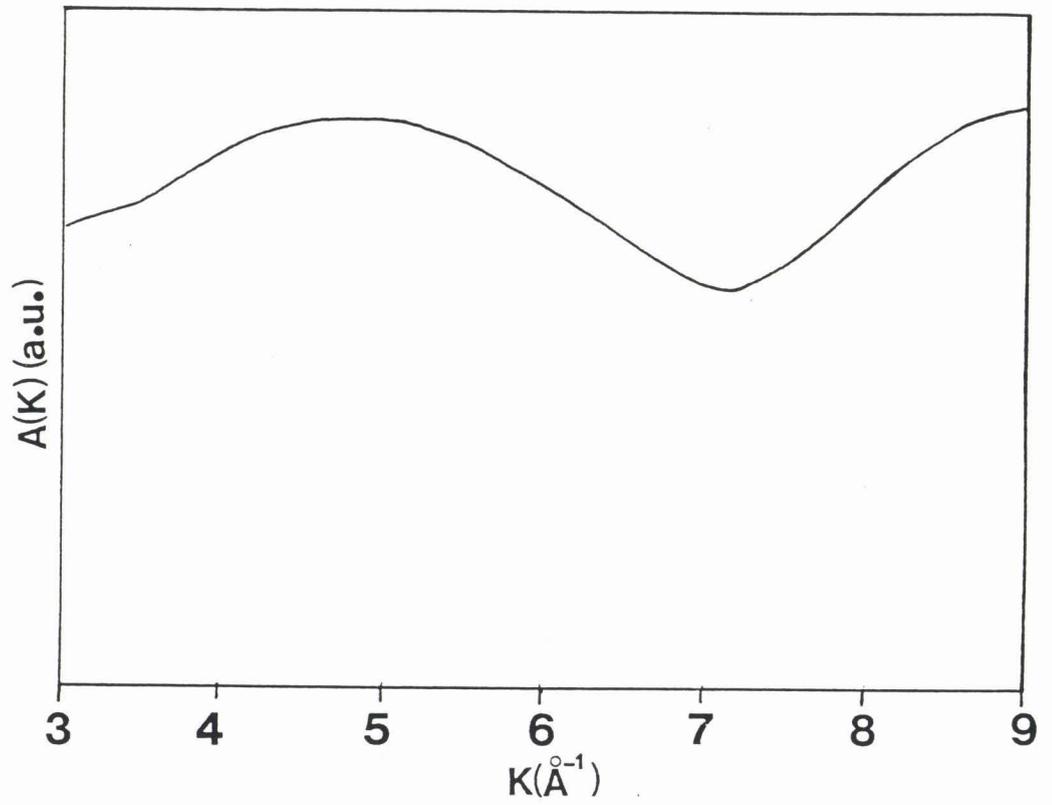


Fig.IV.56: Fonction d'amplitude du fer obtenue sur une intervalle de  $1.3\text{-}3\text{\AA}$ .

différentes. Plus précisément, pour des épaisseurs  $d \geq 10 \text{ \AA}$ , la phase formée à  $450^\circ\text{C}$  est  $\text{FeSi}_2\text{-}\beta$ . Dans le cas où  $d < 10 \text{ \AA}$ , le film est composé soit d'une phase nouvelle  $\text{FeSi}_2\text{-}\gamma$ , soit d'un mélange de cette phase et de la phase  $\text{FeSi}$  contrainte pour des températures entre  $350\text{-}450^\circ\text{C}$ . D'après l'ensemble de nos résultats, la structure de la phase  $\gamma$  peut être associée à la structure  $\text{CaF}_2$  qui est celle de  $\text{CoSi}_2$  et  $\text{NiSi}_2$ . De plus, cette phase présente un caractère métastable suivant les épaisseurs de fer déposé et la température de recuit. Enfin, nous avons fait croître un film de siliciure épitaxié en utilisant une couche tampon mais le siliciure obtenu est  $\text{FeSi}_2\text{-}\gamma$ . Il est donc difficile d'utiliser une couche tampon obtenue par recuit de couches ultra-minces de fer déposé sur silicium pour faire croître un film épais de  $\text{FeSi}_2\text{-}\beta$  épitaxié, contrairement à ce qui a été observé pour d'autres siliciures ( $\text{CoSi}_2$  et  $\text{NiSi}_2$ ). Pour améliorer la qualité d'épitaxie des films épais de  $\text{FeSi}_2\text{-}\beta$ , il semble donc nécessaire d'envisager d'autres méthodes d'élaboration telle la coévaporation de fer et de silicium.

## BIBLIOGRAPHIE

- IV.1. A. ISHIZAKA, Y. SHIRAKI  
J. Electrochem. Soc. 133, 666 (1986).
- IV.2. T.F. HEINZ, M.M.T. LOY, W.A. THOMPSON  
Phys. Rev. Lett. 54, 63 (1985).
- IV.3. K. TAKAYANAGI, T. TANISHIRO, M. TAKAHASHI, S. TAKAHASHI  
J. Vac. Sci. Technol. A3, 1502 (1985).
- IV.4. J.E. ROWE, H. IBACH  
Phys. Rev. Lett. 31, 102 (1973).
- IV.5. J.E. ROWE, H. IBACH, H. FROITZHEIM  
Surf. Sci. 48, 44 (1975).
- IV.6. Y.C. LEE, H. MIN, P.A. MONTANO  
Surf. sci. 166, 391 (1986).
- IV.7. B. EGERT, G. PANZNER  
J. Phys. F. 11, 1233 (1981).
- IV.8. R.D. LEAPMAN, L.A. GRUNES, P.L. FEJES  
Phys. Rev. B26, 614 (1982).
- IV.9. N. MOTTA, M.DE. CRESCENZI, A. BALZAROTTI  
Phys. Rev. B27 4712 (1983).
- IV.10. B. TEO, P.A. LEE  
J. Am. Chem. Soc. 101, 2815 (1979).
- IV.11. D. DENLEY, R.S. WILLIAMS, P. PERFETTI, D.A. SHIRLEY, J. STOHR  
Phys. Rev. B19, 1762 (1979).
- IV.12. F. HELLMAN, R.T. TUNG

- Phys. Rev. B37, 10786 (1988).
- IV.13. K. ISHIBASHI, S. FURUKAWA  
Jpn. J. Appl. Phys. 24, 912 (1985).
- IV.14. X. WALLART  
Thèse de doctorat-ISEN-Lille, 1987.
- IV.15. B. EGERT, G. PANZNER  
Phys. Rev. B29, 2091 (1984).
- IV.16. Q.G. ZHU, H. IWASAKI, E.D. WILLIAMS, R. PARK  
J. Appl. Phys. 60, 2629 (1986).
- IV.17. R.F. EGERTON  
*Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*  
(Plenum, New York, 1986).
- IV.18. M. CHOI, J.I. BUDNICK, D.M. PEASE, G.H. HAYES, J. WONG  
Phys. Rev. B41, 9654 (1990).
- IV.19. N. CHERIEF, C. D'ANTERROCHES, R.C. CINTI, TA. NGUYEN TAN, J. DERRIEN  
Appl. Phys. Lett. 55, 1671 (1989).
- IV.20. C.A. DIMITRIADIS, J.H. WERNER, S. LOGOTHETIDIS, M. STUTZMANN, J. WEBER, R. NESPER  
J. Appl. Phys. 68, 1726 (1990).
- IV.21. N.E. CHRISTENSEN  
Phys. Rev. B42, 7148 (1990).
- IV.22. S. PETERSSON, J.A. REIMER, M.H. BRODSKY, D.R. CAMPBELL, F. D'HEURLE, B. KARLSSON, P.A. TOVE  
J. Appl. Phys. 53, 3342 (1982).
- IV.23. R.M. WALSER, R.W. BENE  
Appl. Phys. Lett. 28, 624 (1976).

- IV.24. H.C. CHENG, T.R. YEW, L.J. CHEN  
J. Appl. Phys. 57, 5246 (1985).
- IV.25. C.A. DIMITRIADIS, J.H. WERNER  
J. Appl. Phys. 68, 93 (1990).
- IV.26. B.D. HUNT, N. LEWIS, E.L. HALL, C.D. ROBERTSON  
J. Vac. Sci. technol. B5, 749 (1987).
- IV.27. M.DE CRESCENZI, G. GAGGIOTTI, N. MOTTA, F. PATELLA, A. BALZAROTTI, J. DERRIEN  
Phys. Rev. B42, 5871 (1990).
- IV.28. F. COMIN, J.E. ROWE, P.H. CITRIN  
Phys. Rev. Lett. 51, 2402 (1983).
- IV.29. E. CHAINET, M.DE CRECENZI, J. DERRIEN, T.T.A. NGUYEN, R.C. CINTI  
Surf. Sci. 168, 309 (1986).
- IV.30. N. ONDA, J. HENZ, E. MULLER, K.A. MADER, H. VON KANEL  
Proceedings of the I.C.F.S.I.-3<sup>rd</sup> conference Roma- May-1991.
- IV.31. J.DERRIEN, J. CHEVRIER, V. LE THANH, J.P. DUSSAULCY, S. CALISTI  
G.C.I.S.-Journées de Toulouse du 6-7 juin 1991.
- IV.32. Y. OHNO  
Phys. Rev. B39, 8209 (1989).

## CONCLUSION GENERALE

Nous avons entrepris une étude systématique des réactions dans le système Fe-Si, de la formation et de la croissance des films de siliciures de fer suivant différentes conditions de préparation à un moment où très peu d'informations étaient encore disponibles à ce sujet. Nous nous sommes intéressés aux propriétés physiques microscopiques des interfaces fer-silicium et siliciures-silicium. Nous avons porté notre attention plus particulièrement sur la morphologie, la cristallographie, la composition chimique, les propriétés électroniques des couches formées ainsi que sur les aspects de croissance cristalline intervenant lors de la réalisation des films épitaxiés semiconducteurs.

Cette étude a été séparée en deux parties. La première est relative à la réactivité d'un film de fer assez épais ( $\approx 70\text{\AA}$ ) et à la détermination des phases formées en fonction de la température. Pour cela nous avons utilisé la technique S.P.E. (Solid Phase Epitaxy), qui consiste à déposer le fer sur le substrat silicium à température ambiante puis à recuire l'interface obtenue. La seconde partie s'attache plus particulièrement aux conditions de croissance de  $\text{FeSi}_2\text{-}\beta$  sur silicium. Celles-ci sont en partie liées à la formation de l'interface et aux réactions à température ambiante qui sont donc également détaillées. Ceci nous a mené enfin à discuter la formation et l'épitaxie des différentes phases en fonction de l'épaisseur et des conditions de recuit.

La compréhension des phénomènes se déroulant aux surfaces et interfaces des solides passe par une très bonne corrélation entre leurs propriétés physico-chimiques et cristallographiques et leurs propriétés électroniques. Pour cela nous avons utilisé les moyens expérimentaux du laboratoire (principalement les techniques d'analyse de surface in-situ : AES, EELS, DEL, SEELFS) complétés par ceux mis en oeuvre ex-situ (SEM, mesures électriques). Plus particulièrement, ce mémoire présente une grande

partie consacrée à la mise en oeuvre de la technique SEELFS et aux méthodes d'analyse des spectres pour les systèmes complexes.

Concernant la technique SEELFS, nous avons débuté par l'analyse des spectres obtenus sur les films de fer massif à partir des niveaux d'ionisation 2p. Nos résultats indiquent que dans le cas du seuil  $L_{2,3}$  du fer, les transitions dipolaires sont dominantes et que l'approximation dipolaire est applicable. De plus, ces résultats indiquent que les méthodes d'analyse comme celle de LEE-BENI et celle de battement utilisées principalement en EXAFS peuvent être appliquées aux structures fines obtenues en SEELFS au delà du seuil  $L_{2,3}$  de fer pour déterminer précisément les distances atomiques. Ceci nous a permis d'utiliser les mêmes principes d'analyse des données SEELFS dans l'étude du système fer-silicium.

Sur les films épais, l'ensemble des résultats obtenus avec les différentes techniques de surface a mis en évidence la réactivité entre un film de fer déposé et le silicium du substrat lors de recuits progressifs. Nous avons identifié les phases formées en fonction de la température. Plus précisément, pour les températures de recuit inférieures à  $300^{\circ}\text{C}$ , la phase principale est  $\text{Fe}_3\text{Si}$  tandis qu'au voisinage de  $400^{\circ}\text{C}$ , le composé formé est  $\text{FeSi}$ . Pour des températures comprises entre  $300$  et  $400^{\circ}\text{C}$ , nos résultats semblent indiquer l'existence d'un mélange  $\text{Fe}_3\text{Si}$  -  $\text{FeSi}$  accompagné d'une ségrégation de silicium à la surface. Enfin, nous avons déterminé que pour des températures comprises entre  $450$ - $550^{\circ}\text{C}$ , il y a formation d'une couche de  $\text{FeSi}_2$  -  $\beta$ . Plus particulièrement, nous avons réussi à faire croître un film d'environ  $200\text{\AA}$  de  $\text{FeSi}_2$  -  $\beta$  épitaxié qui semble être l'épaisseur maximum réalisable par notre méthode d'épitaxie en phase solide. Cependant, l'ensemble des observations en DEL et en SEM indique la difficulté d'obtenir un film de siliciure qui possède une bonne qualité d'épitaxie. Les résultats des mesures électriques montrent que les films obtenus présentent un caractère semiconducteur bien que la qualité électrique du semiconducteur formé soit médiocre. Ceci pourrait être dû à la fois aux propriétés intrinsèques de  $\text{FeSi}_2$  -  $\beta$  (en particulier, la forte interaction électron-phonon) mais aussi à la présence de nombreux défauts de cristallinité probablement liés à notre méthode d'élaboration. D'après nos résultats, le problème essentiel est de parvenir à éviter la formation de

trous dans les films de siliciures.

Nous avons ensuite cherché à améliorer la croissance du disiliciure par l'utilisation d'une couche tampon à l'interface. C'est dans ce contexte que nous avons d'abord caractérisé la formation de l'interface Fe/Si à température ambiante. L'ensemble de nos résultats nous a permis de donner une description de la formation de cette interface. Tout d'abord, cette interface est diffuse. Pour un dépôt  $\leq 4\text{\AA}$ , le composé formé est similaire à la phase FeSi, contrairement à d'autres systèmes comme Co/Si et Ni/Si pour lesquels la formation des phases de disiliciures ( $\text{CoSi}_2$  et  $\text{NiSi}_2$ ) a été observée. Au-delà de cette épaisseur, le fer pur croît de façon tri-dimensionnelle. Il sera a priori difficile d'utiliser la couche formée à l'interface comme couche tampon pour faire croître un film épais de  $\text{FeSi}_2$ - $\beta$  épitaxié.

Toujours dans le but de fabriquer une couche tampon, nos résultats préliminaires sur les recuits de films de fer ultra-minces nous montrent la complexité de la réaction entre fer et silicium qui est différente de celle observée sur films épais. Suivant l'épaisseur de fer déposé, nous pouvons obtenir des phases différentes. Plus précisément, pour des épaisseurs  $d \geq 10\text{\AA}$ , la phase formée à  $450^\circ\text{C}$  est  $\text{FeSi}_2$ - $\beta$ . Dans le cas où  $d < 10\text{\AA}$ , le film est composé soit d'une phase nouvelle  $\text{FeSi}_2$ - $\gamma$ , soit d'un mélange de cette phase et de la phase FeSi contrainte pour des températures entre  $350$ - $450^\circ\text{C}$ . D'après l'ensemble de nos résultats, la structure de la phase  $\gamma$  peut être associée à la structure  $\text{CaF}_2$  qui est celle de  $\text{CoSi}_2$  et  $\text{NiSi}_2$ . De plus, cette phase présente un caractère métastable suivant les épaisseurs de fer déposé et la température de recuit. Enfin, nous avons fait croître un film de siliciure épitaxié en utilisant une couche tampon mais le siliciure obtenu est  $\text{FeSi}_2$ - $\gamma$ . Il est donc difficile d'utiliser une couche tampon obtenue par recuit de couches ultra-minces de fer déposé sur silicium pour faire croître un film épais de  $\text{FeSi}_2$ - $\beta$  épitaxié. Pour améliorer la qualité d'épitaxie des films épais de  $\text{FeSi}_2$ - $\beta$ , il semble donc nécessaire d'envisager d'autres méthodes d'élaboration telle la coévaporation de fer et de silicium.



## RESUME

Nous avons étudié sous ultra-vide, par des techniques d'analyse in-situ (AES, ELS, DEL, SEELFS) et ex-situ (SEM, résistivité électrique, effet Hall) la formation et la croissance des siliciures de fer obtenus par recuit de films minces de fer déposés sur Si(111). En particulier, nous avons appliqué la spectroscopie SEELFS au seuil  $L_{2,3}$  du fer pour caractériser l'environnement atomique local dans cette étude.

Lors de recuits de films de 20 à 100Å d'épaisseur, les phases intermédiaires  $Fe_3Si$  et  $FeSi$  se forment pour des températures inférieures à 400°C tandis qu'à partir de 450°C, nous avons déterminé la formation de la phase semiconductrice  $FeSi_2-\beta$ . Ainsi, nous avons pu obtenir des films d'environ 200Å de  $FeSi_2-\beta$  épitaxié dont le caractère semiconducteur a été confirmé par des mesures électriques. Pour améliorer la qualité d'épitaxie, nous avons ensuite tenté de réaliser la croissance à partir d'une couche tampon.

Lors de la formation de l'interface à température ambiante, le composé interfacial, de type  $FeSi$ , ne pouvant servir de couche tampon, nous avons donc réalisé des recuits sur des films ultra-minces (<10Å). Dans ce cas, une nouvelle phase métastable  $FeSi_2-\gamma$  semble coexister avec la phase  $FeSi$  contrainte. D'autres méthodes d'élaboration sont donc à explorer pour améliorer la qualité d'épitaxie de  $FeSi_2-\beta$ .

## MOTS CLES

Interface Fe - Si

Siliciure de fer semiconducteur

Croissance de films minces

Epitaxie

Spectroscopie SEELFS

Ordre local