

T0371
1992 DU

THESE
présentée par

Dave B.B. LOLLMAN

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE
L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I**

(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et 23 novembre 1988)

Spécialité : MICROELECTRONIQUE

***ETUDE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES ET
STRUCTURALES DU SYSTEME Er/Si(111)***

Soutenue le 9 juillet 1992 devant la comission d'examen :

J. DERRIEN (Président)

D. BNSAHEL

Y. JUGNET

T.T.A. NGUYEN

J.Y. VEUILLEN

G. VINCENT

Thèse préparée au **Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides (LEPES)** du **Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)** de Grenoble

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides (LEPES) du CNRS de GRENOBLE. Je remercie M^{me} Françoise CYROT-LACKMANN, Directeur de Recherche et Directeur du laboratoire, pour son accueil et pour toutes les discussions extra-scientifiques.

M^r T.A. NGUYEN Tan, Chargé de Recherche au CNRS, a encadré cette thèse et a su créer les conditions nécessaires à son bon déroulement. Tout au long de ce travail, son expérience, ses conseils et ses critiques ont été pour moi très précieux. Il m'est très difficile d'exprimer en ces quelques lignes toute la reconnaissance que je lui dois. Je lui dis tout simplement : merci 'MAO'

M^r NGUYEN a été secondé dans son encadrement par M^r Jean-Yves VEUILLEN, Chargé de Recherche au LEPES. Son humour, son dévouement et son dynamisme ont été pour moi d'une valeur inestimable. Nos nombreuses discussions m'ont beaucoup appris et ont éclairci bien des choses. Je tiens à le remercier très profondément.

Durant mon séjour au sein de l'équipe 'Surfaces - Interfaces', j'ai aussi eu la chance de bénéficier des connaissances 'muries' et de la compétence de M^r Robert CINTI, Directeur de Recherche et responsable de l'équipe. Je lui suis très reconnaissant pour m'avoir initié aux 'manips' d'ultra-vide pendant les premiers mois de ce travail. Je tiens à souligner que j'ai beaucoup apprécié les discussions que nous avons eues, tant au niveau humain qu'au niveau scientifique.

Le bon déroulement de la partie expérimentale a été en permanence assuré avec dextérité et gentillesse par M^{rs} Michel BROZY et Joseph DEVENYI, ingénieurs de l'équipe. La réalisation pratique des dispositifs expérimentaux leur est due en grande partie. Je leur exprime mes remerciements.

Je suis particulièrement reconnaissant à M^r Jacques DERRIEN, Professeur à l'Université d'AIX-MARSEILLE II, pour m'avoir présenté au LEPES et pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de ma soutenance de thèse. Je remercie également M^{me} Yvette JUGNET (rapporteur), Directeur de Recherche à INF-LYON I, M^{rs} Daniel BENSACHEL (rapporteur), Ingénieur au CNET-CNS de MEYLAN et Gilbert VINCENT, Professeur à l'UJF-GRENOBLE I, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour avoir accepté de participer au Jury.

Cette étude a aussi été le fruit de nombreuses collaborations ; je tiens tout particulièrement à remercier :

- *M^{me} Laurence MAGAUD (LEPES)*, qui a effectué les calculs théoriques sur les propriétés électroniques des siliciures d'Er et d'Y.
- *M^{rs} Pierre MURET, Karim LEFKI et Thierry KLEIN (LEPES)*, qui ont effectué des mesures électriques et opto-électroniques sur mes échantillons.
- *M^r Michel BRUNEL (Laboratoire de Cristallographie, CNRS GRENOBLE)*, pour les mesures de diffraction des rayons X rasants sur les films épitaxiés.
- *M^r Jean Claude DUPUY (Laboratoire de Physique et de la Matière, INSA-LYON)*, pour la mesure de SIMS.

J'exprime également ma vive reconnaissance à *M^{mes} Karen GUIBRETTEAU, Lucienne GIRARD et Elizabeth ROCHAT* pour le soin qu'elles ont apporté à la dactylographie de ce mémoire et pour la gentillesse avec laquelle elles s'en sont acquitté. Je remercie aussi *M^{rs} Michel JAUDON et Bernard PICHAND* pour la rapidité avec laquelle ils ont assuré la reproduction de cette thèse.

Enfin, comment oublier la convivialité du cadre de travail (ou plutôt amical) et le soutien sympathique de *Thierry KLEIN, Alain GOZLAN, Philippe LANCO, Guy TRAMBLAY* de ..., *Stéphane GUILLET, Didier MAYOU, Claire BERGER* et *Guy FOURCAUDOT* qui ont su déclencher et apprécier mes éclats de rire ! Et, bien sûr, je remercie tous les membres du *LEPES* pour les liens amicaux que nous avons pu établir.

Et finalement (last but not least), il m'est difficile d'oublier le soutien moral et la patience de mes parents à l'île *MAURICE*, de la famille *GAUTHÉ* (ma famille *MARSEILLAISE*), et naturellement de *Corinne TEISSEDRÉ* et du petit *NICOLAS* qui méritent une mention très particulière.

Cette étude a bénéficié du soutien financier de la *DRET* et du *CNET*.

I sent my soul in the invisible to scan through the secrets of the universe. She came back and told me :

*" The World is a changing stage ;
Life, a projected image,
and Existence, not what you want to show, but what you had been !
But the enigma is that you can always start all over against ... "*

(Feelings of September, 1984).

With deepest thoughts to :

*cherished Grandma "DADA"
and beloved Corinne "DOUDOU".*

SOMMAIRE

SOMMAIRE

| | |
|--|----|
| I INTRODUCTION | 5 |
| I.1 Le but poursuivi | 7 |
| I.2 Situation des études des interfaces siliciures de terre rare - silicium | 8 |
| I.3 Intérêts de la jonction ErSi _{1.7} / Si(111) | 11 |
| I.4 Présentation du travail expérimental | 13 |
| | |
| II LES TECHNIQUES D'ANALYSES | 15 |
| II.1 La spectroscopie de photoélectrons | 19 |
| 1.1 La photoémission | 19 |
| 1.2 Modèle à trois étapes | 22 |
| 1.3 Les domaines d'applications de la photoémission (XPS, UPS, ARUPS) | 29 |
| II.2 La spectroscopie d'électrons Auger (AES) | 45 |
| 2.1 Principe d'émission Auger | 45 |
| 2.2 Notation de la transition Auger | 47 |
| 2.3 Energie de la transition Auger | 48 |
| II.3 L'analyse quantitative | 54 |
| 3.1 Détection des éléments | 54 |
| 3.2 Détermination de la composition d'un matériau | 55 |
| 3.3 Détermination du mode de croissance | 57 |
| II.4 La diffraction de photoélectrons (XPD) | 62 |
| 4.1 Le principe | 62 |
| 4.2 Modèle semi-classique de la diffusion vers l'avant | 62 |
| 4.3 Applications | 65 |
| II.5 La diffraction d'électrons lents (DEL) | 68 |
| 5.1 Le réseau réciproque d'une structure bidimensionnelle et la construction d'Ewald | 68 |
| 5.2 Principe de diffraction d'électrons lents | 70 |
| 5.3 Obtention d'une figure de diffraction | 74 |
| 5.4 Résolution de la DEL | 74 |

| | |
|--|-----|
| III L'INTRUMENTATION | 77 |
| III.1 L'ultra-vide | 79 |
| 1.1 La nécessité de l'ultra-vide | 81 |
| 1.2 Obtention et conservation de l'ultra-vide | 82 |
| III.2 La chambre de préparation | 84 |
| 2.1 Le sas d'introduction | 85 |
| 2.2 La canne manipulatrice | 85 |
| 2.3 Le canon à ions | 85 |
| 2.4 Le système de chauffage | 86 |
| 2.5 Les évaporateurs | 87 |
| 2.6 La diffraction d'électrons lents (DEL) | 93 |
| III.3 La chambre d'analyse | 94 |
| 3.1 La source UV | 94 |
| 3.2 Les sources des RX | 95 |
| 3.3 L'analyseur d'électrons | 96 |
| | |
| IV L'ELABORATION DES FILMS MINCES | 101 |
| IV.1 Préparation du substrat | 103 |
| IV.2 Epitaxie | 106 |
| 2.1 Epitaxie en phase solide (EPS) | 107 |
| 2.2 Epitaxie par dépôt réactif | 107 |
| 2.3 Epitaxie par dépôt alterné | 108 |
| 2.4 Epitaxie par co-dépôt | 109 |
| IV.3 Composition et stabilité du film | 112 |
| IV.4 Qualité et morphologie des films | 113 |
| 4.1 L'analyse Auger Si KLL | 114 |
| 4.2 L'analyse SIMS | 116 |
| 4.3 Caractérisation électrique | 117 |
| IV.5 Discussion | 119 |
| 5.1 Les conditions de réaction | 119 |
| 5.2 La thermodynamique de la réaction interfaciale | 120 |
| IV.6 Conclusion | 121 |

| | |
|--|-----|
| V LA STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE D'ErSi_{1.7} | 123 |
| V.1 Rappels cristallographiques et observations DEL | 125 |
| 1.1 Le Si(111) 7 × 7 | 125 |
| 1.2 Le siliciure d'erbium | 129 |
| V.2 La structure en surface du ErSi _{1.7} épitaxique | 135 |
| 2.1 L'expérience XPD | 136 |
| 2.2 Discussion | 140 |
| V.3 La structure en volume du ErSi _{1.7} épitaxique (Diffraction des RX rasants) | 142 |
| | |
| VI LA STRUCTURE ELECTRONIQUE D'ErSi_{1.7} | 145 |
| VI.1 Les niveaux de cœur | 147 |
| 1.1 Er 4d et Er 4f | 147 |
| 1.2 Si 2p et Si KL ₂₃ L ₂₃ | 150 |
| 1.3 Résumé sur les niveaux des cœur | 152 |
| VI.2 La densité d'états de la bande de valence | 152 |
| 2.1 La photoémission X | 153 |
| 2.2 La photoémission UV | 154 |
| 2.3 La contribution de l'Auger Si L ₂₃ VV | 159 |
| VI.3 La structure de la bande de valence | 163 |
| 3.1 Etude menée au LEPES | 164 |
| 3.2 Expériences au LURE | 172 |
| VI.4 Conclusion | 177 |
| | |
| VII LES INTERFACES Er / Si(111) et ErSi_{1.7} / Si(111) | 179 |
| VII.1 L'interface Er / Si(111) | 181 |
| VII.2 L'interface ErSi _{1.7} / Si(111) | 189 |
| 2.1 Les niveaux de cœur | 191 |
| 2.2 La diffraction d'électrons lents | 200 |
| 2.3 La photoémission UV | 202 |
| 2.4 Récapitulatif sur les études XPS, AES, UPS et DEL | 215 |
| 2.5 Discussion | 215 |
| (Des états d'interfaces et les états des films minces) | |
| 2.6 Conclusion | 224 |

| | |
|--|-----|
| VIII CONCLUSION GENERALE | 225 |
| ANNEXES | 231 |
| A1 CANONS & TUBES | 233 |
| A2 CELLULES | 234 |
| A3 TEMPERATURE | 236 |
| A4 CALCULS D'EPaisseur ET PARAMETRES DE MAILLE | 238 |
| A5 PARAMETRES DES TRSi _x | 242 |
| A6 LE TABLEAU PERIODIQUE | 243 |
| A7 ABREVIATIONS | 244 |
| REFERENCES | 245 |
| PUBLICATIONS ANNEXES | 251 |

Chapitre I :

INTRODUCTION

1. *Le but poursuivi*
2. *Situation des études des interfaces siliciures de terre rare - silicium*
3. *Intérêts de la jonction $\text{ErSi}_{1.7} / \text{Si}(111)$*
4. *Présentation du travail expérimental*

I - INTRODUCTION

1. LE BUT POURSUIVI

Le but de ce travail est l'étude expérimentale des propriétés électroniques et structurales de couches minces de siliciure d'erbium ($\text{ErSi}_{1.7}$) épitaxié sur silicium (111) et de l'interface entre ces deux matériaux. Il a été motivé par les deux raisons principales suivantes :

- Les siliciures de Terres Rares (TR) sont encore très peu étudiés. C'est ainsi une suite logique de l'activité de l'équipe "Surfaces-Interfaces" du LEPES (Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides, CNRS-Grenoble) qui a travaillé pendant de nombreuses années sur les siliciures de métaux de transition.
- Les propriétés très particulières des jonctions siliciure de TR / Silicium, notamment une très faible hauteur de barrière de Schottky (HBS) sur le silicium de type n et une interface de bonne qualité, comme nous allons le voir ci-dessous, font que ces jonctions présentent des conditions idéales pour une étude physique de la jonction métal - semiconducteur. D'autre part, ces propriétés laissent entrevoir d'intéressantes applications en microélectronique.

Le siliciure d'erbium a été choisi parce que c'est le siliciure de TR qui présente la plus faible résistivité. D'autre part, il intéressait également le CNET de Meylan, du fait des propriétés de luminescence des ions d'erbium (leur étude est complémentaire de la nôtre).

Qu'il s'agisse de l'utilisation du matériau ou de l'étude de la jonction, la connaissance des propriétés physico-chimiques du siliciure et de son interface avec le silicium est une étape indispensable. Ceci explique le développement important des études, par les techniques de surface et d'interface métal (ou siliciure) - silicium, en parallèle à l'essor de la microélectronique au silicium.

2. SITUATION DES ETUDES DES INTERFACES SILICIURES DE TERRE RARE - SILICIUM.

* Les Terres Rares (TR) :

La série des TR comprend 15 éléments chimiques, commençant avec le lanthane ($Z = 57$) et se terminant par le lutétium ($Z = 71$). L'yttrium (Y) et le scandium (Sc) sont aussi associés aux TR car ils ont des propriétés chimiques similaires. La famille des TR se distingue par un remplissage progressif des niveaux $4f$ localisés (f^0 pour La et f^{14} pour Lu), alors que les électrons externes, au nombre de 2 ou 3, sont partagés entre les sous-couches $6s$ et $5d$. Dans les solides, ces sous-couches se mélangent et la bande de valence des métaux de TR a un caractère hybride $s-d$. Les TR sont généralement trivalents en volume, à l'exception de l'euporium (Eu) et de l'ytterbium (Yb), qui sont divalents et qui présentent un faible caractère d . Les électrons $4f$ sont fortement localisés et gardent un caractère atomique dans le solide : leurs orbitales étant très confinées spatialement, les recouvrements radiaux des fonctions d'ondes $4f$ sont très faibles. Leurs énergies de liaison sont très proches de celles des états de valence. C'est l'interaction électrostatique entre les états localisés et les états délocalisés d'énergie voisine qui est la cause des propriétés électroniques particulières des TR et de leurs composés.

Nous allons résumer les principales études de surface et d'interface des systèmes TR / Si. Signalons que bien avant l'intérêt de la microélectronique, les siliciures de TR ont intéressé les laboratoires pour leurs propriétés magnétiques (*J. Pierre, Laboratoire Louis Néel à Grenoble, par exemple*).

La possibilité de former des siliciures de TR par réaction directe entre les dépôts métalliques et le substrat de Si par recuit sous vide a été signalée dès 1980 par Baglin et al [1]. Par RBS et par diffraction des rayons X, ces auteurs ont trouvé la formation des disiliciures de Y, Tb et Er, et seulement ces siliciures riches en silicium, dès 300 - 500 °C, températures très basses en comparaison avec celles nécessaires pour former les siliciures de métaux réfractaires. La réaction de formation est par nucléation et non par diffusion comme avec la plupart d'autres types

de siliciures. Les couches de siliciures présentait des surfaces rugueuses et piquées. Le vide était alors de $\sim 1 \times 10^{-6}$ Torr.

Vers la même époque, Tu et al [2] ont mesuré les hauteurs de barrière de Schottky (HBS) entre les disiliciures de Dy, Er, Ho, Gd et Y et ont trouvé des très faibles valeurs de (HBS) sur le Si de type *n* (0.37 - 0.39 eV) et corrélativement de fortes (HBS) sur le Si de type *p* (0.70 - 0.73 eV). Se basant sur les propriétés électriques et de formation particulières Thompson et Tu [3] ont considéré que les siliciures de TR forment une nouvelle classe de siliciures de métaux.

La difficulté la plus importante rencontrée dans l'élaboration des couches minces de siliciures de TR est l'oxydation du dépôt métallique par le vide résiduel qui empêche par la suite la réaction d'interdiffusion entre le silicium et le métal. En utilisant la méthode de chauffage rapide par bombardement électronique, Knapp et Picraux [4] ont trouvé que des siliciures de Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu et Y peuvent croître épitaixialement sur le Si(111). Ces siliciures présentent des lacunes de Si avec des proportions d'atomes de Si sur TR variant entre 1.5 et 1.9.

En ce qui concerne les études les plus récentes utilisant l'ultra-vide pour l'élaboration des couches minces des TRSi₂, le travail le plus complet est certainement celui de A. Pellissier et R. Baptist [5,6]. Ces auteurs ont utilisé les techniques de surface (*photoémission X et UV, diffraction d'électrons lents*) et la microscopie électronique par transmission (*TEM*) pour étudier l'épitaxie et les propriétés électroniques du siliciure d'Y. Le siliciure d'yttrium épitaixique est obtenu après recuit à ~ 400 °C sous ultra-vide des dépôts d'Y sur Si(111). Les diagrammes de diffraction DEL et de TEM ont été interprétés en faisant l'hypothèse d'un arrangement ordonné des lacunes de Si (1 sur 6 atomes de Si est manquant) en surface et aussi en volume. La couche de siliciure n'est pas parfaitement monocristalline mais est formée de grains dont les dimensions sont de l'ordre de l'épaisseur de la couche. Dans la liaison chimique Y - Si, le transfert de charge est très faible, ~ 0.1 électron par atome de Y à Si. Le siliciure présente une forte anisotropie de structure de bandes, révélée par UPS

directionnelle. La surface du siliciure serait terminée par un plan double d'atomes de Si, d'une manière analogue à la surface Si(111) 1×1 .

L'interface Gd / Si(111) est la plus étudiée des interfaces TR / Si, notamment par l'équipe de F. Netzer [7,8] en utilisant la photoémission sous rayonnement synchrotron, les photoémissions inverses et par pertes d'énergie électronique. Cette interface est très réactive avec la formation à température ambiante d'un mélange ayant la composition du siliciure sur environ 10 \AA d'épaisseur. En recuisant $\sim 30 \text{ \AA}$ de Gd sur un substrat de silicium Si(111) on obtient d'abord, vers $400 \text{ }^\circ\text{C}$, un siliciure donnant un diagramme DEL (1×1) qui se transforme en $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ ($R3$) après des recuits aux températures plus élevées. Les spectres UPS directionnelle présentent un grand nombre de structures complexes (non interprétées) et un état de surface vers 1 eV sous le niveau de Fermi (E_F). Il a été signalé que les couches minces de siliciure sont généralement des mélanges de deux phases, l'une de type $\text{GdSi}_{1.7}$ hexagonale, l'autre GdSi_2 orthorhombique [9].

L'interface Yb / Si(111) a beaucoup intéressé les spécialistes de spectroscopies électroniques à cause de la propriété de valence mixte de Yb suivant l'environnement chimique dans lequel il se trouve [10, 11]. Pour la même raison aussi, quelques études ont été entreprises sur les interfaces Sm / Si [12,13] et Eu / Si [14].

L'interface Tb / Si(111) a été étudiée au LEPES dans le cadre d'une recherche en coopération avec la Grèce [15].

Pendant ces dernières années, on a vu aussi paraître de nombreux articles traitant l'élaboration des couches épitaxiales de siliciure de TR [16], en particulier de Y, Tb et Gd et il s'est avéré qu'il est beaucoup plus difficile de préparer des couches de bonne qualité cristallographique et sans trous que dans le cas de siliciures de métaux de transition.

En ce qui concerne le système Er / Si(111), qui est l'objet de cet ouvrage, son intérêt a été suscité, tout au moins en France, par les travaux pionniers au CNET de Meylan. C'est dans ce Centre que, pour la première fois, des couches épitaxiales de ErSi_{1.7} de bonne qualité ont été fabriquées et leurs caractéristiques cristallographiques et électriques étudiées^[16,17,18]. Ces travaux ont été le point de départ du nôtre qui vise l'aspect complémentaire, c'est-à-dire les propriétés électroniques et structurales de ce système. Une étude analogue à la nôtre est aussi entreprise par le Laboratoire de Physique et de Spectroscopie Electronique de Mulhouse ^[19,20].

3. INTERETS DE LA JONCTION ErSi_{1.7} / Si(111)

Le siliciure d'erbium, faisant partie de la famille des siliciures de TR, forme avec le silicium de type *n* la plus faible barrière de Schottky (HBS) connue à l'heure actuelle, ~ 0.3 eV ^[21, 22] au lieu de $0.5 - 0.7$ eV obtenue avec les siliciures des métaux de transition. De plus, il a aussi l'avantage de former des hautes HBS (~ 0.8 eV) avec le Si de type *p*.

Les siliciures des TR ont des résistivités assez faibles, la plus faible étant pour celle d'ErSi_{1.7} avec une valeur ~ 35 $\mu\Omega$ cm à température ambiante (légèrement plus élevée que celle du CoSi₂).

Etant de structure hexagonale AlB₂ avec un faible désaccord paramétrique avec la face (111) du Si (~ 1.22 %), il s'épitaxie assez facilement sur Si(111) et donne une interface de bonne qualité ^[16, 17, 18]. C'est donc un cas idéal pour l'étude de la jonction métal-silicium qui demeure encore un problème non parfaitement résolu en physique.

Du point de vue des applications, les principales suggestions suivantes ont été faites : bon contact ohmique sur le Si-*n*, détecteurs infra-

rouge (intégrés sur Si) et des dispositifs basés sur des multicouches épitaxiées de type M-SC-M, ... Une publication récente par Pahun et al [23,24] est venue renforcer la deuxième possibilité : un dispositif particulier a été mis au point et étudié au CNET-Meylan. Il consiste en deux diodes Schottky en tête bêche, l'une à faible HBS (ErSi_{1.7} / Si-n), l'autre à forte HBS (Pt / Si-n). En faisant varier la polarisation positive appliquée à l'électrode de Pt, les auteurs ont observé que le seuil de détection de ce senseur infra-rouge (IR) à photoémission interne TIPS (Tunable Internal Photoemission Sensor) varie de ~ 0.9 eV pour une polarisation nulle à 0.3 eV pour une polarisation de $+ 0.7$ V.

D'autre part, les diodes Schottky ErSi_{1.7} / Si-n pourraient remplacer avantageusement celles de PtSi / Si-p (HBS ~ 0.2 eV) dans les détecteurs IR à plan focal (Focal Plane Arrays) du commerce.

Finalement, l'avantage de ErSi_{1.7} par rapport à CoSi₂ et NiSi₂ en tant que couche épitaxiée sur Si est la très faible diffusion de l'Er dans le substrat de silicium sous-jacent : à 275 °C la mobilité des atomes de Si est estimée à $\sim 10^{13}$ fois celle des atomes d'Er.

4. PRESENTATION DU TRAVAIL EXPERIMENTAL

Notre travail a compris l'élaboration des échantillons du siliciure d'erbium et leur caractérisation. Après cette introduction, nous expliciterons les principes physiques des techniques d'analyse utilisées durant notre étude. Viendra ensuite une description approfondie du dispositif expérimental qui nous a servi à la réalisation de nos recherches.

La deuxième partie de cette thèse regroupe les chapitres *IV*, *V*, *VI* et *VII* où sont exposés nos résultats expérimentaux. Sur le plan de l'élaboration (*Chapitre IV*), nous décrirons comment nous sommes arrivés à fabriquer des couches d'une qualité exceptionnelle après avoir essayé diverses méthodes d'épitaxie. Le chapitre *V* traite la partie cristallographique du siliciure tandis que le chapitre *VI* est destiné aux propriétés électroniques du composé. Dans ce dernier, la structure électronique complète a été établie à partir des mesures des niveaux de cœur, des densités d'états et de la structure de bandes du siliciure. Enfin, le dernier chapitre de cette partie a comme objectif l'étude de la réaction interfaciale entre le silicium du substrat et l'erbium déposé en couche ultra-mince. Nos résultats expérimentaux seront souvent confrontés aux calculs théoriques quand ils existent.

Sous forme d'annexes, nous avons regroupé la plupart des conditions expérimentales et d'autres informations utiles que l'on souhaite avoir comme références.

Chapitre II :

LES TECHNIQUES D'ANALYSES

1. *La spectroscopie de photoélectrons*
 - 1.1 *La photoémission*
 - 1.2 *Modèle à trois étapes*
 - 1.3 *Les domaines d'applications de la photoémission (XPS, UPS, ARUPS)*
2. *La spectroscopie d'électrons Auger (AES)*
 - 2.1 *Principe d'émission Auger*
 - 2.2 *Notation de la transition Auger*
 - 2.3 *Energie de la transition Auger*
3. *L'Analyse quantitative*
 - 3.1 *Détection des éléments*
 - 3.2 *Détermination de la composition d'un matériau*
 - 3.3 *Détermination du mode de croissance*
4. *La diffraction de photoélectrons (XPD)*
 - 4.1 *Le principe*
 - 4.2 *Modèle semi-classique de la diffusion vers l'avant*
 - 4.3 *Applications*
5. *La diffraction d'électrons lents (DEL)*
 - 5.1 *Le réseau réciproque d'une structure bidimensionnelle et la construction d'Ewald*
 - 5.2 *Principe de diffraction d'électrons lents*
 - 5.3 *Obtention d'une figure de diffraction*
 - 5.4 *Résolution de la DEL*

II - LES TECHNIQUES D'ANALYSES

* Introduction

La motivation principale de ce travail est l'étude des propriétés électroniques et structurales des couches minces de siliciure d'erbium en épitaxie sur le silicium. La première étape a donc consisté à élaborer des couches minces de siliciure de bonne qualité cristallographique pouvant servir aux mesures électroniques et électriques. Pour cela, il a fallu suivre et maîtriser la cinétique de formation du siliciure. Nous avons utilisé les techniques d'analyses de surface (spectroscopies de photoélectrons et d'électrons Auger, diffractions de photoélectrons et d'électrons lents) bien adaptées à la caractérisation physico-chimique des couches ultra-minces d'épaisseurs comprises entre la fraction de monocouche à plusieurs dizaines de monocouches. Les informations que l'on cherche à recueillir par les caractérisations *in-situ* sont les suivantes :

- (i) - La composition de la surface et du volume ; la nature chimique des espèces en interaction (Er et Si) et leur liaison chimique ; la terminaison de surface, ... Ces renseignements sont donnés par les techniques classiques de la photoémission : XPS, XPD et AES (raies X Al K_{α} monochromatisée ; Zr L_{α} , Zr M_{ζ} et Mg K_{α} non-monochromatisées).
- (ii) - La densité d'états électroniques de la bande de valence par XPS monochromatisée et UPS sur siliciure polycristallin.
- (iii) - La structure de la bande de valence par la photoémission UV directionnelle (ARUPS).
- (iv) - La structure cristallographique de surface, ainsi que la qualité et l'homogénéité de l'épitaxie par diffraction d'électrons lents (DEL).

- (v) - Des expériences de photoémission utilisant le rayonnement synchrotron, à LURE, nous ont permis de vérifier la dispersion dans la direction perpendiculaire à la surface en fonction de l'énergie de l'onde excitatrice.

D'autre part, d'autres méthodes (*ex-situ*) se sont avérées utiles pour une connaissance plus complète de nos échantillons préparés :

- (i) - La microscopie électronique à balayage (MEB) nous a permis d'analyser la morphologie de la couche en fonction de la préparation de nos échantillons.
- (ii) - La cristallinité des couches et la qualité d'épitaxie étaient vérifiées par la diffraction des rayons X rasants en collaboration avec M. Brunel (Laboratoire de Cristallographie, CNRS-Grenoble).
- (iii) - L'homogénéité du film et les compositions à la surface et à l'interface ont été déterminées par SIMS (Secondary-ion Mass Spectroscopy). Les mesures ont été effectuées par J.C. Dupuy (Laboratoire de Physique et de la Matière, INSA-LYON).
- (iv) - Et enfin, les mesures électriques et opto-électroniques effectuées par P. Muret (LEPES) et T. Klein (LEPES) complétaient nos résultats.

Nous résumerons, ci-dessous, quelques bases physiques de ces techniques expérimentales.

1. LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS

La photoémission directe est une technique qui permet de connaître la position énergétique et la densité des états électroniques occupés (c'est à dire situés au-dessous du niveau de Fermi) ainsi que la position des niveaux de cœur. La photoémission inverse, quant à elle, consiste à analyser en énergie les états électroniques vides (situés au-dessus du niveau de Fermi) par un processus inverse. Dans cette partie de bibliographie, on va s'intéresser au mécanisme physique de la photoémission, celle-ci étant le support principal de l'ensemble de nos expériences.

Rappelons que la spectroscopie de photoélectrons ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) a été développée à partir des années 50 à Uppsala (Suède) par l'équipe du Professeur K. Siegbahn [84,85] qui en fut récompensé par le prix Nobel de Physique en 1981.

1.1 LA PHOTOEMISSION

La photoémission met à profit l'effet photoélectrique : lorsqu'un matériau est bombardé par un faisceau de photons, les électrons ont une certaine probabilité d'être excités, voire émis (A. Einstein [25], 1905). Ils deviennent alors des photoélectrons. Une expérience de photoémission directe consiste donc à exciter par un rayonnement monochromatique d'énergie $h\nu$ suffisante, les électrons d'un solide et à recueillir ceux qui, après transport vers la surface, ont l'énergie suffisante pour franchir la barrière de potentiel et s'échapper dans le vide (*Fig. II.1*). En général, les photons incidents possèdent une énergie allant de quelques dizaines d'eV (domaine UV) à quelques KeV (domaine RX). Dans l'approximation des particules indépendantes, où chaque photon ne peut exciter qu'un seul électron, la conservation de l'énergie conduit à la relation :

$$h\nu = -E_l^F + E_c^v + \emptyset \quad (1)$$

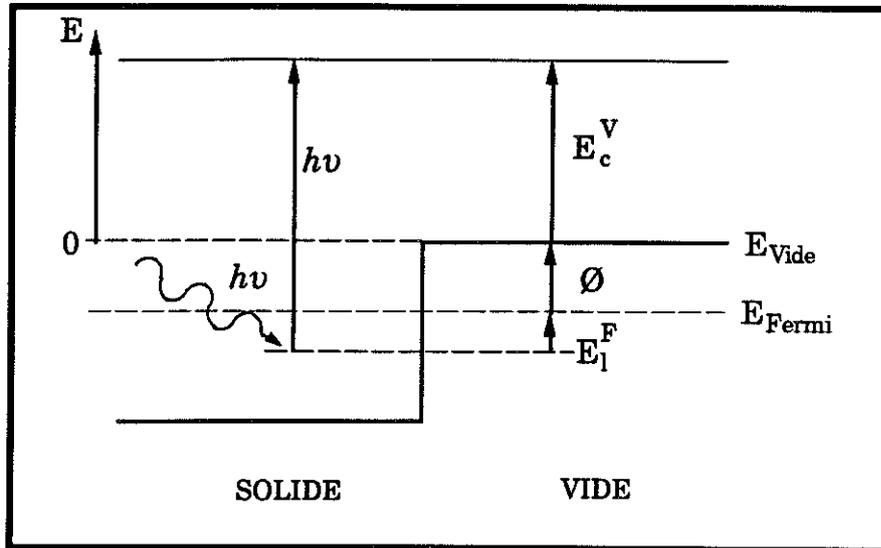


Figure II.1 : Principe de la photoémission directe.

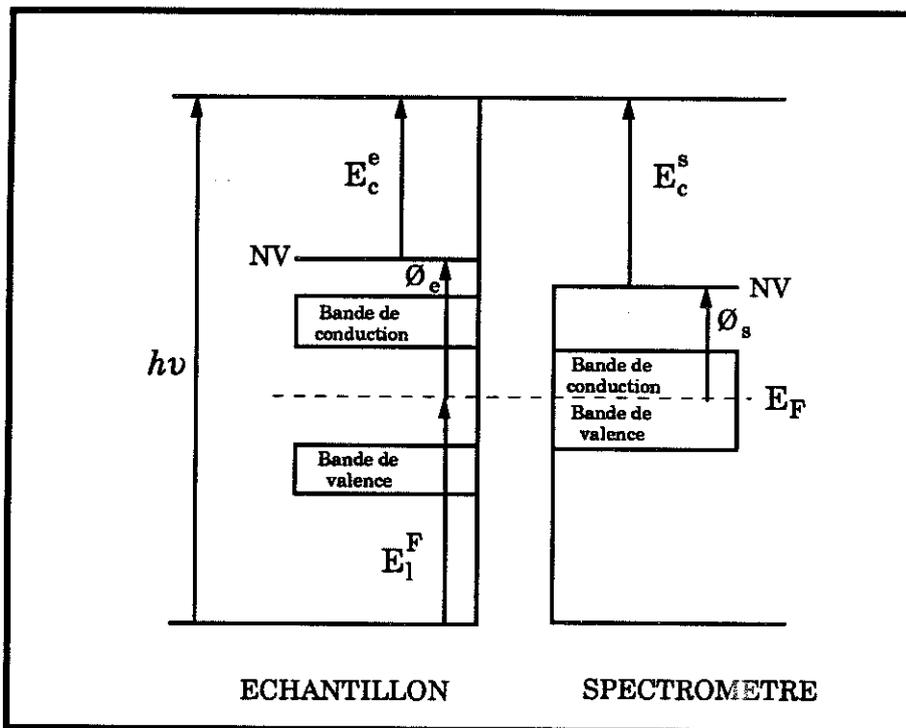


Figure II.2 : Diagramme énergétique de l'échantillon et du spectromètre avec les énergies cinétiques réelles non référées au niveau de Fermi.

avec : E_l^F = énergie de liaison de l'électron repérée par rapport au niveau de Fermi ($E_l^F < 0$),

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

\emptyset = travail de sortie du matériau ($\emptyset > 0$),

$h\nu$ et \emptyset étant connus, la mesure de l'énergie cinétique donne accès directement à E_l^F qui est caractéristique de l'électron dans le solide. L'analyse du nombre des électrons photoémis en fonction de leur énergies cinétiques peut donc être reliée aux propriétés électroniques intrinsèques des matériaux étudiés. En pratique, c'est le niveau de Fermi qui est utilisé comme référence. L'échantillon et le spectromètre sont en contact l'un avec l'autre, donc leurs niveaux de Fermi sont alignés. D'après la figure II.2, il en résulte la relation suivante :

$$h\nu = -E_l^F + E_c^e + \emptyset_e = -E_l^F + E_c^s + \emptyset_s \quad (2)$$

où \emptyset_e = travail de sortie de l'échantillon,

\emptyset_s = travail de sortie du spectromètre,

E_c^e = énergie cinétique du photoélectron par rapport au niveau du vide de l'échantillon,

E_c^s = énergie cinétique du photoélectron mesurée par le spectromètre.

Une fois \emptyset_s déterminé, l'énergie de liaison E_l^F devient accessible quelque soit la nature de l'échantillon. Pour simplifier les relations II.2 on définit une énergie cinétique E_c^F repérée elle aussi par rapport au niveau de Fermi :

$$-E_l^F = h\nu - E_c^F \quad (3)$$

Cependant, le spectre de photoélectrons ne donne pas une mesure absolument exacte de l'énergie de liaison de l'électron dans le système initial. En effet, les électrons du solide réagissent à la création du trou et

tendent à l'écranter. Donc, l'énergie de liaison mesurée E_l^F n'est pas égale à l'énergie de l'orbitale monoélectronique E_l dans le solide. L'énergie de liaison vraie est donc inférieure à E_l . Elle lui est reliée par la relation $E_l^F = E_l - E_r$ où E_r est l'énergie de relaxation : elle correspond à la réorganisation des électrons à la suite de la création du trou. E_r est caractéristique de la nature du solide.

Pour s'affranchir de la difficulté que représente l'accès à E_l par cette relation, on a recours d'une part au théorème de l'électron indépendant où l'énergie totale du photon est absorbée par un seul électron, et d'autre part au théorème de Koopman's selon lequel les autres orbitales électroniques restent "gelées" pendant l'éjection de l'électron. Plusieurs modèles ont été développés permettant aux expérimentateurs d'interpréter leurs résultats. Nous ne mentionnerons que le plus simple, dit modèle à 3 étapes.

1.2 MODELE A TROIS ETAPES

Proposé par Spicer [26], il décrit la photoémission dans un solide comme la succession de trois processus distincts :

- (i) - L'excitation d'un électron par une radiation d'énergie $h\nu$, d'un état occupé vers un état vide.
- (ii) - Le transport de l'électron photoexcité vers la surface avec tous les phénomènes d'interactions inélastiques que cela implique (diffusion électron-électron et diffusion électron - phonon).
- (iii) - La traversée de la surface par le franchissement de la barrière de potentiel de surface par le photoélectron.

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

$$N(E, h\nu) = N_p(E, h\nu) + N_s(E, h\nu) \quad (\text{Fig. II.3}) \quad (3)$$

N_p étant les électrons photoémis dits primaires qui s'échappent sans être diffusés inélastiquement ;

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

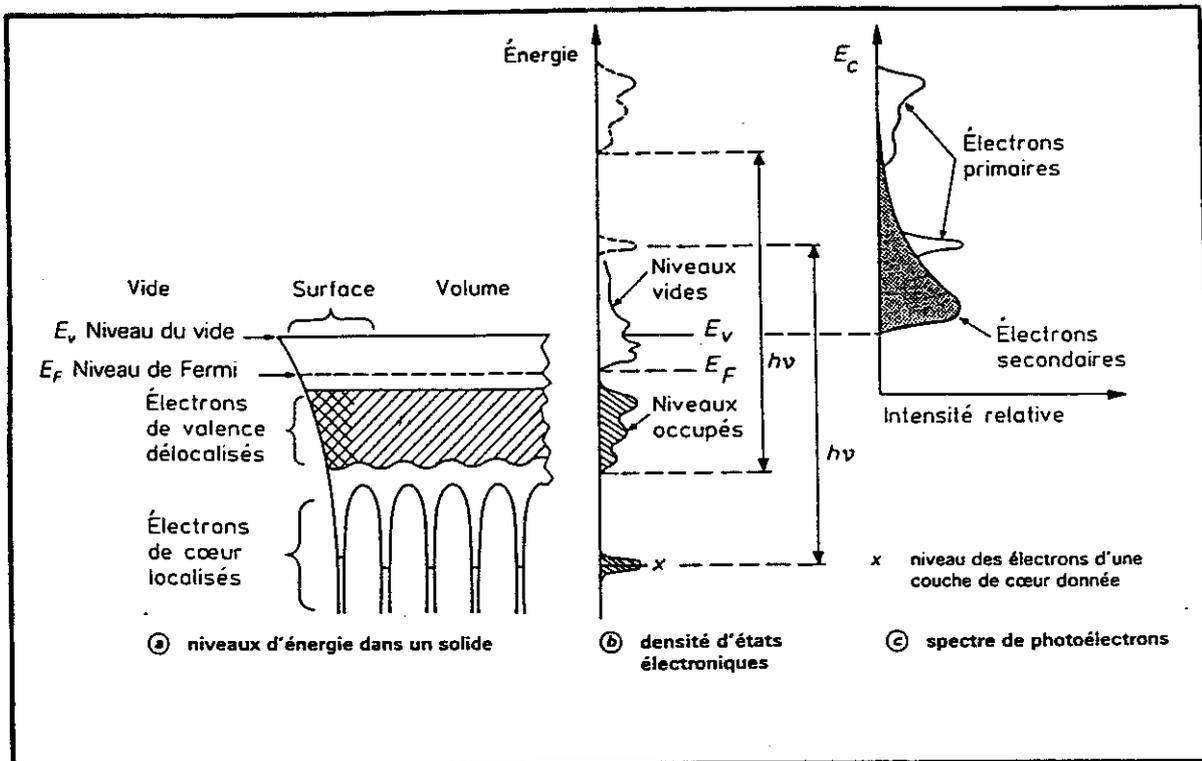


Figure II.3 : Correspondance entre la densité des états électroniques d'un solide et la structure fine du spectre de photoémission [27].

Ainsi, pour remonter aux propriétés intrinsèques du matériau, c'est la contribution des électrons primaires qui nous intéresse. Dans le cadre du modèle à 3 étapes, elle s'exprime sous la forme d'un produit

d'une distribution d'électrons photoexcités $P(E, h\nu)$ par une fonction de transport $T(E)$ et une fonction d'échappement $D(E)$:

$$N_p(E, h\nu) = P(E, h\nu) \times T(E) \times D(E) \quad (4)$$

L'information recherchée est contenue essentiellement dans $P(E, h\nu)$, dont la forme en fonction de E et $h\nu$ n'est que peu perturbée par $T(E)$ et $D(E)$ qui ne sont des fonctions que faiblement dépendantes de E , et donc ne donnent pas de structures supplémentaires dans le spectre de photoémission. Le calcul de $P(E, h\nu)$ se fait par le traitement quantique de l'excitation optique (la première étape) qui couple des états occupés $|i\rangle$ et des états vides $|f\rangle$ caractérisés respectivement par des énergies E_i et E_f . Considérons ces trois étapes successivement :

(i) - L'excitation :

Cette première étape correspond à la transition d'un électron du volume ou de la surface depuis un état initial $|i\rangle$ vers un état final $|f\rangle$. La distribution en énergie des photoélectrons dans une direction donnée est donnée par la relation suivante :

$$P(E, h\nu) = \sum_i \left| \langle \psi_f | H' | \psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \delta(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_{h\nu} - \mathbf{G}) \quad (5)$$

où E_i = l'énergie de l'état initial ψ_i ;

E_f = l'énergie correspondant à l'état final ψ_f ;

et k_i , k_f , $k_{h\nu}$ sont respectivement les vecteurs d'onde du photoélectron dans son état initial et final et du photon $h\nu$.

La première fonction δ assure la conservation de l'énergie (pour les électrons de cœur et de valence), et la deuxième traduit la conservation du vecteur d'onde k à un vecteur du réseau réciproque G près (pour les électrons de valence seulement).

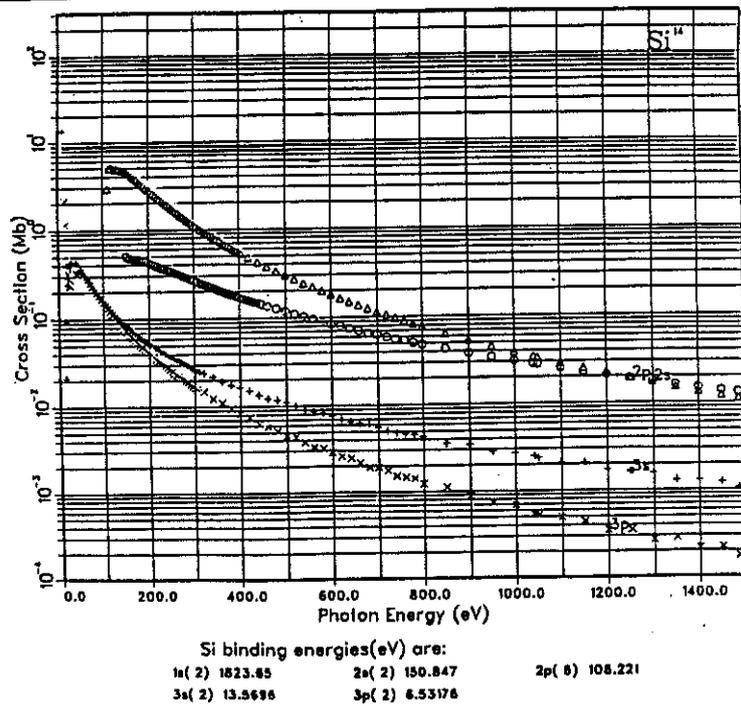


Figure II.4 : Variation des sections efficaces de photoionisation en fonction de l'énergie d'excitation (l'exemple du Si) [28].

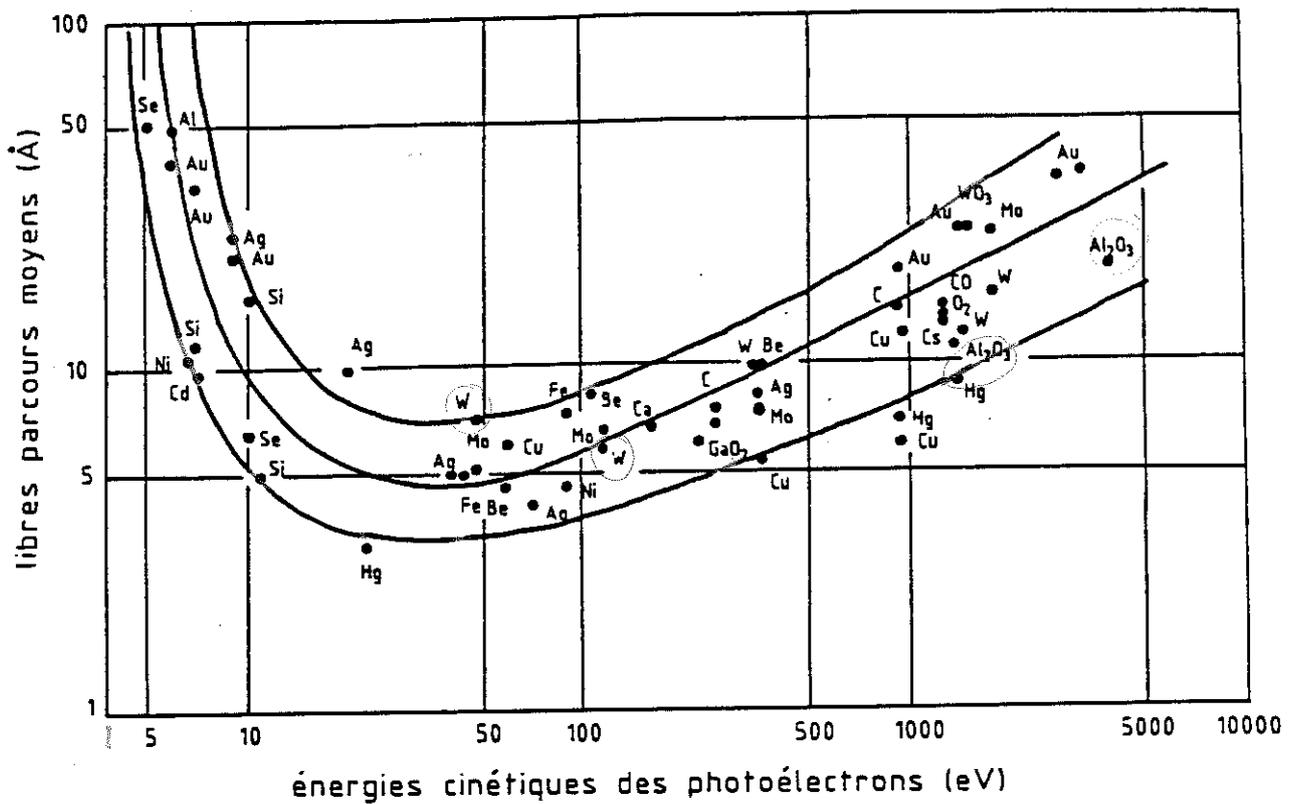


Figure II.5 : Libre parcours moyen des électrons en fonction de leurs énergies pour divers matériaux [29].

Le terme $\langle \psi_f | H' | \psi_i \rangle$ est l'élément de matrice (M_{fi}) de la transition optique, dont le module $|M_{fi}|^2$ traduit la section efficace de photoionisation du niveau ψ_i . H' , l'hamiltonien d'interaction électron-photon, a comme expression :

$$H' = \frac{1}{2} (\vec{P} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{P}) \quad (6)$$

où \vec{A} est le potentiel vecteur du champ électromagnétique du photon à l'intérieur du cristal et \vec{P} l'opérateur quantité de mouvement de l'électron. C'est ce terme $\langle \psi_f | H' | \psi_i \rangle$ qui module le spectre de photoémission. Dans un spectre de photoémission, il faut connaître le facteur $|\langle \psi_f | H' | \psi_i \rangle|^2$ pour remonter à la densité de l'état initial, mais l'évaluation de sa valeur est difficile dans le cas d'un solide. C'est pour cette raison qu'on utilise en pratique les sections efficaces d'ionisation des différents niveaux ψ_i à l'état atomique [28]. Ces sections efficaces varient de façon différente avec l'énergie d'excitation (*fig. II.4*). Cette propriété peut être utilisée pour l'identification des orbitales lors de la comparaison des spectres de bande de valence XPS et UPS.

(ii) - *Transport de l'électron :*

Après l'excitation, le photoélectron créé peut subir plusieurs interactions ($e^- - e^-$, e^- - phonon, e^- - plasmon) pendant son déplacement dans le solide. Les électrons "utiles", dits électrons primaires, sont ceux qui n'ont subi aucune interaction et qui parviennent jusqu'à la surface. Ceci nous amène à introduire la notion du libre parcours moyen λ , qui est la distance moyenne parcourue par l'électron entre deux chocs. Pour une énergie cinétique du photoélectron donnée, λ dépend du type de matériau considéré. Ce libre parcours moyen a été tabulé par Penn [30] pour divers éléments et pour des énergies supérieures à 200 eV (*fig. II.5*).

La connaissance du libre parcours moyen nous renseigne donc sur la profondeur d'échappement des électrons. L'intensité d'un signal électronique décroît exponentiellement en fonction de l'épaisseur

traversée. Soit I_0 l'intensité émise à la profondeur z de l'échantillon, et $I(z)$ l'intensité résiduelle des électrons qui arrivent au spectromètre, sans perte d'énergie, dans la direction θ par rapport à la normale. Nous avons la relation (Siegbahn ^[84]):

$$I(z) = I_0 \exp \frac{-z}{\lambda(E) \cos \theta} \quad (\text{fig. II.6}) \quad (6)$$

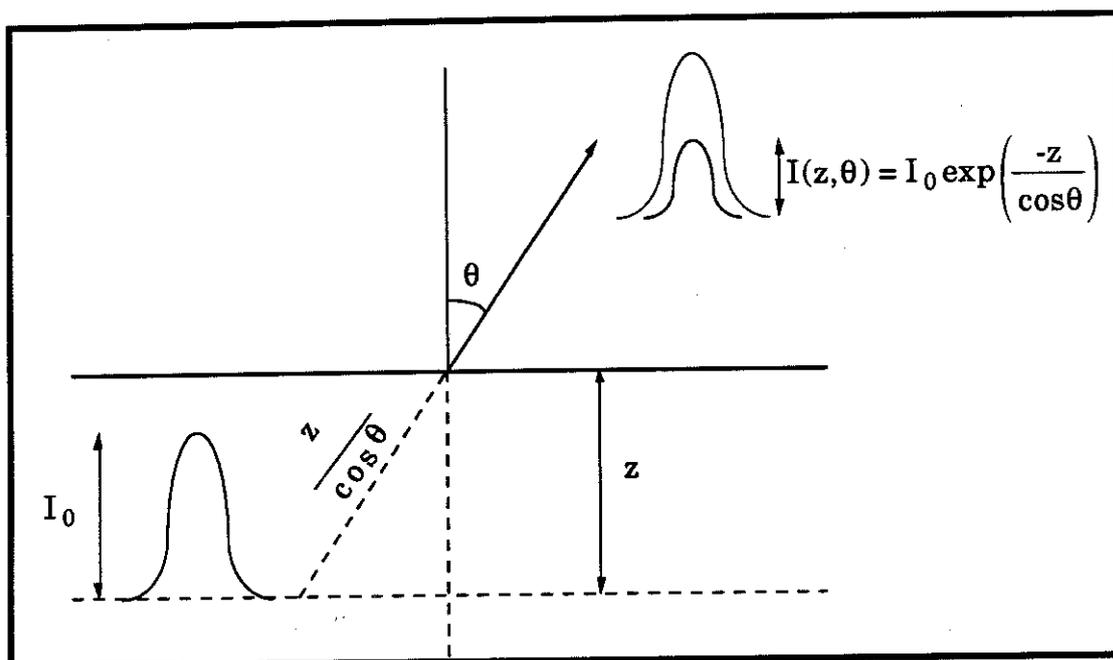


Figure II.6 : Relation entre l'intensité I_0 émise à la profondeur z et celle détectée à la surface $I(\theta, z)$.

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

En pratique, les électrons photoémis ont des énergies cinétiques allant de quelques dizaines d'électron-volt (eV) à quelques KeV , le libre parcours moyen est alors de quelques \AA à quelques dizaines d' \AA (cf. fig. II.5), ce qui donne une profondeur d'échappement maximale de l'ordre de 100\AA . Les photoélectrons sont donc issus des premières couches près de la surface. C'est la faible valeur de λ qui fait de la spectroscopie de photoélectrons une technique sensible aux propriétés de la surface.

L'effet du transport du photoélectron dans le solide sur la distribution énergétique est un facteur multiplicatif $T(E)$ [31] donné par :

$$T(E) = \frac{\lambda_{el}(E) / \lambda_{ph}(h\nu)}{1 + \lambda_{el}(E) / \lambda_{ph}(h\nu)} \quad (7)$$

λ_{ph} est la profondeur de pénétration des photons et dépend de leur énergie $h\nu$. Elle est beaucoup plus grande que λ_{el} (libre parcours moyen des électrons).

(iii) - Traversée de la surface :

A la surface, seuls les électrons dont l'énergie cinétique $\frac{\hbar^2 k_{f\perp}^2}{2m_e}$ ($k_{f\perp}$ étant la composante normale du vecteur d'onde k_f) est supérieure au travail de sortie ϕ_s de l'échantillon peuvent la traverser. Ce qui se traduit par :

$$D(E) = 1 \quad \text{si} \quad \frac{\hbar^2 k_{f\perp}^2}{2m_e} > \phi_s$$

$$D(E) = 0 \quad \text{si} \quad \frac{\hbar^2 k_{f\perp}^2}{2m_e} < \phi_s$$

Donc l'expression de la distribution énergétique des photoélectrons devient :

$$N(E, h\nu) = \sum_i^f D(E) T(E) \left| \langle \psi_f | H' | \psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \delta(k_f - k_i - k_{h\nu} - G) \quad (8)$$

avec $D(E)$ et $T(E)$ les fonctions d'échappement et de transport respectivement .

1.3 LES DOMAINES D'APPLICATIONS DE LA PHOTOEMISSION

Les domaines d'application de la photoémission dépendent de l'énergie d'excitation du photon incident. On les classe en trois catégories:

- Photoémission dans le visible et l'ultra-violet proche :
 $4 \leq h\nu \leq 15 \text{ eV}$.
- Photoémission dans l'ultra-violet lointain (régime UPS) :
 $20 \text{ eV} \leq h\nu \leq 100 \text{ eV}$.
- Photoémission dans le domaine des RX mous (régime XPS) :
 $h\nu \approx 1 \text{ KeV}$.

La photoémission par le rayonnement synchrotron s'étend dans le domaine de quelques dizaines d'eV à quelques centaines d'eV.

Nous avons utilisé dans notre laboratoire l'UV et les RX comme sources radiatives. Nous nous contenterons de les développer ici. Les expériences de photoémission par le rayonnement synchrotron ont été effectuées à LURE (Orsay).

1.3.a La photoémission UV (UPS),

La photoémission UV résolue angulairement (ARUPS)

Le photon incident en régime UPS a une énergie de l'ordre de quelques dizaines d'eV. Du fait des faibles valeurs du libre parcours moyen du photoélectron dans ce domaine d'énergie (*fig. II.5*), le poids des états de surface devient prépondérant. La partie élastique du spectre va refléter la densité d'états initiaux près de la surface. C'est donc un domaine intéressant pour l'étude des propriétés superficielles. D'autre part, dans ce domaine d'énergie, on explore des états situés jusqu'à une dizaine d'eV sous le niveau de Fermi, donc principalement la bande de valence.

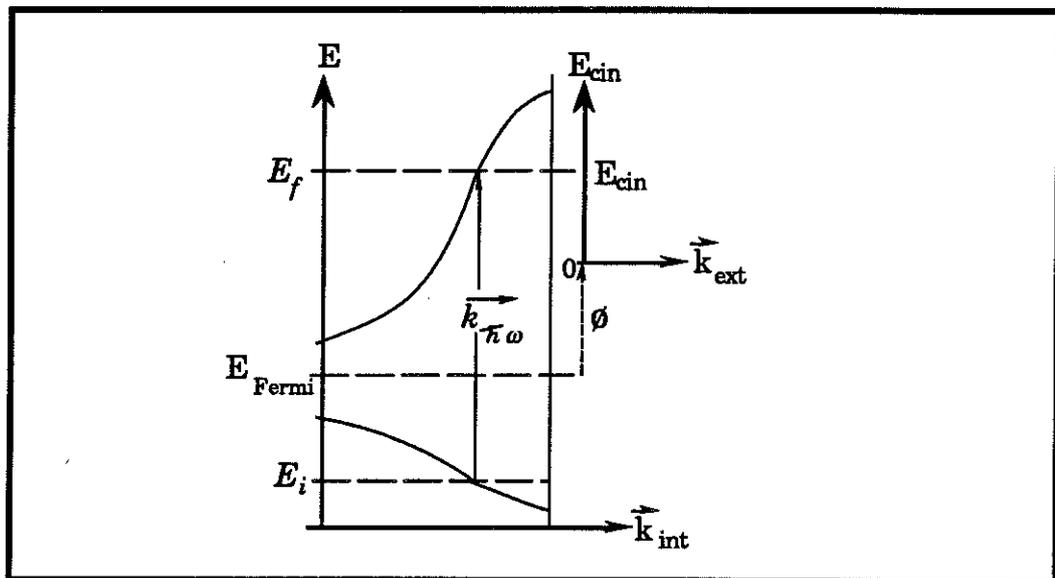


Figure II.7 : Transition optique directe en zone de Brillouin réduite.

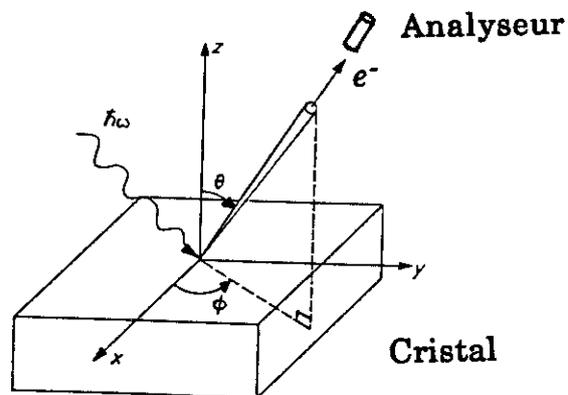


Figure II.8 : La photoémission résolue en angle (ARUPS). La détection d'électrons se fait en fonction de l'angle polaire θ par rapport à la normale à la surface pour un angle azimutal Φ du cristal. Ce dernier fixe la direction d'analyse dans la zone de Brillouin.

Dans la relation II.8 donnant l'expression de $N(E, h\nu)$, le vecteur d'onde $k_{h\nu}$ des photons peut être négligé (il est très faible par rapport à celui des électrons). Il ne pourra donc y avoir de transition qu'entre deux états de même vecteur d'onde \vec{k} . La transition optique est dite directe en zone réduite. Une telle transition est représentée dans la figure II.7.

Si les électrons photoémis sont détectés suivant une direction bien définie (figure II.8), avec un faible angle solide, on est dans le cas de la photoémission résolue angulairement (ARUPS). Le spectre d'électrons représente alors la densité d'état jointe suivant la direction correspondante de la zone de Brillouin. La photoémission angulaire n'est donc intéressante que dans le cas des monocristaux. Elle permet, dans les cas favorables, de déterminer la structure de bande $E(\vec{k})$ du matériau [32].

Si les électrons sont détectés dans une grande ouverture d'angle solide (demi-sphère), on est dans le cas de la photoémission intégrée. Le spectre d'électrons représente l'ensemble des transitions directes possibles dans toute la zone de Brillouin. Il est donc décrit par l'intégration de l'expression II.8 dans tout l'espace des \vec{k} et ceci nous donne une densité d'états électroniques pondérée par la densité d'états finaux dont l'effet est important en photoémission UV (faible énergie cinétique des électrons).

L'une des particularités de la photoémission UV est sa très bonne résolution. Celle-ci est due en grande partie à la faible largeur naturelle de la raie utilisée. A titre indicatif, la raie He I ($h\nu = 21.21 \text{ eV}$) a une largeur naturelle de l'ordre de 0.003 eV . Il faut toutefois noter que la résolution globale dans le spectre de photoémission est influencée par, d'une part, le type d'analyseur utilisé (voir chapitre III) et, d'autre part, la durée de vie de l'état excité.

En pratique, les trois types principaux d'informations que l'on recueille après traitements des spectres UPS sont :

- (i) - La bande de valence,
- (ii) - La relation de dispersion $E(\vec{k})$, et
- (iii) - Le travail de sortie de l'échantillon.

Voyons en détail l'importance de ces valeurs physiques qui caractérisent les matériaux.

(i) - La bande de valence (B.V) :

La structure électronique d'un solide se reflète dans l'allure de sa bande de valence (domaine jusqu'à ~ une dizaine d'eV en-dessous du niveau de Fermi). Celle-ci révèle les types de liaisons chimiques entre les éléments qui composent le solide, la nature et la position énergétique des niveaux liants et non-liants. Selon qu'au niveau de Fermi il y a des états ou bien une bande interdite, le matériau a un caractère métallique ou non. La photoémission UV, due à sa faible énergie d'excitation, n'explore que les états électroniques proche du niveau de Fermi.

D'autre part, lorsqu'on dépose un matériau en couche très mince (de quelques monocouches) sur un substrat, on peut suivre l'évolution de l'interface en effectuant une série de spectres pour des épaisseurs croissantes, avec des intervalles de quelques angströms. On observe sur le premier spectre la bande de valence caractéristique de la surface propre du substrat, puis les spectres évoluent jusqu'à représenter la bande de valence du matériau massif déposé lorsque l'épaisseur de la couche dépasse la profondeur d'analyse. On en déduit des informations concernant la nature abrupte ou diffuse de l'interface et les éventuels composés (chimiques) intermédiaires. On peut aussi avoir des informations sur la nature des liaisons à l'interface.

(ii) - La structure de bandes :

Les relations de dispersion $E(\vec{k})$ sont importantes pour décrire les solides cristallins en fonction de leurs propriétés macroscopiques intrinsèques (magnétiques, optiques, de transport, ...). La détermination expérimentale des structures de bandes est effectuée par ARUPS (voir plus haut). Des calculs de structures de bandes sur le siliciure d'erbium ont aussi été effectués par L. Magaud-Martinage (LEPES). Une discussion sur la comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques sera faite au chapitre VI.

(iii) - Le travail de sortie (ϕ) :

Les électrons de valence d'un solide ne peuvent pas sortir de celui-ci à cause d'une barrière de potentiel existant à la surface. Le travail de sortie (ϕ) est la mesure de cette barrière. On le définit comme la différence entre l'énergie de l'électron indépendant situé "immédiatement" à la surface du solide possédant une énergie cinétique nulle et l'énergie du niveau de Fermi. Le travail de sortie est un paramètre très important dont dépendent la plupart des propriétés électroniques et électriques (barrière de Schottky, effet photodiode, etc...). Cette grandeur physique, propre au matériau, varie avec la température et fluctue de quelques dixièmes d'eV selon son orientation cristalline et sa reconstruction de surface. Avec l'UPS, qui permet de le mesurer, nous avons déterminé expérimentalement le travail de sortie de l'erbium métal et celui du siliciure d'erbium.

1.3.b La photoémission X (XPS)

En plus de son utilisation pour sonder la bande de valence, la haute énergie du photon incident en régime XPS (de l'ordre du KeV) permet aussi d'accéder à l'énergie de liaison de niveaux électroniques des couches profondes (dites de cœur) de l'atome. Le nombre des niveaux de cœur et leur énergie de liaison approximative étant caractéristique de chaque élément, un spectre d'XPS peut être interprété comme étant la signature de l'élément. La photoémission X est sensible à des quantités très faibles, mais n'allant pas en deçà de 1%. Elle détecte tous les éléments sauf l'hydrogène et l'hélium qui n'ont pas de niveaux électroniques profonds. De plus, comme les photoélectrons proviennent d'une profondeur d'environ 50 \AA en dessous de la surface de l'échantillon, le poids des états de surface est faible. Le spectre de photoémission X représente donc la structure électronique du matériau "massif" au lieu de celle de la surface.

(i) - XPS en bande de valence :

En régime XPS, les électrons provenant de la bande de valence ont une énergie cinétique qui est nettement plus importante que dans le cas de l'UPS (en XPS, $h\nu \gg E_l$ avec $E_l =$ énergie de liaison des états). La densité d'états finaux est presque constante sur la largeur de la bande de valence car elle est constituée par le continuum des électrons libres. Le spectre de photoémission intégré reflète alors la densité d'état initiale $\rho(E)$ modulée par une section efficace de photoionisation $\sigma_{h\nu}(E)$ qui dépend de $h\nu$. La distribution énergétique totale $N(E, h\nu)$ peut alors s'exprimer sous la forme :

$$N(E, h\nu) \propto \sigma_{h\nu}(E) \rho(E) \quad (9)$$

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

$$\rho(E) = \sum_{l,i} \rho_{l,i}(E) \quad (10)$$

où les indices l et i correspondent respectivement au caractère de la fonction d'onde ($s,p,d\dots$) et à la nature de l'atome.

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

$$N(E_c) \propto \sum_{l,i} \sigma_{l,i}(h\nu) \rho_{l,i}(E) \quad (11)$$

avec $\sigma_i(h\nu)$ = les sections efficaces de photoionisation du niveau i calculées à l'état atomique.

En XPS, on est en régime de densité d'états (densité d'états finaux constante), alors qu'en UPS on est en régime de structure de bande où l'existence d'une structure de bande dans l'état final se fait sentir. La figure II.9 illustre cette différence.

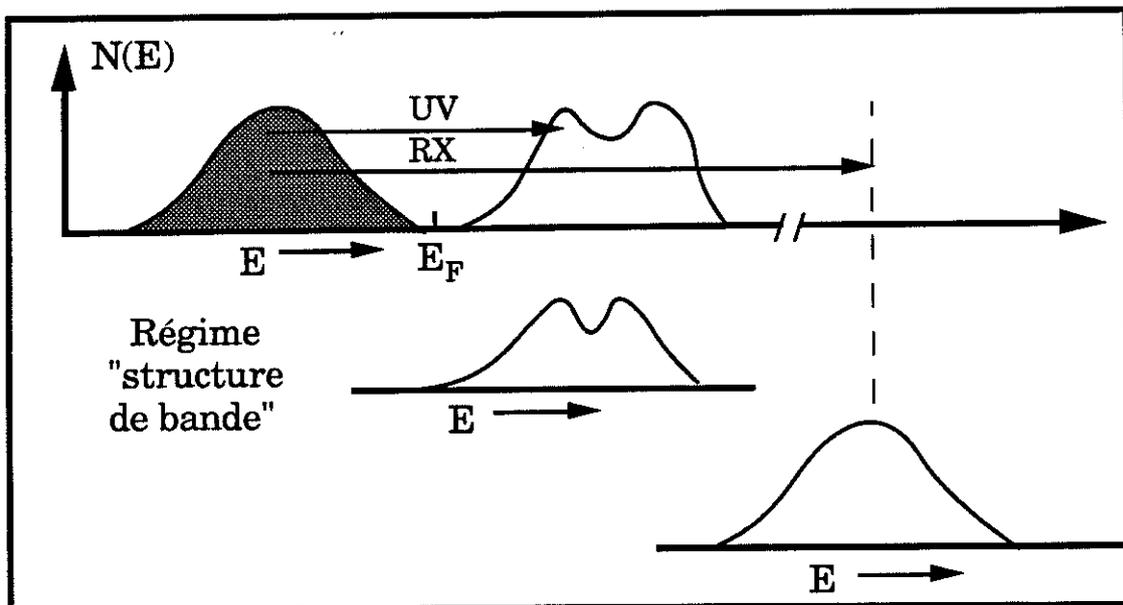


Figure II.9 : Illustration des relations existant entre les spectres XPS-UPS et la structure de bande du solide.

Quant à la résolution des spectres, elle est nettement moins bonne qu'en UPS, ceci à cause de la largeur naturelle de la raie XPS. A titre d'exemple, la raie Mg K_{α} non-monochromatisée a une largeur naturelle de 0.7 eV.

Nous voyons en tenant compte de ces considérations comparatives entre l'UPS et l'XPS, que l'utilisation conjointe des deux techniques est indispensable pour la caractérisation expérimentale complète de la structure électronique de la bande de valence. En particulier, la différence des sections efficaces de photoionisation qui, rappelons le, dépend de l'énergie d'excitation, permet dans des cas favorables de remonter au caractère des bandes.

(ii) - Energie de liaison et déplacement chimique :

Pour un élément donné, la position en énergie des niveaux profonds n'est unique qu'en première approximation. On observe expérimentalement des variations de position dépendantes de l'environnement chimique de l'élément. Ces déplacements reflètent les modifications du potentiel atomique moyen subi par ses électrons en fonction des liaisons chimiques mises en jeu. En effet, l'énergie d'un électron situé sur un niveau de cœur est déterminée par le potentiel attractif du noyau et par l'interaction repulsive de Coulomb avec les autres électrons. Les déplacements chimiques permettent ainsi l'identification et le dosage d'un élément sous différentes formes chimiques. Cette propriété fut à l'origine de l'acronyme ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). L'utilisation pratique du déplacement ESCA consiste donc à déterminer l'état chimique (degré d'oxydation, état de valence) des éléments. La façon dont on peut comprendre la relation entre ces déplacements chimiques et l'état électronique des atomes étudiés est la suivante :

L'énergie de liaison $E_i^{\chi}(i)$ d'un niveau électronique i dans un élément χ peut s'exprimer par la différence des énergies totales du système avant et après ionisation. Soit $E_i^i(N)$ l'énergie totale du système initial à N électrons et $E_i^f(N-1)$ l'énergie totale du système final à $(N-1)$ électrons. On a alors :

$$E_i^{\chi}(i) = E_i^f(N-1) - E_i^i(N) \quad (12)$$

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

$$E_i^f(N-1) - E_i^i(N) = |\varepsilon_i^{\chi}(i)| > 0 \quad (13)$$

avec $\varepsilon_i^{\chi}(i)$ = énergie du niveau i dans l'état initial. C'est l'énergie de liaison dans le sens de Koopmans, définie par rapport à l'énergie de Fermi E_F ($\varepsilon_i^{\chi}(i) < 0$).

La quantité $\varepsilon_i^{\chi}(i)$ va dépendre de l'état électronique et de l'environnement chimique de l'atome χ dans le solide, puisque ces deux facteurs affectent le potentiel vu par l'électron sur son niveau i . En réalité, les électrons de l'atome ionisé et de l'ensemble du solide vont réagir à la formation du trou i . Cette réaction va entraîner une diminution de l'énergie de l'état final $E_i^f(N-1)$ d'une quantité E_r^{χ} (appelée énergie de relaxation) par rapport à l'approximation des orbitales gelées. On a alors :

$$E_r^{\chi} = |\varepsilon_i^{\chi}(i)| - E_i^{\chi}(i) \quad (14)$$

Cette relation donne une bonne approximation de la valeur de $E_i^{\chi}(i)$. L'énergie de relaxation $E_r^{\chi}(i)$ (aussi appelée énergie de polarisation des électrons restants, en réponse à la création du phototrou) se décompose en deux termes :

$$E_r^\chi = E_{r_{ia}}^\chi(i) + E_{r_{ea}}^\chi(i) \quad (15)$$

avec $E_{r_{ia}}^\chi(i)$ = l'énergie de relaxation intra-atomique due à la relaxation des électrons propres de l'atome χ . Cette quantité, essentiellement atomique, doit varier assez peu avec l'environnement de l'atome dans le solide.

et $E_{r_{ea}}^\chi(i)$ = l'énergie de relaxation extra-atomique due essentiellement à l'interaction coulombienne entre le trou de cœur et les électrons de valence du solide. Elle peut donc varier avec l'environnement chimique de l'atome.

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

$$\Delta E_i^\chi(i) = \Delta |\varepsilon_i^\chi(i)| - \Delta E_{r_{ea}}^\chi(i) \quad (16)$$

$\Delta |\varepsilon_i^\chi(i)|$, considéré comme le vrai déplacement chimique, correspond aux variations d'énergies dans l'état initial. Il est relié à la structure électronique dans l'état fondamental. Du point de vue théorique, plusieurs approches de la chimie quantique peuvent être menées pour calculer ces déplacements ESCA. Dans le modèle le plus simple (modèle de potentiel électrostatique), on représente les atomes comme des sphères creuses, portant les charges des électrons de valence et ayant pour rayons les rayons de valence atomiques (*figure II.10*). En considérant simplement les lois d'électrostatiques régissant les interactions entre ces sphères chargées et les électrons de cœur enfermés à l'intérieur de ces sphères, on peut exprimer les déplacements ESCA selon l'expression en unités MKSA :

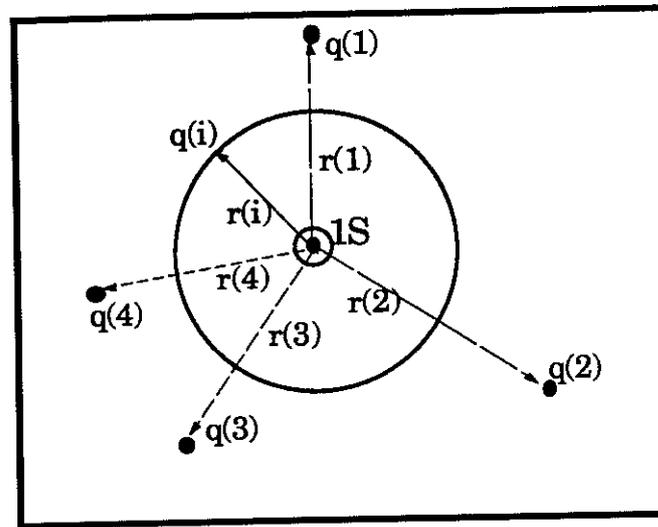


Figure II.10 : Modèle du potentiel électrostatique.

$$\Delta|\epsilon_l^{\chi(i)}| = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{q_{\chi(i)}}{r(i)} + \sum_{\chi' \neq \chi} \frac{q_{\chi'}}{r_{\chi\chi'}} \right) \quad (17)$$

ou, en unités pratiques, où le déplacement ESCA est exprimé en eV, les charges atomiques en fractions d'électrons et les distances en angströms :

$$\Delta|\epsilon_l^{\chi(i)}| = 14.4 \left(\frac{q_{\chi(i)}}{r(i)} + \sum_{\chi' \neq \chi} \frac{q_{\chi'}}{r_{\chi\chi'}} \right) \quad (17')$$

où $q_{\chi(i)}$ est la charge de l'atome χ dont le déplacement ESCA est mesuré au niveau (i) de rayon de valence $r(i)$. $q_{\chi'}$ sont les charges résidant sur les autres atomes voisins de l'atome χ et à des distances $r_{\chi\chi'}$ de celui-ci. Pour un solide, la somme $\sum q_{\chi'} / r_{\chi\chi'}$ est l'énergie réticulaire ou énergie de Madelung de l'atome χ .

Le modèle du potentiel électrostatique permet de comprendre que l'énergie de liaison des niveaux de cœur d'un atome augmente algébriquement avec la charge partielle portée par celui-ci ou encore avec son degré d'oxydation. Dans les expressions II.17, les deux contributions au déplacements chimiques (la première intra-atomique : $q_{\chi} / r(i)$,

la deuxième inter-atomique : $\sum q_{x'}/r_{x'x}$) sont toujours de signe contraire, les charges de valence étant toujours transférées d'un atome vers ses voisins (et non à l'infini). En conséquence, les déplacements ESCA n'excèdent jamais la valeur de 15 eV ; en règle générale, la majorité de ceux-ci n'excède pas 4 à 5 eV (voir exemples figures II.12). Le modèle permet également de déduire que les atomes à rayons de valence les plus faibles présentent les déplacements ESCA les plus importants, et que les déplacements présentent la même valeur pour tous les niveaux de cœur d'un même atome.

Il faut cependant se rappeler que la variation du terme de relaxation extra-atomique n'est en général pas négligeable devant le déplacement chimique vrai. Il est donc nécessaire d'avoir une estimation de $\Delta E_{rea}^x(i)$ pour interpréter correctement les variations d'énergie de liaison d'un niveau en terme de modification de l'état électronique fondamental d'un atome entre deux composés différents. Cependant, une combinaison des déplacements d'XPS et d'Auger (voir plus loin) permet de le déterminer afin d'accéder au déplacement chimique vrai et d'en déduire le transfert de charge.

(iii) - Phénomènes multi-électroniques :

Dans l'hypothèse du processus à un seul électron, chaque photon ne peut exciter qu'un seul électron et l'énergie finale de cet électron reflète l'énergie de son état initial. Nous avons, jusqu'à présent, considéré le cas simple où les transitions n'apparaissent qu'entre deux états uniques, l'initial et le final. Or, dans la réalité, les processus sont souvent plus complexes à cause des différentes interactions qui conduisent à plus d'un état final. Lorsque plusieurs états finaux existent, le processus de photoionisation peut peupler chacun d'eux. C'est le cas, par exemple, dans les matériaux possédant des éléments à couche 3d ou 4f incomplètes. Alors, le trou créé dans le niveau profond interagit avec le trou de la couche externe et plusieurs configurations de spin d'énergies différentes

existent. Le pic d'émission n'est plus simple, il est divisé en un "multiplet" dont chacune des composantes reflète la multiplicité de la configuration correspondante.

* *Les multiplets des niveaux de cœur et le "shake-up" :*

On s'intéresse à un niveau de cœur (n, l) entièrement occupé par $2(2l + 1)$ électrons ($n =$ nombre quantique principal, $l =$ moment orbital). L'état initial du système est 1S_0 ($L = S = J = 0$). Après la photoémission, l'électron laisse un trou dans la couche (n, l) . La configuration électronique de l'ion restant est $nl^{2(2l + 1) - 1}$ et L et S prennent de nouvelles valeurs correspondant à cette nouvelle situation. Selon la règle de Hund, S est maximal et L prend la plus grande valeur autorisée pour ce même S . Dans notre cas où il manque qu'un seul électron, $S = 1/2$ et $L = 1$. Dans le cas où le couplage spin-orbite est prépondérant sur d'autres types de couplages (couplage de Russel-Sanders), J peut prendre les valeurs $L + S$ et $L - S$ si $L > 0$, et S si $L = 0$. Comme la couche (n, l) n'est plus qu'à moitié remplie dans notre cas, l'état fondamental de l'ion est tel que $J = L + S$ et l'état excité, tel que $J = L - S$. L'énergie nécessaire pour faire passer l'ion final de son état fondamental à son état excité (énergie de couplage) est fournie par l'électron éjecté. Ce dernier voit ainsi son énergie cinétique diminuée de la valeur de l'énergie de couplage. On a donc deux pics (un doublet) pour la photoémission de ce même niveau initial (n, l) ; l'un correspond à l'ion dans l'état final fondamental $^{2S+1}L_{L+S}$ et l'autre, à l'ion dans l'état final excité $^{2S+1}L_{L-S}$. Ce dernier est situé à une énergie de liaison plus élevée de la valeur de l'énergie de couplage. Les intensités de chacun de ces pics du doublet, respectivement $I(J = L + S)$ et $I(J = L - S)$, sont dans le rapport de probabilités d'existences d'états correspondants :

$$\frac{I(J = L + S)}{I(J = L - S)} = \frac{2(L + S) + 1}{2(L - S) + 1} = \frac{L + 1}{L} \quad (18)$$

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

apparaît alors une asymétrie dans le pic d'autant plus prononcée que la densité électronique au niveau de Fermi est élevée. La forme des raies a été calculée par Doniach et Sunjic [33]. La figure II.11.a illustre la comparaison des effets multi-électroniques dans le cas des matériaux isolants et métalliques. La figure II.11.b montre la différence d'asymétrie d'un doublet ($4f_{5/2}$ et $4f_{7/2}$) de deux métaux, l'or présentant une faible densité d'état au niveau de Fermi, et le platine, au contraire, une forte densité d'état.

**** Les satellites plasmons :**

Quant aux satellites plasmons, ils sont dus à l'interaction entre le photoélectron et les électrons de valence. Dans le spectre, ceci se manifeste par la présence de pics vers les fortes énergies de liaison à des positions bien définies du pic principal ($\Delta E \sim 17$ eV pour les plasmons de volume, et ~ 11 eV pour les plasmons de surface dans le cas du silicium). L'analyse fine de ces plasmons rentre dans le cadre de la spectroscopie de perte d'énergie (dite EELS). La figure II.13 illustre un spectre du niveau de cœur 2s du silicium accompagné de ses plasmons de volume régulièrement espacés de 17 eV.

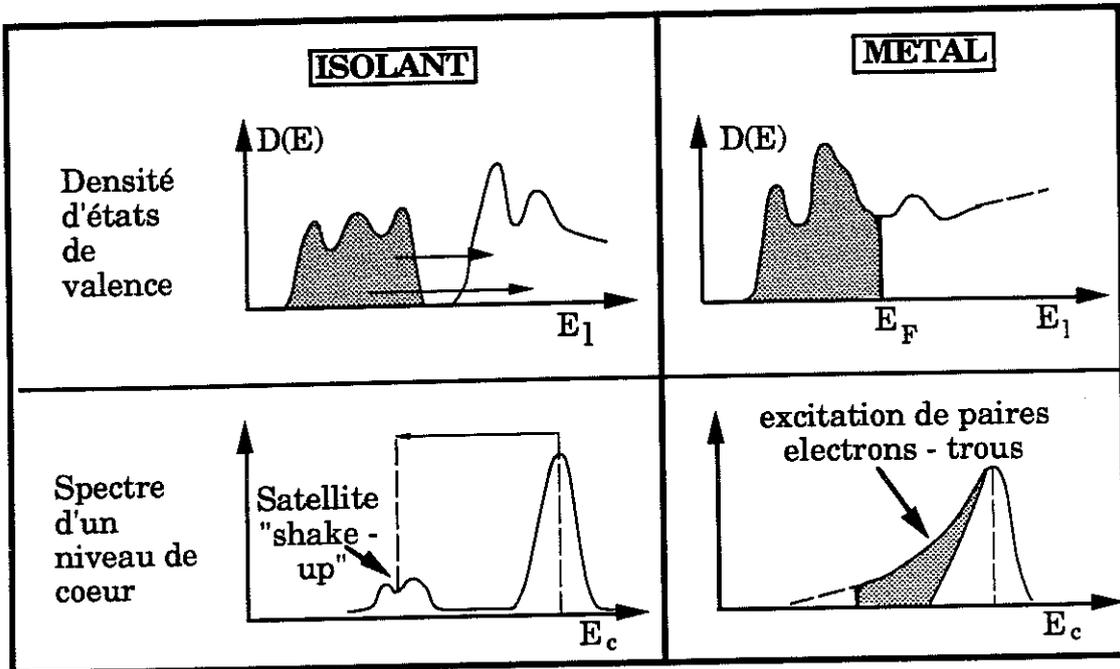


Figure II.11.a : Effet multiélectronique dans le cas de composés isolants et métalliques.

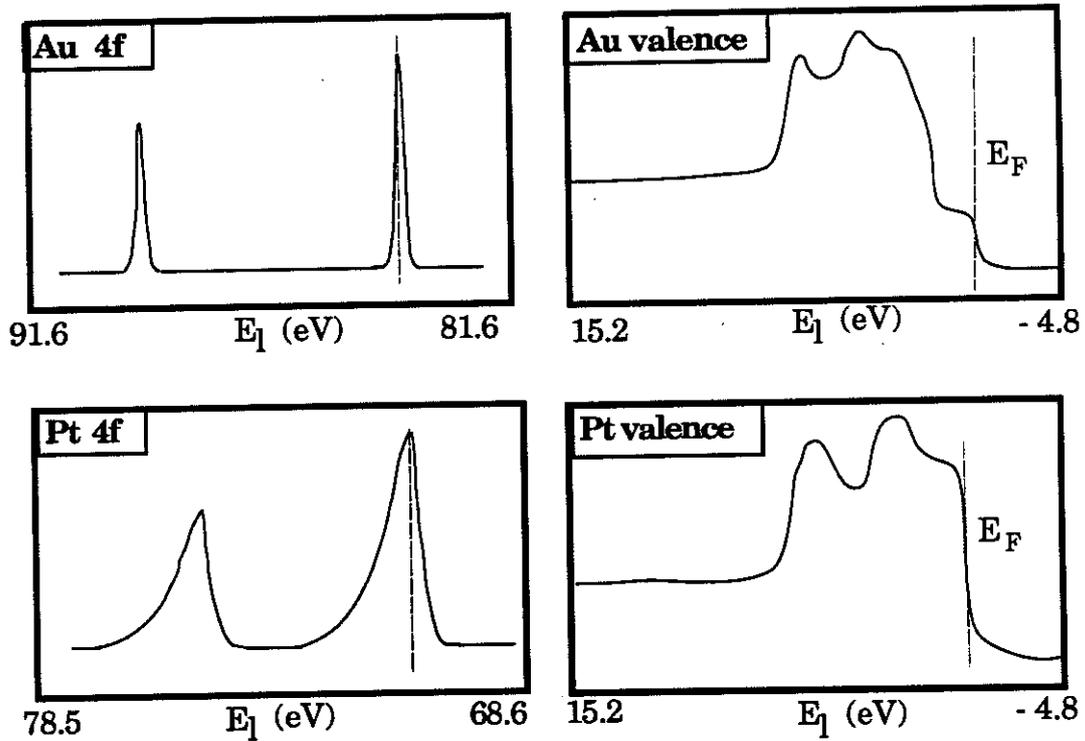
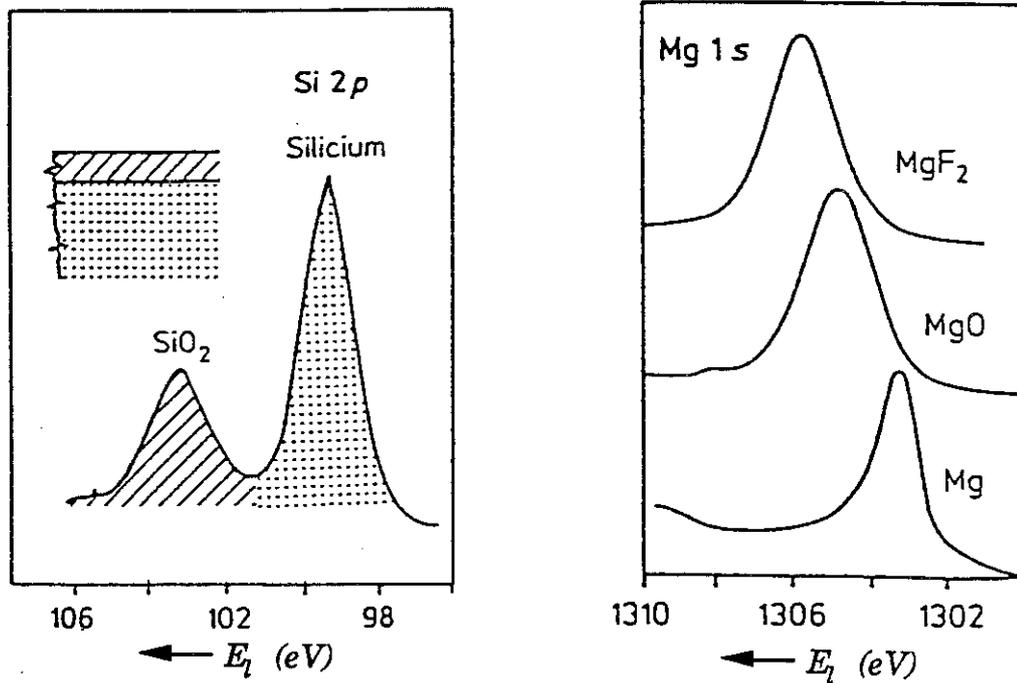


Figure II.11.b : Doublet 4f et bande de valence et de l'or et du platine.



(a) : Existence de deux composés dans un échantillon hétérogène (silicium oxydé).

(b) : Comparaison des énergies des raies du Mg pour 3 échantillons différents (Mg, MgO, MgF₂).

Figures II.12 : Illustrations du déplacement chimique

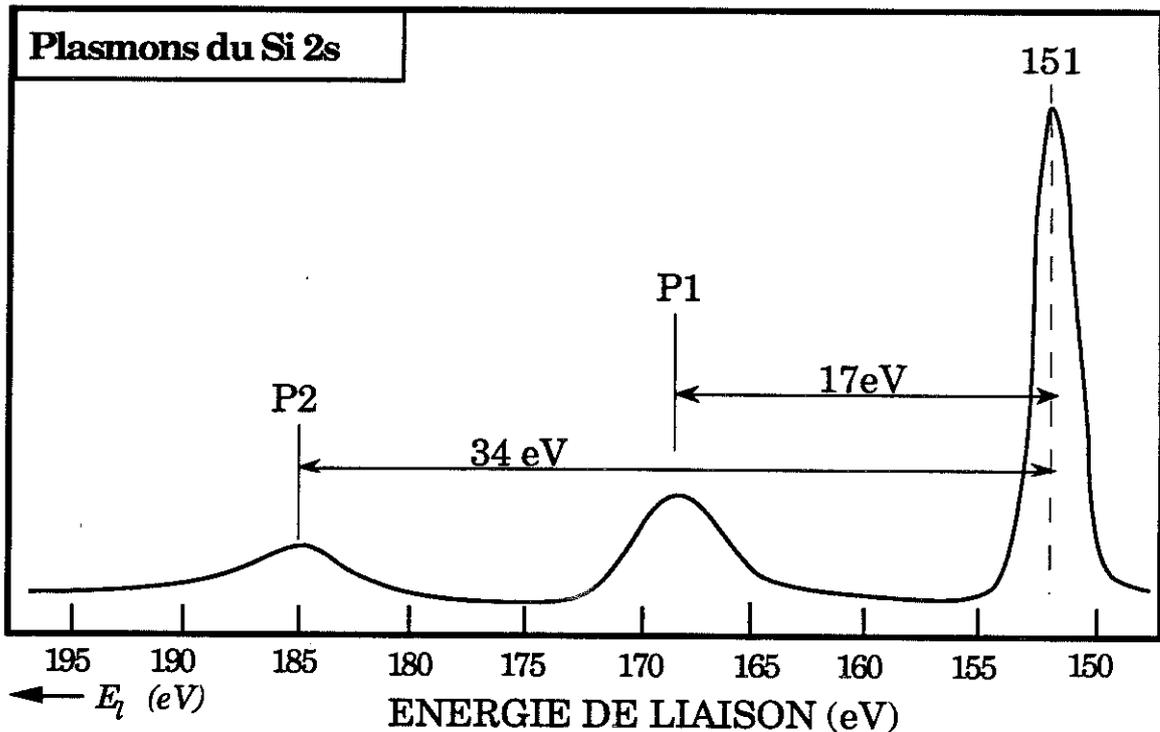


Figure II.13 : Spectre XPS du niveau 2s du silicium avec deux plasmons de volume régulièrement espacés de 17 eV.

2. LA SPECTROSCOPIE D'ELECTRONS AUGER (AES)

La photoémission XPS, telle que décrite plus haut, concerne le photoélectron créé par une excitation des rayons X. Sur les spectres expérimentaux de photoémission, apparaissent aussi des structures liées au processus de désexcitation de la photolacune. Ces structures sont ce qu'on appelle les pics Auger. Leur origine est la suivante :

Un atome ionisé par un faisceau d'électrons (ou par un rayonnement X d'énergie allant de 10^3 à 10^5 eV) peut se désexciter suivant deux processus concurrentiels, l'énergie étant dégagée respectivement sous forme d'un photon X ou d'un électron Auger (*fig. II.14.a*). La probabilité d'émission pour les deux processus en fonction du nombre atomique Z de l'élément est schématisée dans la *figure II.14.b*. Dans notre cas, nous ne nous intéresserons qu'au processus Auger. La fluorescence X n'a pas été utilisée dans notre travail.

2.1 PRINCIPE DE L'EMISSION AUGER

Le processus d'Auger est un mécanisme mettant en jeu trois étapes (*fig. II.14*) :

- (i) - Création d'un trou sur un niveau de cœur i sous l'impact du faisceau d'électrons ou d'un rayonnement X sur un atome d'un élément donné.
- (ii) - Désexcitation de l'état ionisé : un électron de niveau moins énergétique j vient combler ce trou i libérant une énergie $E_I(i) - E_I(j)$.
- (iii) - Emission de l'électron Auger : cette énergie libérée est communiquée à un autre électron, dit Auger, d'une couche k . Celui-ci est éjecté hors de l'atome.

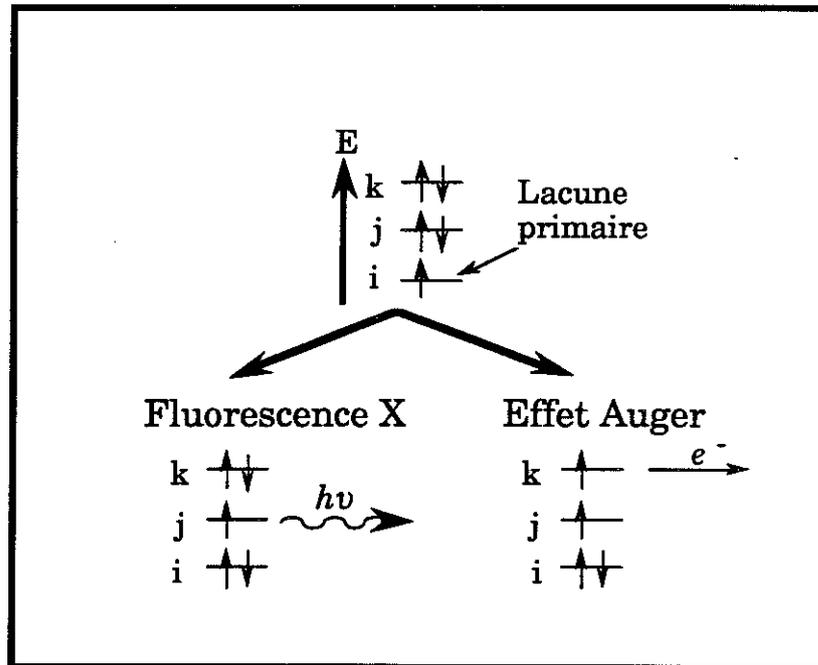


Figure II.14.a : Illustration du processus Auger et fluorescence X lors de la création d'un trou sur une couche profonde.

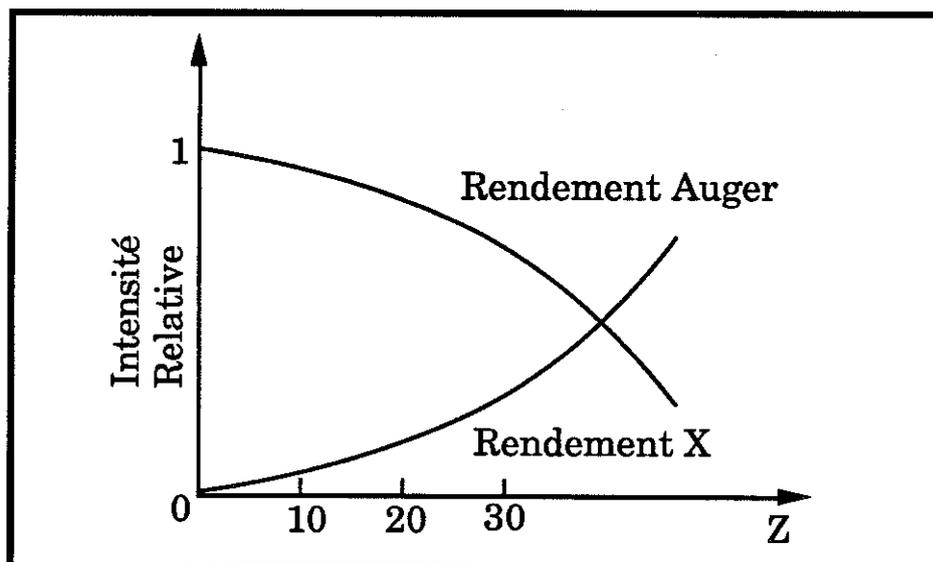


Figure II.14.b : Intensité des électrons Auger et du rayonnement X pour un trou créé sur la couche K en fonction du nombre atomique Z .

En première approximation, l'énergie cinétique mesurée de l'électron Auger E_A est donnée par :

$$E_c(i,j,k) = E_l(i) - E_l(j) - E_l(k) \quad (19)$$

où $E_l(i)$ = Energie de liaison du niveau où se produit la lacune (i),
 $E_l(j)$ = Energie du niveau initial de l'électron qui comble le trou (j),
 et $E_l(k)$ = Energie du niveau (k).

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

2.2 NOTATION DE LA TRANSITION AUGER

Les transitions sont notées : $A_{i,j,k}$

où A est le symbole chimique de l'atome en cause et i, j et k sont les niveaux définis ci-dessus (fig. II.15). On utilise le plus souvent la notation de la spectroscopie atomique :

$K \rightarrow$ correspond au niveau $1s$

$L_1 \rightarrow 2s$

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

$M_1 \rightarrow 3s$

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

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

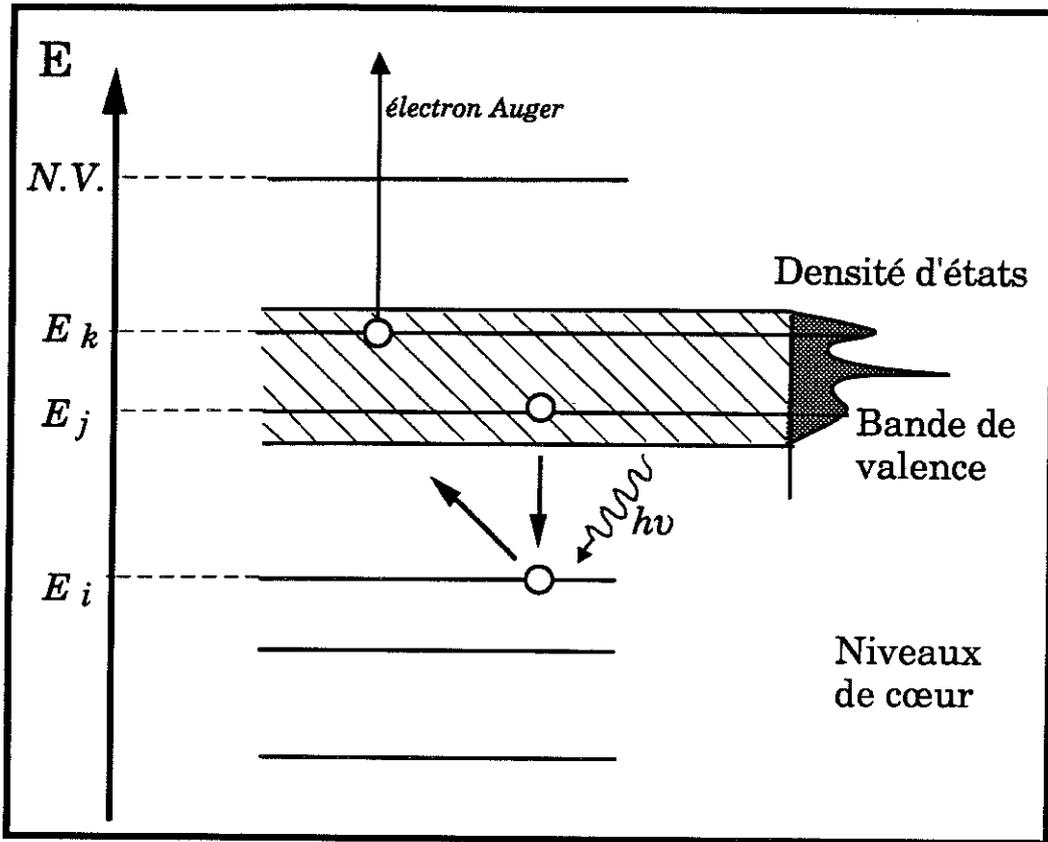


Figure II.15 : Processus d'émission d'un électron Auger dans un solide (exemple de la transition LVV).

2.3 ENERGIE DE LA TRANSITION AUGER

En fait, la relation II.19 n'est qu'approchée, car comme dans le cas de l'XPS, il y a relaxation des niveaux atomiques due à la création de trous. On a alors :

$$E_c(i,j,k) = E_i(i) - [|\varepsilon_l(j)| + |\varepsilon_l(k)| - E_r(j,k) + F(j,k)] \quad (20)$$

où $\varepsilon_l(j)$ et $\varepsilon_l(k)$ sont les énergies de liaison au sens de Koopmans des niveaux (j) et (k) respectivement ;

$E_r(j,k)$ est l'énergie de relaxation due à l'existence de deux trous (j) et (k) ;

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

En posant :

$$|\varepsilon_l(j)| = E_l(j) + E_r(j) \quad \text{et} \quad |\varepsilon_l(k)| = E_l(k) + E_r(k), \quad (21)$$

$E_r(j)$ et $E_r(k)$ étant les énergies de relaxation dues à la création des trous j et k séparément, la relation II.20 devient :

$$E_c(i,j,k) = E_l(i) - E_l(j) - E_l(k) + R_s(j,k) - F(j,k) \quad (22)$$

avec $R_s(j,k) = E_r(j,k) - E_r(j) - E_r(k)$

Comme dans le cas de la photoémission X, l'énergie cinétique d'une transition Auger varie aussi avec l'environnement de l'élément. Le déplacement chimique nous renseigne donc sur le type de liaison présent et sur le transfert de charge. On va, de ce fait, s'intéresser à la valeur de $\Delta E_c(i,j,k)$.

* *Cas d'une transition ne mettant en jeu que les niveaux de cœur :*

$$\Delta E_c(i,j,k) = \Delta E_l(i) - \Delta E_l(j) - \Delta E_l(k) + \Delta R_s(j,k) - \Delta F(j,k) \quad (23)$$

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

d'où $\Delta F(j,k) = 0$.

Si l'on se place dans le cas où $j = k$ (cas de la raie Auger Si KLL par exemple), la relaxation n'est qu'extra-atomique (E_{rea}). On peut alors montrer [34,35] que :

$$\Delta E_c(i,j,j) = \Delta E_l(i) - 2 \Delta E_l(j) + 2 \Delta E_{rea}(j) \quad (24)$$

On définit le paramètre Auger α qui définit la modification de liaison chimique :

$$\alpha = E_c(i,j,j) + 2E_l(j) - E_l(i) \quad (25)$$

Partant des équations II.24 et II.25, la variation de α s'écrit :

$$\Delta\alpha = 2 \Delta E_{rea}(j) \quad (26)$$

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

$$\Delta E_c^{Si}(K,L,L) + \Delta E_l^{Si}(L) = 2 \Delta E_{rea}(L) = \Delta\alpha \quad (27)$$

$$\text{et} \quad \Delta E_l^{Si}(L) = -\Delta V - \frac{\Delta\alpha}{2} \quad (28)$$

où $\Delta V = \Delta |\mathcal{E}_l^{Si}(L)|$ est la variation du potentiel du niveau L (Si 2p).

**** Cas d'une transition Auger mettant en jeu des électrons de la bande de valence (Auger CVV) :**

Dans ce cas, les trous étant délocalisés, les interactions coulombiennes seront faibles. Le terme $U_c = R_s(j,k) - F(j,k)$ peut être négligé devant l'énergie de la transition, mais la relation II.16 reste toujours valable. En réalité, ceci n'est vrai que dans le cas des métaux

simple (l'Al par exemple) et dans Si où les électrons sont délocalisés. Dans le cas des métaux de transition, contrairement, les effets de corrélation deviennent importants, surtout pour les éléments de fin de série (tel que Cu) [36].

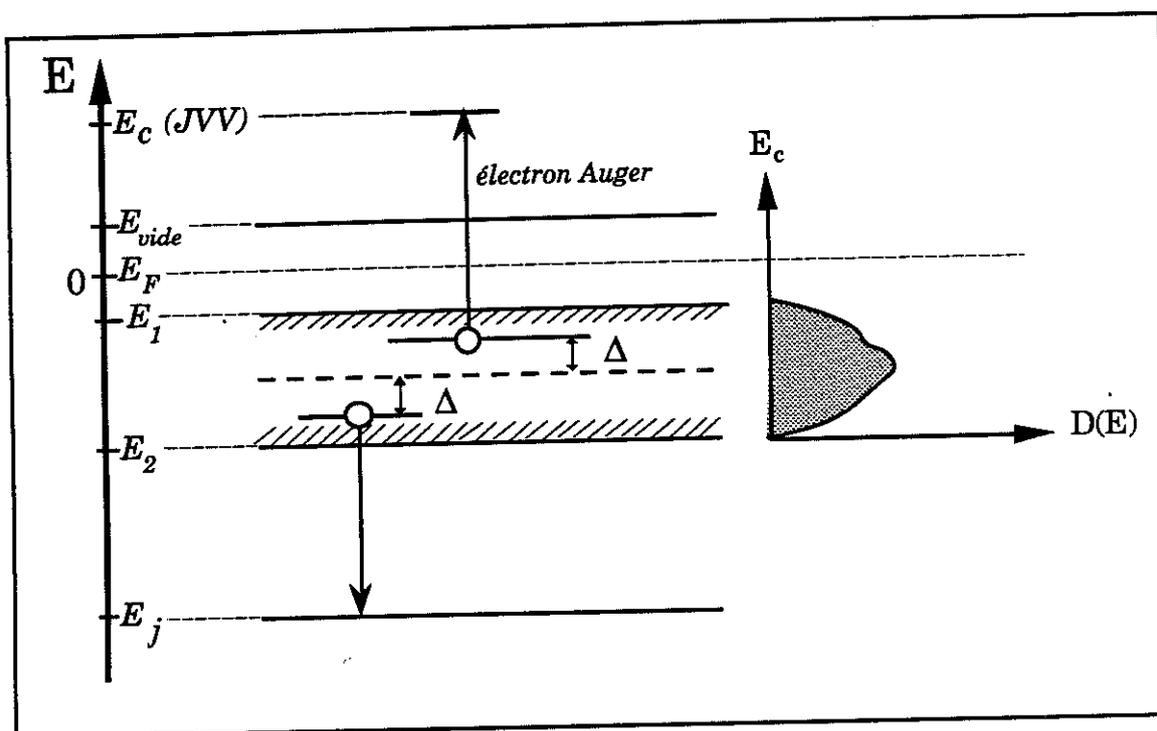


Figure II.16 : Schéma d'une transition Auger du type CVV et correspondance avec le spectre expérimental obtenu.

L'information essentielle obtenue lors d'une transition Auger de type CVV vient de la forme de la raie. En effet, si l'on néglige le terme d'interaction coulombienne ($U_c \sim 0$), l'énergie d'une transition Auger de type CVV peut s'écrire (fig. II.16) :

$$E(j, V, V) = E_j - (E_V - \Delta) - (E_V + \Delta) = E_j - 2E_V \quad (29)$$

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

$$E_{\min}(j, V, V) = E_j - 2E_2$$

$$E_{\max}(j, V, V) = E_j - 2E_1$$

Leur différence :

$$E_{max}(j, V, V) - E_{min}(j, V, V) = 2 (E_2 - E_1) \quad (30)$$

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

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

$$I(E^x(j, V, V)) = \int_{\Delta} |M(E_V, \Delta)|^2 D(E_V - \Delta) D(E_V + \Delta) d\Delta \quad (31)$$

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

$$I(E^x(j, V, V)) \sim \int_{\Delta} D(E_V - \Delta) D(E_V + \Delta) d\Delta \quad (32)$$

Cette expression montre que la forme de la raie Auger n'est autre que l'auto-convolution de la densité d'états partielle de la bande de valence de l'élément.

La transition Auger CVV est donc un moyen indirect d'accéder à la DOS partielle d'un élément χ dans un composé donné. Dans le cas des composés à base de silicium (siliciures de métaux de terres rares par exemple), la DOS partielle du Si est inaccessible en photoémission. Ceci est dû au fait que les spectres de photoémission sont dominés par les états du métal qui ont des sections efficaces d'ionisation plus fortes. La raie Auger Si LVV reflètent la densité d'états partielle (essentiellement p à cause des effets d'éléments de matrice) du silicium. Elle permet de mettre en évidence les modifications de la structure électronique locale du silicium lorsqu'on passe du Si pur à un siliciure quelconque.

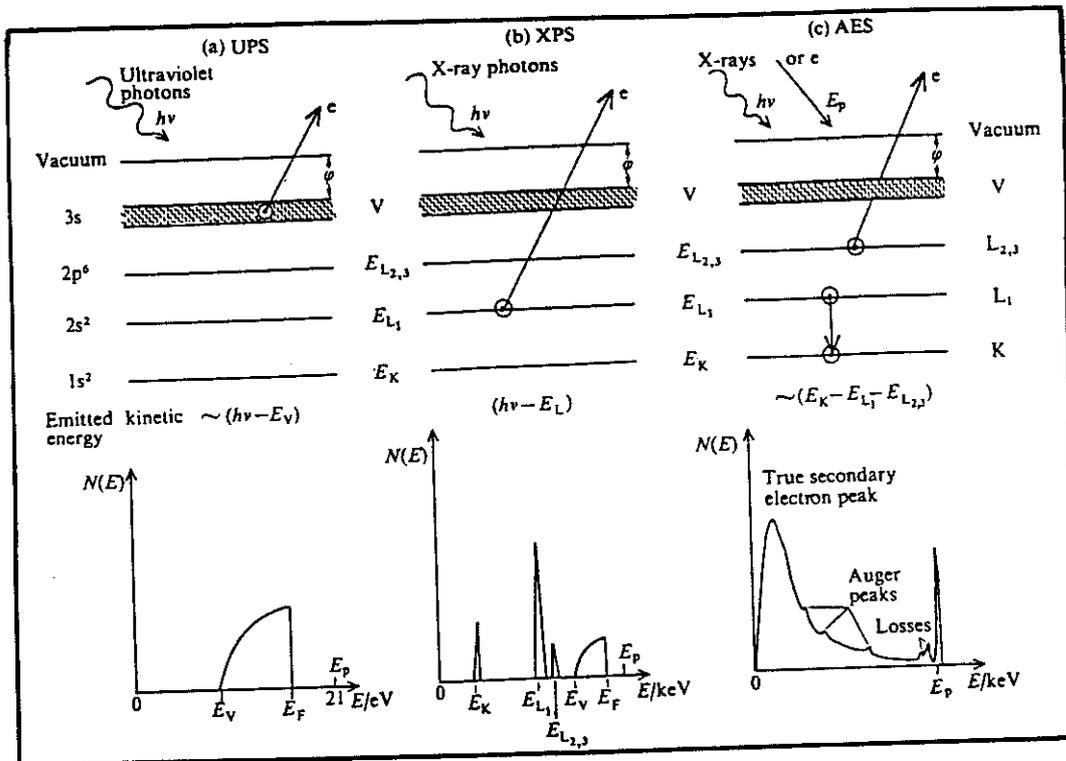


Figure II.17 : Illustration des trois types de spectroscopies (UPS, XPS, AES) avec leurs spectres représentatifs [37].

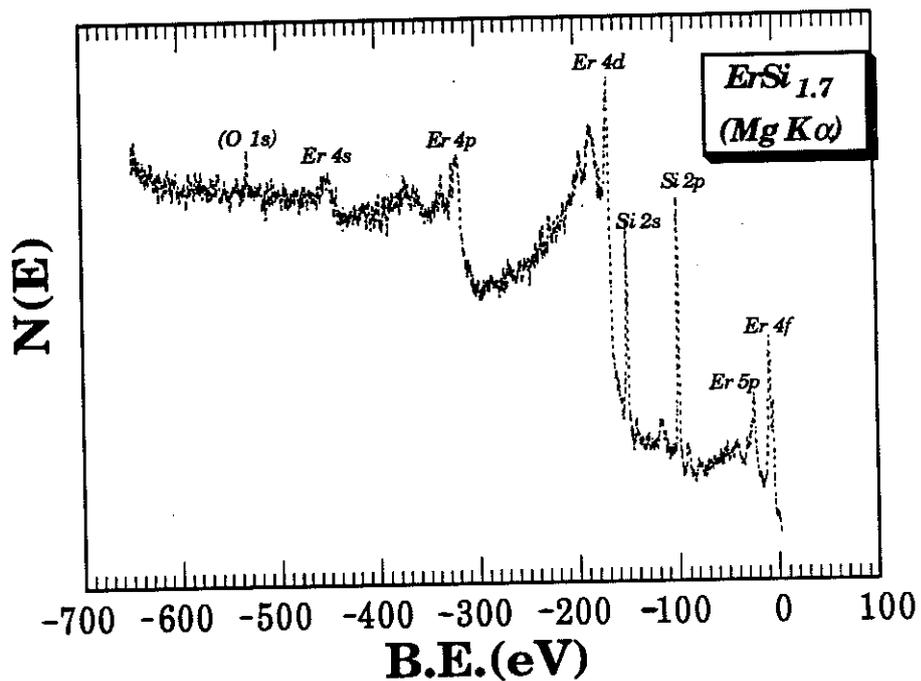


Figure II.18 : Exemple d'un spectre expérimental obtenu sur $ErSi_{1.7}$.

3. L'ANALYSE QUANTITATIVE

Dans cette partie, nous nous intéresserons à l'aspect quantitatif de la spectroscopie des photoélectrons et la spectroscopie Auger. Dans le cas d'un échantillon homogène avec une surface plane, l'intensité du pic de photoélectrons ou d'électrons Auger d'un atome peut être reliée à sa concentration atomique N au moyen d'un modèle proposé par Henke [38] et Fadley [39].

3.1 DETECTION DES ELEMENTS

Le nombre de photoélectrons dI émis dans une direction θ provenant d'une couche d'épaisseur dz située à une profondeur z (fig. II.19) est donné par la relation suivante :

$$dI(\theta) = N \phi \sigma T(E) \exp\left(\frac{-z}{\lambda(E) \cos\theta}\right) \frac{dz}{\cos\theta} \quad (33)$$

- où N = la concentration atomique de l'élément à détecter,
 ϕ = flux de photons,
 σ = section efficace d'ionisation,
 $\lambda(E)$ = libre parcours moyen des électrons photoémis,
 $T(E)$ = transmission de l'analyseur à l'énergie des électrons émis,
 et θ = angle de détection par rapport à la normale à l'échantillon.

L'intégration de l'équation II.33 de la surface jusqu'à une profondeur Z donne :

$$I(\theta) = k N \phi \sigma T(E) \lambda(E) \left[1 - \exp\left(\frac{-Z}{\lambda(E) \cos\theta}\right) \right] \quad (34)$$

avec k = la constante d'intégration.

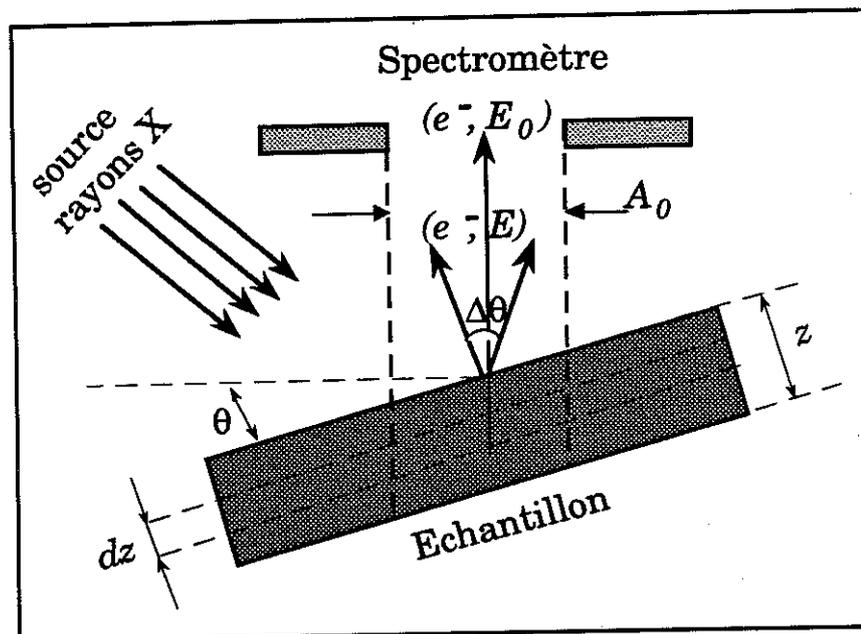


Figure II.19 : Géométrie de détection dans un spectromètre à électrons.

Rappelons que 95% du signal provient d'une profondeur inférieure ou égale à $3\lambda(E)$ (voir § 1.2.ii). L'épaisseur effectivement analysée est égale à $3\lambda\cos\theta$ et donc, en faisant varier l'angle θ de détection des électrons, il est possible de faire varier la profondeur analysée. Nous avons utilisé cet aspect quantitatif de l'ESCA lors de l'étude des couches superficielles. Cette propriété permet la détection des éléments jusqu'à $1/100^{\text{ème}}$ de la monocouche présente sur une surface, soit 10^{14} atomes / cm^2 .

3.2 DETERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN MATERIAU

Une étude quantitative absolue des éléments contenus dans un échantillon nécessiterait la connaissance de plusieurs paramètres. Or, en première approximation, une comparaison d'intensités relatives de pics provenant d'un élément avec ceux d'un autre élément du même matériau généralement donne une bonne estimation de la composition de l'échantillon. C'est pour cette raison que nous ne nous sommes intéressés qu'à l'intensité relative d'un pic a d'un élément A comparée à celle d'un autre pic b issu d'un autre élément B :

$$\frac{I_a}{I_b} = \frac{N_a \sigma_a T_a(E) \lambda_a(E)}{N_b \sigma_b T_b(E) \lambda_b(E)} \quad (35)$$

ce qui nous permet de mesurer la composition du composé :

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{I_a \sigma_b T_b \lambda_b}{I_b \sigma_a T_a \lambda_a} \quad (36)$$

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

- Les libres parcours moyens sont mal connus : la figure II.5 nous donne une idée sur la dispersion des valeurs de λ obtenues expérimentalement par différents auteurs. En ce qui nous concerne, nous avons utilisé les valeurs tabulées par Penn ^[30] qui donnent λ pour des matériaux purs. Nous avons du faire une hypothèse dans le cas des composés : pour un siliciure riche en silicium (c'est le cas de ErSi_{1.7}) nous avons supposé que λ est très proche de sa valeur dans le silicium pur. Pour un siliciure riche en métal, nous avons supposé la réciproque.
- La transmission de l'analyseur en fonction de l'énergie est souvent mal connue. Pour contourner ce problème, on essaie d'utiliser des pics d'énergies très proches, de sorte que

$$\frac{T_a}{T_b} \approx \frac{\lambda_a}{\lambda_b} \approx 1.$$

- L'intensité I est déterminée par l'aire du pic. Or, pour extraire la contribution réelle du signal, donc pour déterminer l'aire d'un pic, il faut supprimer le fond continu dû aux électrons secondaires. Il n'est pas évident d'estimer l'allure d'une fonction "fond" réaliste. L'approximation la plus souvent faite est une soustraction linéaire ou intégrale du fond. Cette méthode est assez correcte dans le cas des pics symétriques, mais dans le cas de pics asymétriques, elle tend à sous-estimer l'aire réelle du pic.

En réalité, pour lever toutes les contraintes liées aux faits que les libres parcours moyens et la fonction de transmission de l'analyseur sont mal connus, on essaie d'utiliser des pics d'énergies voisines de sorte que nous aurons sensiblement $\lambda_a \approx \lambda_b$ et $T_a \approx T_b$. On aura alors :

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{I_a \sigma_b}{I_b \sigma_a} \quad (37)$$

3.3 DETERMINATION DU MODE DE CROISSANCE

L'analyse des intensités des signaux issus du substrat et du dépôt en fonction de la quantité déposée permet d'avoir des renseignements sur le comportement de l'interface et de remonter au mode de croissance.

3.3.a Les types d'interfaces

Les trois cas à considérer lors du dépôt d'un matériau sur un substrat sont :

(i) - *Interface réactive :*

La formation d'un composé stable dans la couche déposée se manifeste dans le spectre des niveaux de cœur par la poussée d'un pic déplacé de quelques eV par rapport à celui du substrat. Les intensités de ces deux pics permettent d'obtenir à la fois l'épaisseur et la concentration atomique de la couche de ce composé (voir plus haut). Dans la situation où les deux pics sont irrésolus (très faible déplacement chimique), il est possible de mettre en évidence la formation d'un composé à partir de la variation de l'intensité des niveaux de cœur en fonction de dépôt. Elle est indiquée par un rapport constant entre les signaux provenant des constituants du composé de surface et est facilement mise en évidence dès que l'épaisseur est suffisamment grande (~ 3 fois le libre parcours moyen des électrons en considération) pour que la contribution du

substrat sous-jacent devienne négligeable. Quand l'épaisseur de la couche de ce composé est très faible, il apparaît un point d'inflexion dans la courbe de variation de l'intensité avec le dépôt.

(ii) - Interface diffuse :

Dans ce cas, les pentes des courbes d'intensités des signaux du dépôt et du substrat sont inférieures à celles prévues pour une interface abrupte. En pratique, les variations d'intensités des transitions ESCA ou Auger dans ces systèmes se présentent comme dans le cas d'une croissance par îlots. Pour distinguer entre les deux modes, on doit faire appel à d'autres renseignements fournis par les variations de l'énergie de liaison des niveaux de cœur, des spectres UPS et de l'analyse angulaire de l'intensité. Avec ces nouvelles données, il est possible de construire ensuite un modèle de l'interface compatible avec les variations des intensités.

(iii) - Interface abrupte :

C'est le cas d'un substrat recouvert d'un dépôt non-réactif. L'intensité du signal provenant du substrat décroît exponentiellement en fonction de l'épaisseur du dépôt.

3.3.b Les modes de croissances

Il existe trois types de croissance :

- (i) - Frank-van der Merwe (couche par couche),
- (ii) - Volmer-Weber (îlots tridimensionnels),
- (iii) - Stranski-Kranstanov (une / deux couche(s) suivie d'une croissance par îlots).

(i) - Croissance Frank-Van der Merwe :

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

$$I_s = I_s^\infty \exp\left(-\frac{nd}{\lambda_s^d}\right) \quad (38)$$

avec I_s^∞ = intensité du substrat propre,

d = épaisseur d'une monocouche,

n = nombre de monocouches du dépôt,

λ_s^d = libre parcours moyen des électrons du substrat dans le dépôt.

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

$$I_d = \sum_{j=0}^n i_0 \exp\left(-\frac{j d}{\lambda_d^d}\right) \quad (39)$$

avec i_0 = l'intensité due à un plan,

et λ_d^d = libre parcours moyen des électrons du dépôt dans ce dernier.

En sommant, on obtient :

$$I_d = I_0 \frac{1 - \exp\left(-\frac{nd}{\lambda_d^d}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_d^d}\right)} \quad (40)$$

En prenant l'expression de l'intensité d'un signal d'un dépôt d'épaisseur infinie,

$$I_d^\infty = \frac{I_0}{1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_d^d}\right)} \quad (41)$$

l'expression II.40 devient :

$$I_d = I_d^\infty \left[1 - \exp \left(- \frac{n d}{\lambda_d} \right) \right] \quad (42)$$

Les équations II.38 et II.39 montrent que la variation de I_s et I_d , en fonction de l'épaisseur du dépôt, est représentée sous forme d'exponentielles fonction de n .

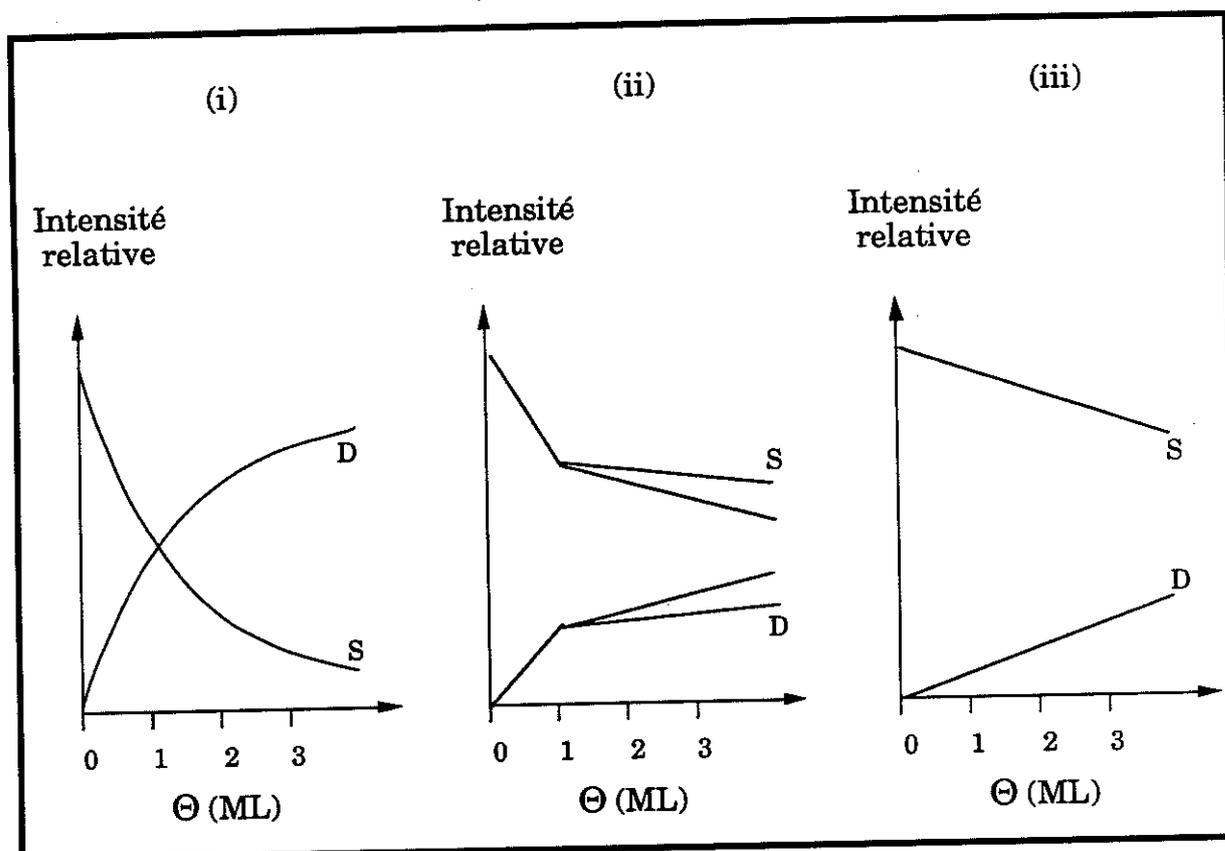
(ii) - *Croissance Stranski-Krastanov :*

Dans ce mode, il y a formation d'une couche bidimensionnelle d'épaisseur voisine d'une monocouche suivie d'une croissance en îlots. Au-delà d'une monocouche, le signal du substrat (dépôt) s'atténue (augmente) moins vite que pour une croissance couche par couche.

(iii) - *Croissance Volmer-Weber :*

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

Les figures II.20 représente l'évolution des intensités du substrat et du dépôt pour les 3 types de mode cités ci-dessus. En fait, ce cas de figure n'est vrai que lorsque l'épaisseur des îlots n'est pas trop faible par rapport au libre parcours moyen λ des électrons mis en jeu. Dans le cas où l'épaisseur des îlots est très faible devant λ (îlots plats) l'évolution des intensités de dépôt et de substrat sera identique pour les 3 types de modes (i, ii et iii) dans le domaine de la sous monocouche.



Figures II.20 : Amplitude des signaux XPS du dépôt (D) et du substrat (S) en fonction de l'épaisseur Θ déposée.

- (i) Croissance couche par couche (Frank - Van der Merve)
- (ii) Croissance d'une monocouche plus îlots (Stranski - Krastanov)
- (iii) Croissance en îlots (Volmer - Weber).

4. LA DIFFRACTION DE PHOTOELECTRONS (XPD)

4.1 LE PRINCIPE

Dans une expérience de diffraction de photoélectrons (*voir figure II.21*), on analyse les variations en intensité d'un niveau de cœur en fonction de l'angle polaire ou azimutal de détection. Pour un monocristal, cette intensité présente des maxima et des minima qui proviennent de l'interférence entre les ondes électroniques du photoélectron et les atomes du réseau cristallin lors de son passage vers la surface. En effet, l'électron photoéjecté se comporte comme une onde émise par l'atome ionisé (l'émetteur), puis diffractée dans le solide par les atomes proches voisins de l'atome émetteur. Les positions azimutales et polaires des extrema d'intensité dépendent de l'énergie cinétique du photoélectron et des positions relatives de l'atome émetteur et des atomes diffuseurs. A haute énergie, en raison d'une diffusion fortement préférentielle vers l'avant ^[40] (dans la direction émetteur-diffuseur - voir le modèle semi-classique plus loin), les maxima d'intensité principaux coïncident avec les axes internucléaires du cristal étudié.

4.2 MODELE SEMI-CLASSIQUE DE LA DIFFUSION VERS L'AVANT

Comme illustré sur la figure *II.22*, la trajectoire d'un photoélectron émis par un atome (l'atome émetteur) va être déviée par le noyau d'un atome proche (atome diffuseur) par l'effet d'attraction entre le noyau et l'électron. De ce fait, les électrons déviés vers l'avant induisent une augmentation d'intensité dans une région cylindrique (l'anneau en noir sur fig. *II.22*) autour de l'axe de l'atome émetteur et de l'atome diffuseur. Cet effet, appelé la diffusion vers l'avant ("forward-scattering" ou "forward-focusing"), est d'autant plus important que la charge du noyau diffuseur (+Z) est grande.

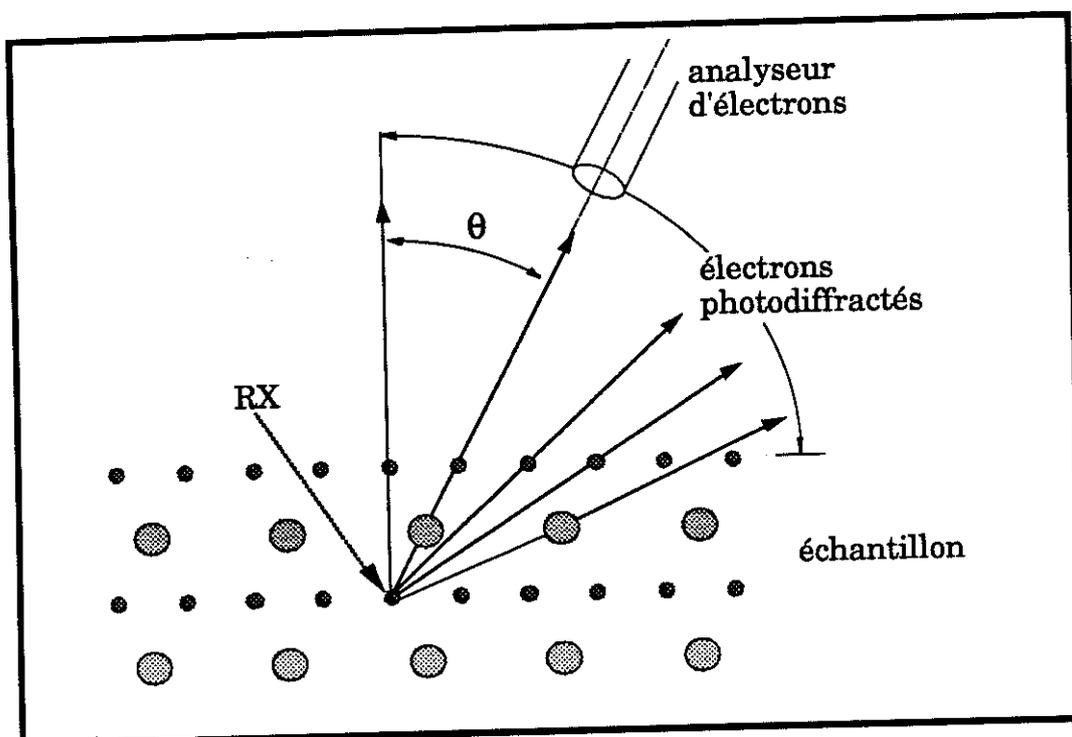


Figure II.21 : Principe expérimental de la photodiffraction.

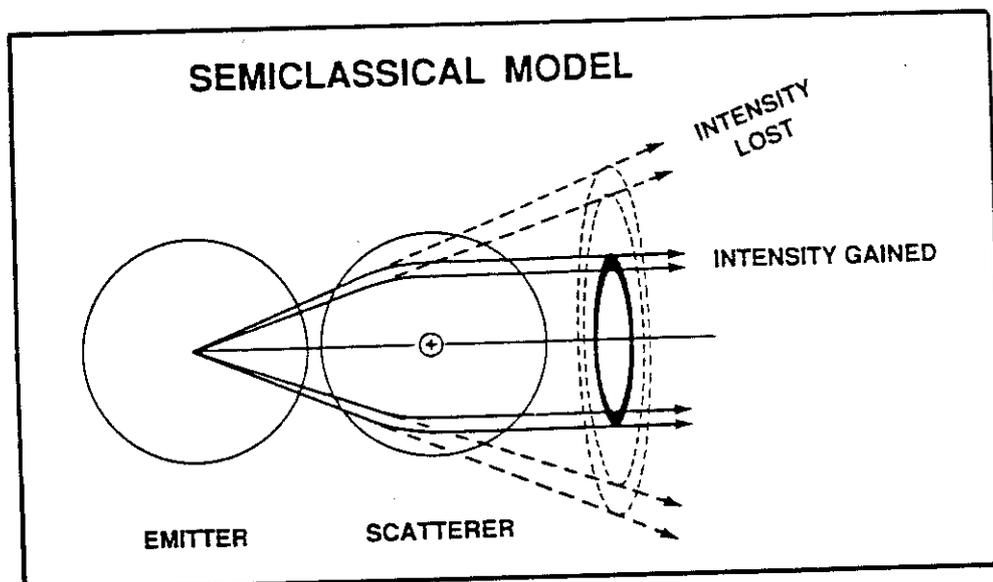


Figure II.22 : Principe de la "diffusion vers l'avant". L'interférence constructive, cylindrique autour de l'axe interatomique, produit une augmentation d'intensité vers l'avant.

Pour des électrons ayant une forte énergie cinétique (provenant généralement des niveaux de cœur), le facteur prépondérant est l'effet de la "diffusion vers l'avant" de ces électrons énergétiques par les atomes voisins (les atomes diffuseurs) de l'atome émetteur. Dans la gamme d'énergie où on travaille (plusieurs centaines d'eV), la diffraction des photoélectrons est généralement interprétée en termes de diffusion vers l'avant (en première approximation). Dans ce modèle, on s'attend à une augmentation de l'intensité des pics de cœur lorsque la direction de détection du photoélectron coïncide avec un axe réticulaire. Les structures les plus intenses correspondraient donc à une diffusion par les premiers ou les seconds voisins de l'atome émetteur. Les atomes plus éloignés ont une contribution faible au "forward-scattering". Notons, par ailleurs, qu'un photoélectron ayant déjà subi une diffraction aura d'autant plus de chances d'en subir d'autres (pas forcément dans la même direction) qu'il se trouve loin de la surface. C'est pour cette raison que la contribution des plans proches de la surface est prédominante en diffraction des photoélectrons. Cette propriété, d'un point de vue phénoménologique, permet de "connaître" la terminaison d'une surface quand il s'agit de discuter la nature de celle-ci.

Comme spectroscopie de photoémission d'ESCA, elle permet une identification de l'élément chimique photoionisé et une information plus ou moins directe sur son environnement local au travers du déplacement chimique. Comme méthode basée sur la diffraction, elle est sensible à l'arrangement local des atomes dans le cristal. La spectroscopie de photoélectrons, lorsqu'elle est résolue angulairement, devient donc un outil très complet, à la fois chimique et structural. De plus, en raison du faible libre parcours moyen des électrons dans la matière, elle permet une telle caractérisation pour les toutes premières couches de surface, couches qui jouent un rôle primordial dans nombre de phénomènes physico-chimiques tels l'oxydation, la croissance épitaxiée, la catalyse, ségrégation en surface, interdiffusion à l'interface, etc ... La diffraction de photoélectrons combine donc les possibilités de la spectroscopie de photoélectrons à celles des techniques basées sur la diffraction (RHEED, LEED, EXAFS, SEXAFS, ...).

4.3 APPLICATIONS

La toute première couche atomique joue un rôle important dans de nombreux phénomènes physico-chimiques : épitaxie, adhésion, oxydation, catalyse... Son étude chimique et structurale est donc primordiale car d'une bonne caractérisation du substrat propre dépend le résultat final. Cette première couche peut présenter une modification chimique (ségrégation) ou structurale (reconstruction) par rapport au volume.

4.3.a Terminaison chimique d'un cristal

Les composés CoSi_2 ou $\text{ErSi}_{1.7}$ présentent en volume une alternance de couches de Co ou d'Er et de couches de Si. En surface, une ou plusieurs couches atomiques de silicium apparaissent selon leur mode de préparation (croissance épitaxiée sur Si(111) ou non) et / ou de nettoyage. Ces toutes premières couches atomiques, lorsqu'elles présentent une structure cristallographique proche de celles du silicium pur, peuvent donc être un bon ancrage pour une nouvelle épitaxie sans défaut de silicium et donc permettre la construction de couches alternées ou des multicouches.

4.3.b Relaxation et reconstruction de surface

La rupture des liaisons chimiques à la surface des métaux conduit parfois à une relaxation et à une reconstruction de la première couche atomique, les atomes de cette toute première couche glissant vers une position géométrique plus favorable énergétiquement. Cette modification est généralement visible en DEL. Par contre, dans l'étude comparative des modèles de "buckling", "rippling", ou "missing row" proposés pour le Pt(110) $p(2 \times 1)$, la diffraction de photoélectrons est apparue comme un outil complémentaire au DEL en raison de son caractère de sonde de la géométrie volumique locale, caractère qui l'apparente dans ce cas plutôt à l'EXAFS.

4.3.c Epitaxie et adsorbats

La diffraction de photoélectrons est bien adaptée à l'étude de l'épitaxie de métaux sur métaux ou semiconducteurs. En effet, les atomes déposés sont suffisamment lourds pour constituer de bons diffuseurs. Les pics de photoémission seront choisis, soit appartenant au substrat, soit appartenant à l'adsorbat. Dans le cas d'un pic en provenance de l'adsorbat, à haute énergie cinétique, le phénomène de diffraction est pratiquement inexistant pour un dépôt d'une monocouche (émission isotrope), mais maximum pour deux monocouches (diffusion simple pointée dans les directions internucléaires entre proches voisins). Puis le phénomène tend à s'atténuer pour finalement ressembler à celui du métal massif. En revanche, pour un pic du substrat, le phénomène sera maximum pour une monocouche déposée (diffusion simple pointée dans des directions internucléaires entre proches voisins), puis s'éteindra sous l'action combinée de l'atténuation du signal (libre parcours moyen) et de la défocalisation par diffusions multiples. En raison de la focalisation le long des axes internucléaires, soit substrat-adsorbat, soit substrat-substrat, soit adsorbat-adsorbat, la géométrie relative du substrat et du dépôt peut en principe être déterminée.

Lorsque l'adsorbat est plus léger que le substrat, le signal détecté est en général celui de l'adsorbat, car lui-même ne constitue pas un diffuseur efficace pour le signal en provenance du substrat. Dans ce cas, à haute énergie cinétique, la détection rasante est indispensable, la diffusion vers l'arrière étant insignifiante.

La figure II.23 illustre un exemple d'application de la photodiffraction^[40]. Dans la configuration (a), l'émission du niveau Ni 2p_{3/2} apparaît isotrope, car les atomes de Ni sont en surface (à $T = 100\text{ K}$) sans réaction interfaciale. Le spectre ne représente que la réponse instrumentale de l'appareillage utilisé. En revanche, en (b), lorsque l'on a une croissance épitaxiale d'un film ultra-mince Ni-Cu sur le substrat de cuivre, on observe une forte diffusion vers l'avant dans la direction polaire de 45° , qui correspond au plan (001) du composé Ni-Cu.

Cette technique est simple à mettre en œuvre (bien que l'interprétation des spectres soit souvent délicate) quand on possède un équipement XPS, car il suffit alors de limiter l'angle d'acceptance de l'analyseur et de tourner l'échantillon autour, suivant des axes cristallographique déterminés.

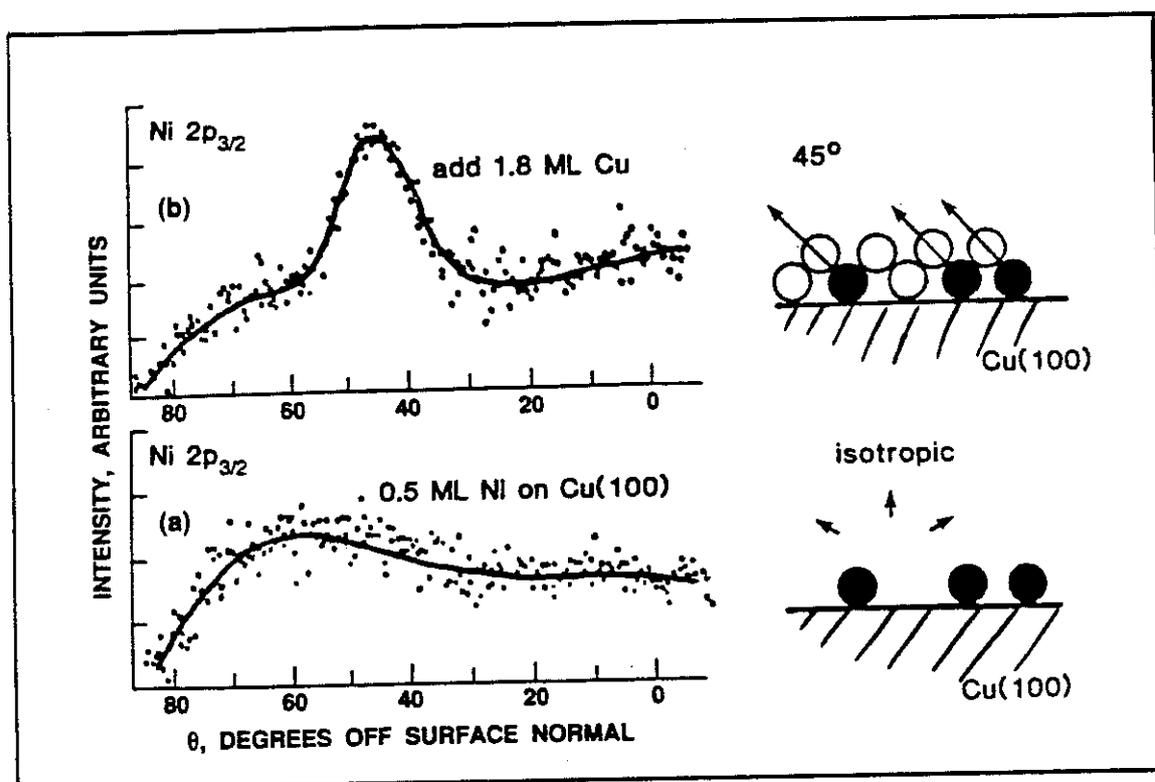


Figure II.23 : Exemple d'application de mise en évidence d'épitaxie par XPD.

5. LA DIFFRACTION D'ELECTRONS LENTS (DEL)

La diffraction d'électrons lents exploite le caractère ondulatoire des électrons. Elle permet d'observer indirectement le réseau cristallin bidimensionnel de la surface d'un échantillon au moyen de son réseau réciproque. Nous allons décrire brièvement le réseau réciproque des structures bidimensionnelles, afin de faciliter la compréhension du principe de la DEL.

5.1 LE RESEAU RECIPROQUE D'UNE STRUCTURE BIDIMENSIONNELLE ET LA CONSTRUCTION D'EWALD

Soit un réseau cristallin de paramètres de maille (dans l'espace réel) \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} . Le réseau réciproque est défini par des paramètres \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* tels que :

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi}{v_o} \vec{b} \wedge \vec{c}, \quad \vec{b}^* = \frac{2\pi}{v_o} \vec{c} \wedge \vec{a} \quad \text{et} \quad \vec{c}^* = \frac{2\pi}{v_o} \vec{a} \wedge \vec{b} \quad (43)$$

$$\vec{a} \cdot \vec{a}^* = \vec{b} \cdot \vec{b}^* = \vec{c} \cdot \vec{c}^* = 2\pi \quad (44)$$

avec v_o = volume de la cellule unité.

Dans un réseau bidimensionnel (\vec{a} , $\vec{b} \neq 0$; et $\vec{c} = 0$), la périodicité le long de la normale à la surface (suivant l'axe \vec{c}) est perdue. Le réseau réciproque est alors représenté par une famille de droites (h, k) infiniment longues (\vec{c}^* étant infini) et perpendiculaires à la surface.

La construction d'Ewald est de ce fait un peu particulière : les interférences constructives sont données par l'intersection de la sphère d'Ewald de rayon $k_o = 1 / \lambda$ (où λ est la longueur d'onde associée à l'énergie des électrons incidents) et de ce réseau de droites (fig. II.24). λ est reliée à l'énergie E des électrons par la relation de de Broglie :

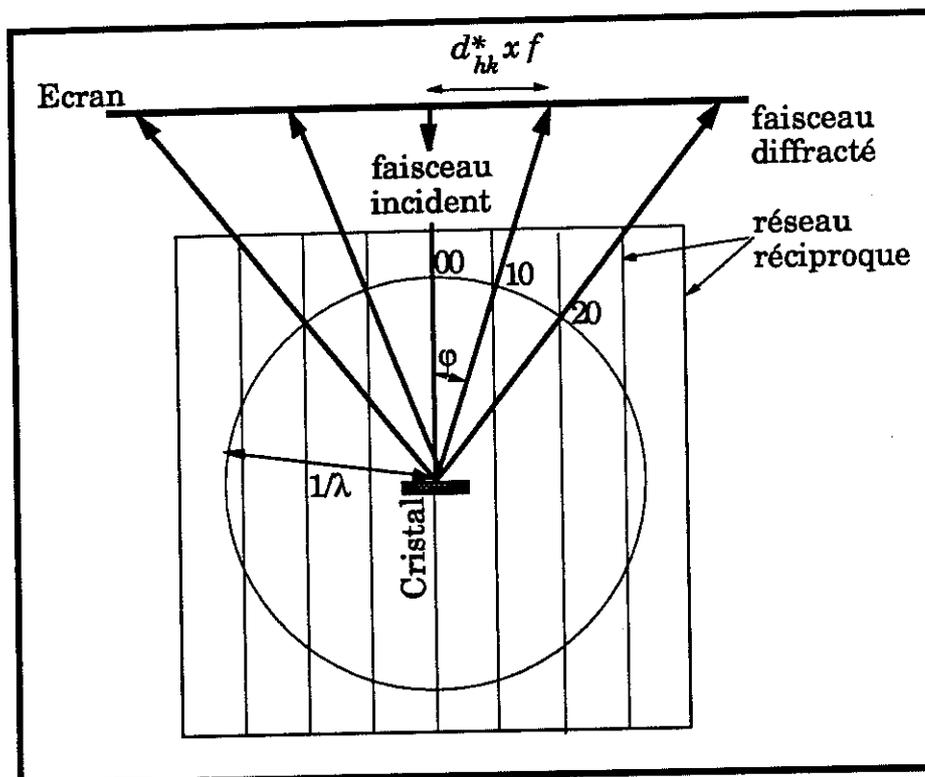


Figure II.24 : Construction d'Ewald du réseau réciproque 2D.
La constante f dépend de la distance cristal - écran.

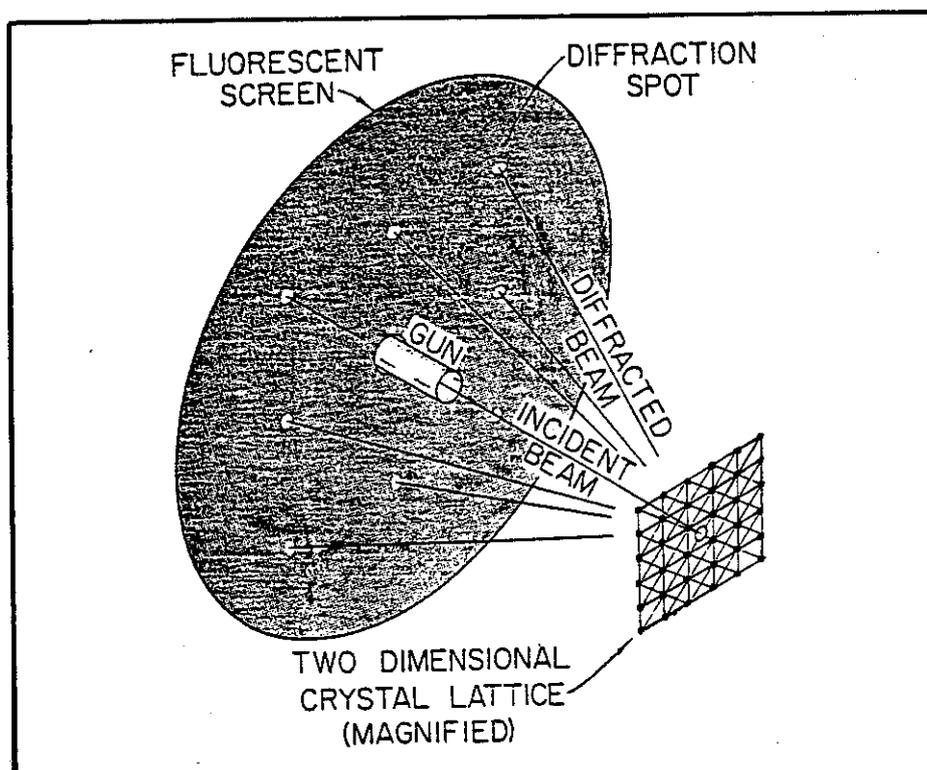


Figure II.25 : Principe expérimentale de la DEL.

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad \text{avec } k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$\lambda(E) = \frac{h}{m_e v} = \sqrt{\frac{2\pi^2 \hbar^2}{m_e E}} \quad (45)$$

où m_e = masse de l'électron,

v = sa vitesse,

et \hbar = la constante de Planck réduite.

Cette relation s'écrit, en unités pratiques :

$$\lambda(\text{\AA}) = \sqrt{\frac{150.3}{E(\text{eV})}} \quad (45')$$

5.2 PRINCIPE DE LA DIFFRACTION D'ELECTRONS LENTS

Une expérience de DEL consiste à envoyer sur une surface ordonnée un faisceau d'électrons parallèle d'énergie comprise entre 30 et 300 eV, et d'analyser en direction et en intensité les électrons réfléchis élastiquement par le cristal. La figure II.25 montre le schéma de base d'une expérience de DEL. L'échantillon est la cible d'un faisceau d'électron lents qui diffracte dans des directions particulières, caractéristiques du réseau cristallin de surface. Les rayons diffractés sont recueillis sur un écran hémisphérique fluorescent.

On se situe dans une configuration idéale où le faisceau électronique est monoénergétique et est collimaté et où la surface de l'échantillon est parfaitement propre et ordonnée. Etant donnée la forte interaction entre les électrons et la surface dans la gamme d'énergie utilisée (~ 100 eV), les électrons ne pénètrent que très peu dans le solide et voient surtout la surface.

Prenons un électron incident, de fonction d'onde $\Psi_i = A e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}$ au point défini par \vec{r} . Nous voulons savoir les propriétés de la fonction d'onde Ψ_d de l'électron diffracté, découlant de la périodicité de surface. L'expression de Ψ_d est donnée par (Pendry [41]) :

$$\Psi_d(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} \alpha_{\vec{g}} e^{i\vec{K}_{\vec{g}} \cdot \vec{r}} \quad (47)$$

avec \vec{g} = vecteur du réseau réciproque de la surface de l'échantillon,

$\alpha_{\vec{g}}$ = constante dépendante de \vec{g} et de la direction du faisceau incident par rapport au cristal.

Avec la convention $\hbar = m_e = e^2 = 1$, on a :

$$\vec{K}_{\vec{g}} = \begin{bmatrix} g_x + k_{0x} \\ g_y + k_{0y} \\ -\sqrt{2E - |\vec{k}_{0||} + \vec{g}|^2} \end{bmatrix} \quad (\text{fig. II.26})(48)$$

où E = énergie du faisceau d'électron : $E = \frac{|\vec{k}|^2}{2}$,

m_e = masse de l'électron,

\hbar = constante de Planck réduite : $\hbar = \frac{h}{2\pi}$,

et e = valeur absolue de la charge de l'électron.

On remarque que $|\vec{K}_{\vec{g}}| = \sqrt{2E} = k_0$ quelque soit \vec{g} . L'extrémité du vecteur $\vec{K}_{\vec{g}}$ décrit la sphère d'Ewald dont le rayon est k_0 . Les ondes diffractées forment une série de faisceaux discrets dont les directions sont celles de $\vec{K}_{\vec{g}}$, donc déterminées par \vec{g} , $\vec{k}_{0||}$ et E .

Un nombre fini de faisceaux émerge donc du cristal : quand $|\vec{k}_{0||} + \vec{g}|$ augmente, la composante en z de $\vec{K}_{\vec{g}}$ diminue jusqu'à tendre vers zéro. Dans ce cas-ci, $|\vec{k}_{0||} + \vec{g}|^2$ tend vers $2E$ et la limite pour \vec{g} est atteinte. Le vecteur $\vec{K}_{\vec{g}}$ est représenté dans la figure II.26.

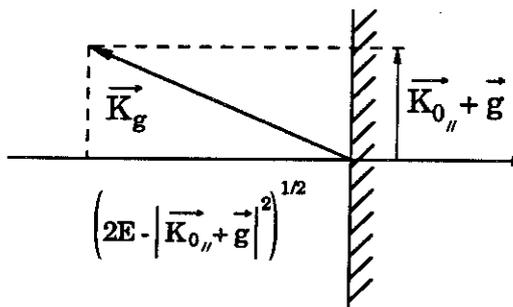
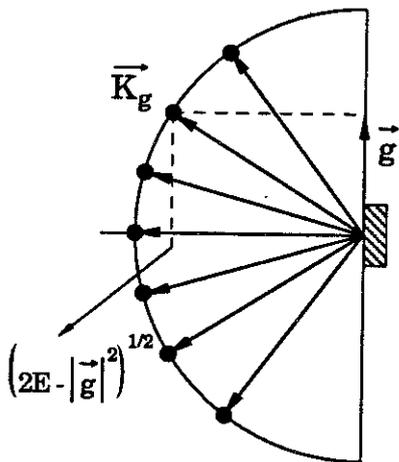
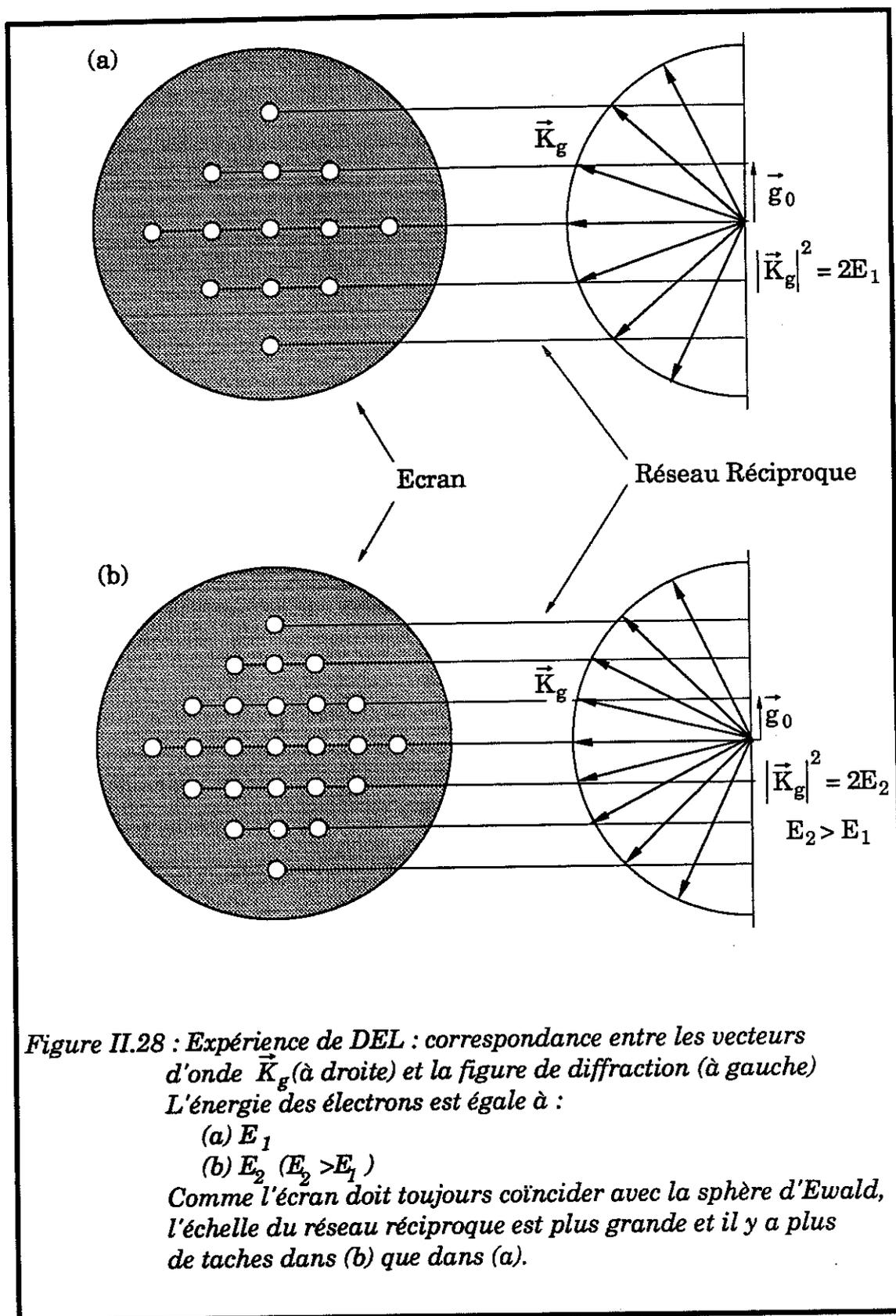


Figure II.26 : Représentation du vecteur d'onde \vec{K}_g du faisceau d'électrons diffracté. La surface de l'échantillon est normale à l'axe z .



demi-sphère
d'Ewald

Figure II.27 : Représentation en coupe des vecteurs d'onde \vec{K}_g de tous les faisceaux d'électrons diffractés pour un faisceau incident normal à la surface de l'échantillon. L'écran et la sphère d'Ewald sont confondus pour permettre la formation d'une image.



Dans le cas particulier où le faisceau incident d'électrons est normal à la surface, \vec{k}_o est le vecteur nul. La figure II.27 illustre la diffraction du faisceau incident dans ce cas. La composante parallèle à la surface du vecteur d'onde \vec{K}_g n'est autre que le vecteur \vec{g} du réseau réciproque.

5.3 OBTENTION D'UNE FIGURE DE DIFFRACTION

L'écran luminescent est une calotte sphérique centrée sur la surface de l'échantillon. On choisit une correspondance entre l'espace réelle et l'espace réciproque telle que l'écran se superpose toujours à la sphère d'Ewald. Comme indiqué sur la figure II.25, l'écran est le lieu d'intersection de la sphère d'Ewald avec le réseau réciproque. La figure de spots observée sur l'écran est donc la projection du réseau réciproque sur l'écran lui-même. Il y a un spot par vecteur \vec{g} (fig. II.28.a).

Si l'on augmente l'énergie des électrons, étant donné que la sphère d'Ewald est fixe par rapport à l'espace réelle, (matérialisée au niveau de l'écran) et que son rayon est $\sqrt{2E}$, cela revient à rapprocher entre elles les droites du réseau réciproque. La figure de diffraction se contracte alors pour laisser place à plus de taches (fig. II.28.b).

5.4 RESOLUTION DE LA DEL

5.4.a La longueur de cohérence

Jusque-là, nous avons supposé un faisceau monochromatique d'énergie E_o bien définie, et ayant une direction \vec{k}_o bien définie également. En réalité, il existe une distribution ΔE autour de E_o et une distribution angulaire $\Delta \vec{k}$ autour de \vec{k}_o . Ceci se traduit par l'existence d'une longueur l_c (dite longueur de cohérence), qui est la distance

maximum sur laquelle il y a cohérence de phase du faisceau incident (l_c est de l'ordre de 100 \AA). La DEL est donc insensible à un désordre cristallin sur une échelle supérieure ou égale à cette distance, si ce n'est par une augmentation du fond continu (en particulier la taille des taches de diffraction n'est pas affectée). En d'autres termes, l'obtention d'un diagramme bien défini permet seulement de supposer l'existence de domaines ordonnés de dimensions supérieures ou égales à 100 \AA . Par contre, si la dimension des domaines ordonnés est inférieure à 100 \AA , on observe un élargissement des taches du diagramme (la largeur d'une tache étant inversement proportionnelle au nombre de mailles ordonnées).

5.4.b Sensibilité de la DEL

Dans la gamme d'énergie utilisée, la longueur d'onde λ associée à l'énergie des électrons incidents est proche de 1 \AA (de la relation II.40). Celle-ci est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, qui est une première condition pour obtenir un phénomène de diffraction interatomique. Vu le faible libre parcours moyen des électrons incidents, la diffraction se fait essentiellement par les deux ou trois premiers plans atomiques. De plus, la section efficace de rétrodiffusion est importante dans la gamme d'énergie utilisée [41]. L'intensité du faisceau réfléchi est donc suffisante pour permettre une bonne observation des taches diffractées.

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

Chapitre III :

L'INSTRUMENTATION

1. L'ultra-vide

1.1 La nécessité de l'ultra-vide

1.2 Obtention et conservation de l'ultra-vide

2. La chambre de préparation

2.1 Le sas d'introduction

2.2 La canne manipulatrice

2.3 Le canon à ions

2.4 Le système de chauffage

2.5 Les évaporateurs

2.6 La diffraction d'électrons lents (DEL)

3. La chambre d'analyse

3.1 La source UV

3.2 Les sources des RX

3.3 L'analyseur d'électrons

III - L'INSTRUMENTATION

Pour nos expériences, nous avons utilisé l'appareillage multitechnique d'analyse de surface fabriqué par VSW mais transformé et adapté à nos besoins expérimentaux (*Photo III.1*). Il consiste en un sas d'introduction rapide, une chambre de préparation, une chambre d'analyse et une chambre d'oxydation. Ces différentes chambres sont reliées entre elles par des vannes à passage direct. Elles sont maintenues en permanence sous ultra-vide ($P \sim 10^{-10}$ mbar), avec la possibilité de faire circuler des flux de gaz secs (*Ar, He, H₂, O₂, ...*). Nous allons faire une description rapide de ces chambres et des différents dispositifs qui y sont installés après un bref rappel de la nécessité et de l'obtention de l'ultra-vide.

1. L'ULTRA-VIDE

La notion du "vide" dans une enceinte fermée est étroitement liée à la pression résiduelle. Les molécules et atomes contenus dans un système frappent les parois de celui-ci proportionnellement à la pression des gaz résiduels. Ces gaz s'adsorbent sur la surface de l'enceinte, se désorbent partiellement, mais le recouvrement de la surface atteint une valeur stationnaire au bout d'un certain temps. En négligeant la désorption et les réflexions de molécules et atomes incidents, on démontre par la théorie cinétique des gaz ^[37], qu'à la pression de 10^{-6} Torr, environ 3×10^{14} molécules d'azote frappent 1 cm^2 de paroi par seconde, et si le coefficient de collage est égal à l'unité, une monocouche d'azote est formée toutes les 3 secondes ! Le temps habituel pour la moindre manipulation étant, en général, largement supérieur à la seconde, un vide de 10^{-6} Torr (domaine du vide dit "secondaire") est inapte à la plupart des expériences qui requièrent des surfaces propres. Lorsque le vide atteint $\sim 10^{-10}$ Torr, une monocouche est adsorbée en quelques 10 000 secondes, c'est-à-dire quelques heures. A cette pression-ci, le libre parcours moyen entre les collisions des molécules serait de l'ordre de 50 000 Km. Ce vide est défini comme de "l'ultra-vide". Dans un laps de temps usuel d'une manipulation à ce vide, il n'est donc pas à craindre que la surface soit contaminée dans l'enceinte.

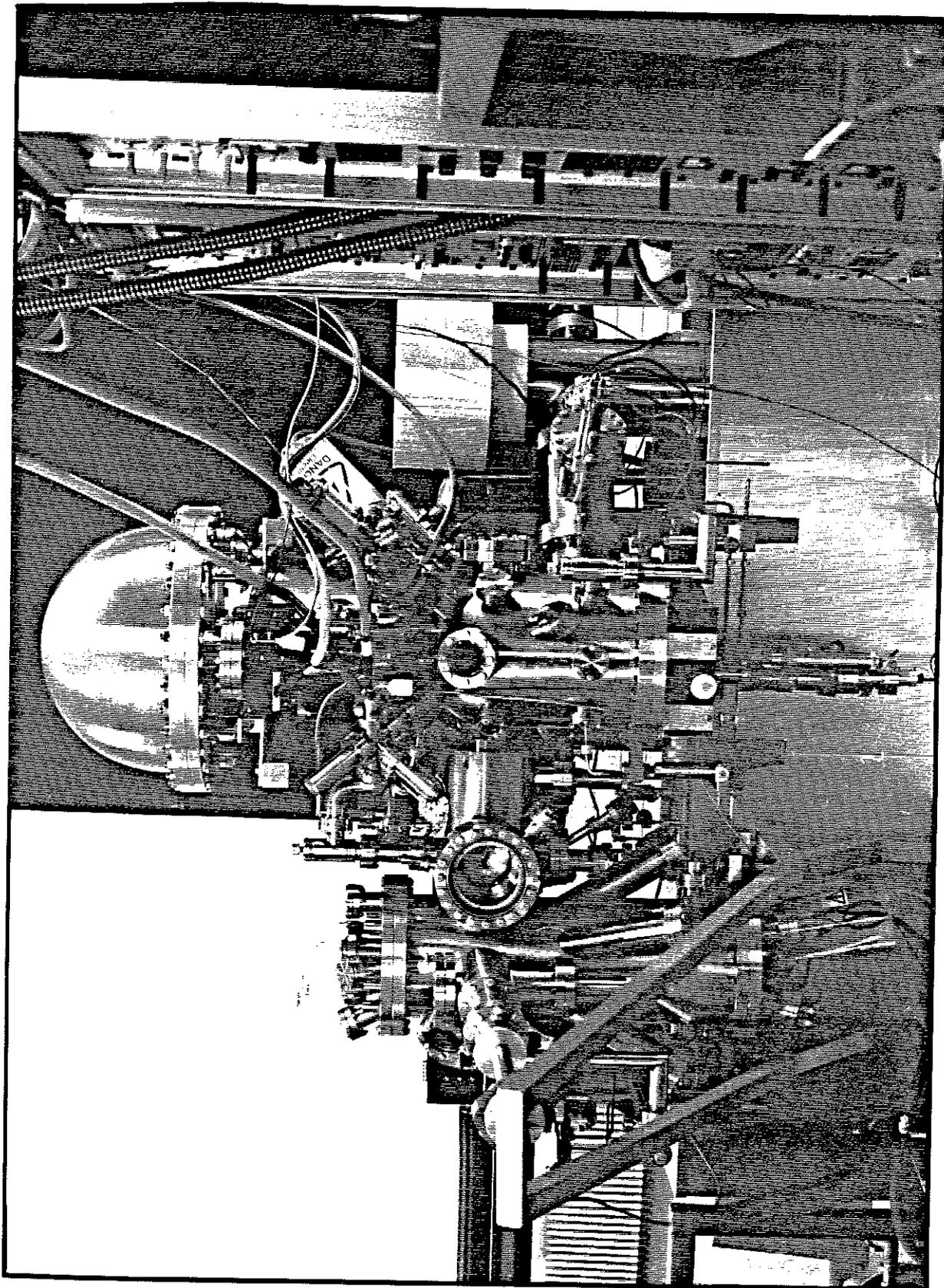


Photo III.1 : L'appareillage ESCA - VSW.

1.1 LA NECESSITE DE L'ULTRA-VIDE

Dans les problèmes de la croissance cristalline et de l'étude de surface, la notion de l'interface échantillon / vide joue un rôle très important. A l'air, les molécules de l'atmosphère ambiante touchent l'échantillon et le contaminent en s'adsorbant à lui. Toutes ces réactions interfaciales seraient à étudier dans les conditions d'une croissance réelle ou lors d'une étude de surface ; mais pour bien décomposer les phénomènes, il est bon de simplifier et de créer des conditions idéales. Une de ces conditions est celle où l'échantillon se trouve dans une atmosphère d'ultra-vide.

Nous avons vu dans le chapitre précédent comment les techniques de spectroscopies utilisées sont très sensibles aux premières couches atomiques de surface. En effet, le faible libre parcours moyen des photoélectrons fait de la préparation et de la conservation d'un échantillon propre en surface un souci constant en photoémission. Par exemple, pour un libre parcours moyen de 25 \AA et un paramètre de réseau de 4 \AA , les deux premières monocouches contribuent pour presque 30% du signal total à cause de l'atténuation exponentielle du signal à travers le solide [voir §II.1.2.(ii)]. On comprend alors l'effet que peut avoir un changement de composition des toutes premières couches de surface sur la validité des résultats.

Les terres-rares, en particulier, sont très avides d'oxygène et la section efficace d'émission de l'oxygène est assez élevée (par exemple : pour $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$: $\sigma(O_{1s}) = 2.93$, $\sigma(Si_{2s}) = 0.955$, $\sigma(Si_{2p}) = 0.817$ par rapport à C_{1s}). Donc, même en faible quantité, l'oxygène apparaît largement. Il peut aussi fausser les spectres de la bande de valence. L'obtention de résultats fiables exige donc le maintien des échantillons sous ultra-vide. Il est donc indispensable que ceux-ci soient exempts de toute contamination et cela pendant toute la durée de l'expérience.

Pour ces raisons, il faut travailler dans des vides très poussés, dans la gamme dite de l'ultra-vide. La qualité de cet ultra-vide est aussi à prendre en considération : pour une même pression, les molécules

résiduelles de vapeur d'eau, d'oxyde de carbone et les molécules organiques sont beaucoup plus gênantes que les molécules d'azote sec.

1.2 OBTENTION ET CONSERVATION DE L'ULTRAVIDE

L'installation expérimentale a été conçue de façon à concilier l'obtention et la conservation de l'ultra-vide, ainsi que la souplesse d'utilisation. Pour cela, les trois chambres sont couplées les unes aux autres à l'aide de vannes qui permettent, soit la communication, soit la séparation étanche. Une canne manipulatrice assure le transfert des échantillons de la chambre de préparation à la chambre d'analyse. Cette dernière possède un "parking" pour six échantillons en attente. Grâce à ce montage, on peut préparer des échantillons et les caractériser in-situ. De plus, on peut isoler les chambres entre elles lorsque l'une doit contenir une atmosphère (polluante ou non) qui ne doit pas se répandre dans les autres. La chambre de préparation est munie d'un sas d'introduction, lui-même relié à un système de pompage indépendant du reste de l'enceinte. Lorsque l'on introduit (ou l'on sort) un échantillon dans la chambre de préparation, il n'est donc pas nécessaire de mettre celle-ci à l'air. Le sas constitue un intermédiaire dont on peut faire rapidement (*~ 15 minutes*) passer la pression depuis la pression extérieure (*~ 1 bar*) jusqu'à une pression secondaire *~ 10⁻⁷ mbar*. Une durée plus longue (*~ 1 heure*) est nécessaire si on veut que la pression dans la chambre de préparation descende à *~ 10⁻⁹ mbar*, après avoir effectué un transfert d'échantillon.

* Le système de pompage :

La chambre de préparation et la chambre d'analyse sont chacune pompées séparément à l'aide d'une pompe à diffusion d'huile piégée à l'azote liquide et d'un sublimateur de titane, alors que la chambre d'oxydation est pompée par une pompe turbomoléculaire. La chambre de préparation est de plus conçue pour être refroidie de l'extérieur par l'introduction de l'azote liquide dans une chemise enveloppant la partie

supérieure. Ceci a pour effet d'améliorer l'ultravide dans la gamme de $\sim 10^{-10}$ mbar en piégeant les molécules résiduelles d'oxygène et de vapeur d'eau contre les parois de la chambre. On y gagne ainsi quelques 1 à 2×10^{-10} mbar au bout d'une demi-heure environ. Les deux pompes à diffusion et la pompe turbomoléculaire sont reliées à deux pompes primaires. Le canon à RX et le monochromateur RX ont chacun leur propre système de pompage ionique.

Les terres rares étant des éléments extrêmement réactifs (en particulier vis-à-vis de l'oxygène), nous avons dû modifier notre dispositif expérimental afin d'en améliorer le vide limite et / ou de réduire la pression partielle en oxygène. Pour ce faire, nous avons rajouté au système de pompage pré-existant une pompe ionique (RIBER, 100 l s^{-1}). Ceci nous a permis d'atteindre un vide limite de l'ordre de 1×10^{-10} mbar en chambre de préparation. La pression partielle d'oxygène est alors suffisamment faible pour que nous puissions préparer des couches de terres rares pratiquement exemptes d'oxygène. Nous avons également dû adapter le système de pompage secondaire de la lampe UV (qui était assuré à l'origine par la pompe à diffusion de la chambre de préparation) afin de pouvoir faire de la photoémission UV résolue en angle.

Tout ce qui est introduit dans l'enceinte doit supporter l'ultravide, c'est à dire ne pas dégazer en permanence d'impuretés car cela ferait croître la pression de façon prohibitive.

Pour ouvrir l'enceinte à l'air (pour des interventions à l'intérieur par exemple), on isole les pompes, puis on fait entrer lentement un flux d'azote sec dans les chambres jusqu'à ce que la pression intérieure atteigne celle de l'extérieur. Cette précaution est très utile pour protéger les surfaces intérieures qui, de cette façon, se "tapissent" de molécules d'azote sec, facile à pomper par la suite.

Après avoir fermé l'enceinte, pour atteindre de nouveau l'ultravide, on doit soumettre celle-ci à un étuvage des parois et des pièces et procéder au dégazage intensif des appareillages. En effet, malgré la précaution de l'azote sec, ils ont aussi adsorbé des molécules qui mettraient des mois à désorber avec un pompage seul à la température

ambiante et empêcheraient donc la pression de descendre. L'étuvage accélère cette désorption.

Pour étuver, on entoure l'enceinte d'une bache thermiquement isolante et on chauffe l'ensemble à l'aide des résistances et des cordons chauffants à une température ~ 150 °C. Après un étuvage pendant 2 à 3 jours et des dégazages soigneux des filaments, nos vides résiduels se situent de façon habituelle vers 5×10^{-10} mbar. Ils s'améliorent lentement ensuite pour atteindre $1 - 2 \times 10^{-10}$ mbar.

2. LA CHAMBRE DE PREPARATION

La chambre de préparation est prévue pour faire toutes les opérations qui sont susceptibles de polluer le vide :

- Nettoyage des surfaces des échantillons par des cycles de bombardements ioniques et de recuits.
- Faire les dépôts de terre rare (erbium) et de silicium.
- Recuire les échantillons pour faire réagir les matériaux présents.

Elle est munie :

- (1) - D'un sas d'introduction d'échantillon isolé par une vanne étanche et équipé d'une canne à déplacement magnétique
- (2) - D'un manipulateur d'échantillons.
- (3) - D'un canon à ions pour le décapage des surfaces.
- (4) - D'un système de chauffage d'échantillons.
- (5) - Des cellules d'évaporation de métaux et de silicium.
- (6) - D'un dispositif de diffraction d'électrons lents (DEL).

2.1 LE SAS D'INTRODUCTION

Le sas d'introduction d'échantillons est isolé par une vanne étanche de la chambre de préparation et est équipé d'une canne de transfert à déplacement magnétique. Il possède une canalisation autonome de pompage primaire et une entrée d'azote sec (voir § 1.2 plus haut).

2.2 LA CANNE MANIPULATRICE

Le manipulateur d'échantillons se déplace à l'aide d'un système à vis sans fin. Il permet de recueillir l'échantillon (qui est fixé sur un porte-échantillon - *fig. III.2*) amené du sas d'introduction pour le présenter devant les postes de nettoyage, de dépôt et de chauffage dans la chambre de préparation. Il permet également le transfert de l'échantillon vers la chambre d'oxydation et son introduction dans la chambre d'analyse. Le manipulateur est gradué pour le transfert d'une chambre à l'autre (dans la direction horizontale) et en angle de rotation polaire de l'échantillon (θ). Il est aussi doté des mouvements de déplacements verticaux et latéraux.

2.3 LE CANON A IONS

Un canon à ions d'argon (Ar^+) placé dans la chambre de préparation permet les abrasions de surface par bombardement ionique. On a surtout recours à cette procédure lorsque l'échantillon a été contaminé par le carbone ou des hydrocarbures en surface ou quand on veut récupérer un substrat sur lequel un film ultra-mince a été étudié. Le canon ionise et accélère les atomes d'argon introduits par flux laminaire dans la chambre de préparation ($P \approx 1 \times 10^{-5}$ mbar). Les ions accélérés à 500 - 600 V atteignent la surface de l'échantillon et l'abrasent à raison d'environ 1 à 2 Å/min. Le courant ionique entre le canon et l'échantillon est de l'ordre de quelques μA . Le pompage de cette atmosphère d'argon peut s'effectuer à l'aide de la pompe turbomoléculaire (à travers la chambre d'oxydation) ou de la pompe à diffusion (de la chambre de préparation).

2.4 LE SYSTEME DE CHAUFFAGE

Le chauffage est effectué par effet Joule à l'aide d'une chaufferette formée d'un filament de tantale reposant sur une pastille isolante (le saphir corindon, Al_2O_3) et montée sur une plaque de tantale qui sert en même temps de support et de réflecteur. Celle-ci est amenée en-dessous du porte-échantillon à l'aide d'un bras amovible. On a choisi d'utiliser un filament en tantale plutôt qu'en tungstène car le tantale est plus facile à usiner et se déforme moins. Pour des températures $\leq 750 - 800$ °C, l'effet Joule suffit. Pour atteindre des températures supérieures, on polarise positivement l'échantillon (quelques kV) et on utilise l'émission thermoélectronique du filament pour avoir un apport supplémentaire d'énergie. Par exemple, avec 12 A de courant de filament, 1 kV de polarisation et ~ 10 mA de courant d'émission (suivant le type de porte-échantillon), on atteint facilement la gamme de 900 °C. La lecture de températures se fait par visée directe à l'aide d'un pyromètre optique monochromatique à infrarouge (IRCON UX20). L'Annexe 3 (TEMPERATURE) regroupe les paramètres servant à la régulation de température.

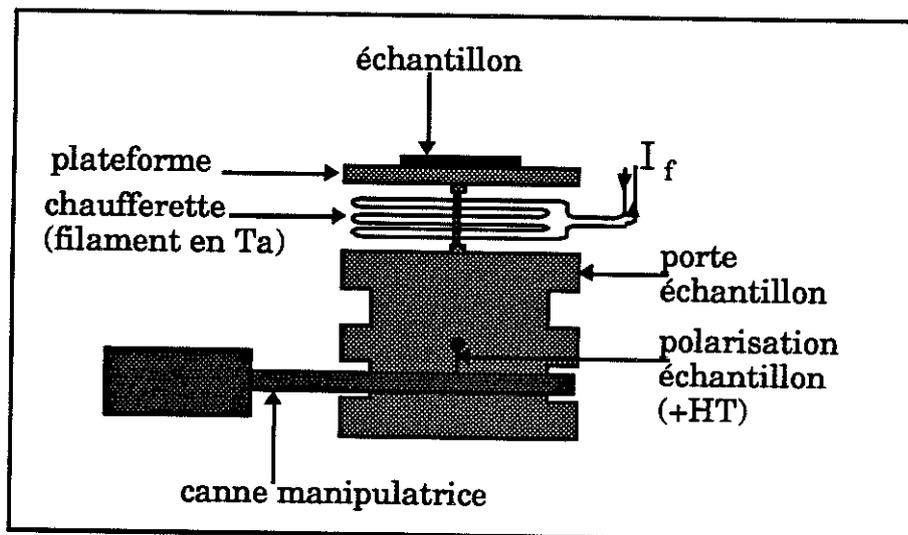


Figure III.2 : Le porte-échantillon et le système de chauffage.

2.5 LES EVAPORATEURS

Pour notre étude, nous avons eu besoin d'un moyen d'évaporation nous permettant de faire des dépôts d'épaisseurs contrôlées, allant de la fraction de la monocouche à plusieurs dizaines de monocouches, et cela en quelques dizaines de secondes à quelques dizaines de minutes. Il nous fallait donc travailler avec des vitesses d'évaporation reproductibles et assez faibles ($1 - 4 \text{ \AA}/\text{min}$). De plus, les dépôts devaient être exempts de toute contamination. Les deux types d'évaporateurs utilisés sont :

- (a) Cellule d'évaporation type Knudsen,
- et (b) Cellule d'évaporation à bombardement électronique.

La vitesse de dépôt a été mesurée par une microbalance à quartz à fréquence variable et vérifiée par des mesures XPS (*pour le principe voir § II.3.3*). La microbalance, montée sur un soufflet rétractable, est placée en face de la cellule d'évaporation pendant la calibration.

2.5.a La cellule Knudsen

C'est une cellule en molybdène (*Mo*), avec un trou d'effusion de 2 mm de diamètre. Elle est chauffée par une résistance de tantale qui l'entoure. Un thermocouple platine-platine rhodié logé dans un trou pratiqué dans la paroi du creuset de *Mo* permet de mesurer sa température. Un réflecteur en tantale enveloppe la cellule et son élément chauffant. L'ensemble est représenté sur la figure *III.3*.

Ce type de cellule a été utilisé pour les évaporations tout au début de notre programme. Elle a l'avantage de fournir des faibles flux d'évaporation constants et reproductibles. Cependant, dans le cas d'évaporation d'erbium, elle apportait souvent des contaminations d'oxygène, de carbone et du fluor (résidu de purification de l'erbium) dans nos couches d'erbium déposées. Si la présence de ce dernier était précaire dans la mesure où il s'échappait facilement lors des recuits, elle était plutôt gênante pour les études d'interfaces non-recuites.

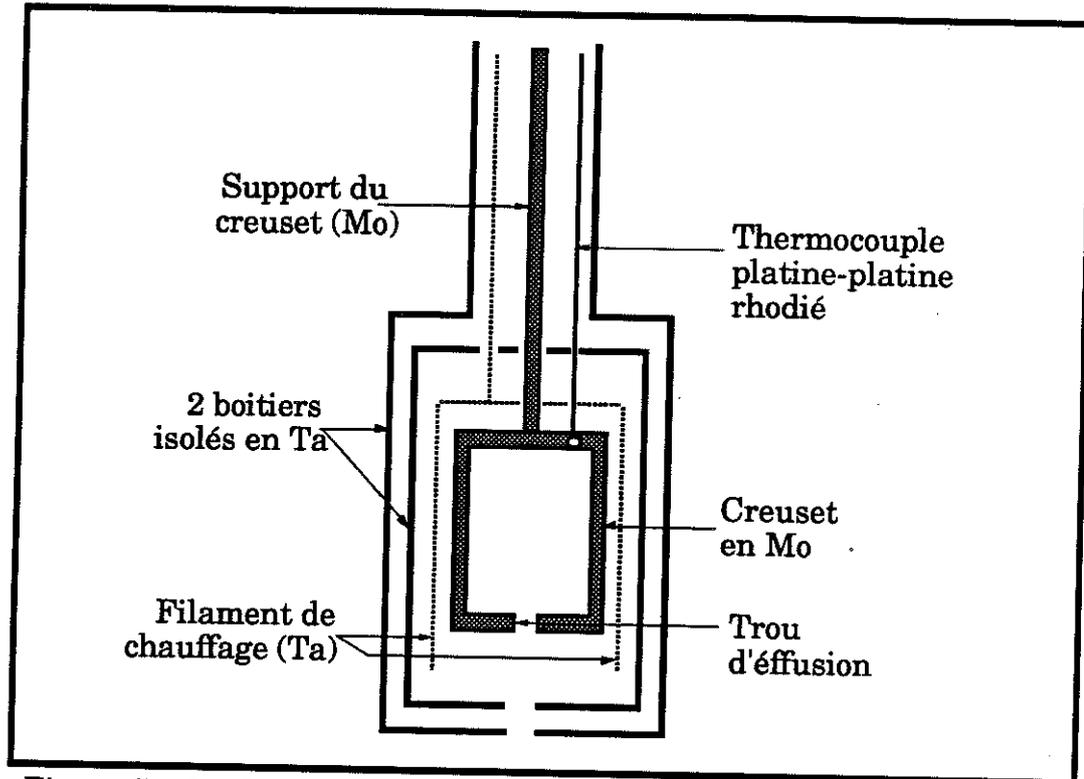


Figure III.3 : Schéma d'une cellule d'évaporation de type Knudsen

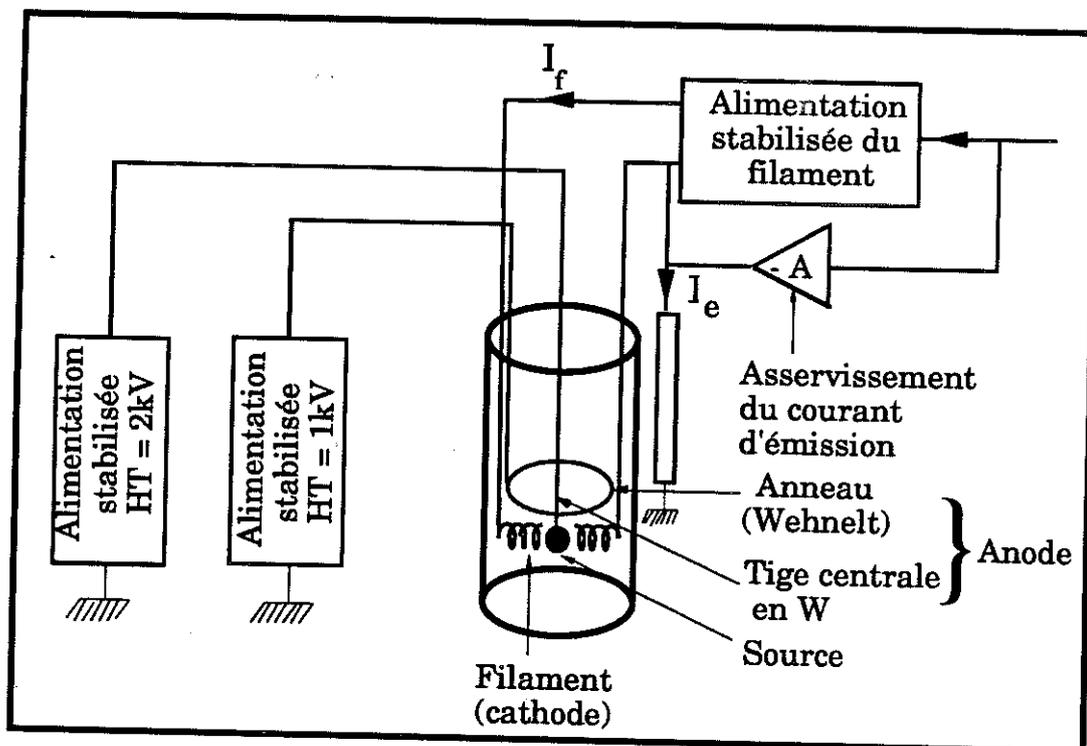


Figure III.4 : Schéma de principe de l'évaporateur à bombardement électronique (LEPES).

2.5.b La cellule à bombardement électronique

(i) Le Principe :

Il fallait donc trouver un moyen qui nous permet de fabriquer des films exempts de toute contamination de manière reproductible. Cela a été possible grâce à une cellule d'évaporation conçue et fabriquée au laboratoire. Le principe de fonctionnement est la sublimation directe du matériau à évaporer qui est chauffé par bombardement électronique (figure. III.4).

Un barreau de la source de haute pureté (l'erbium ou le silicium) d'environ 2 mm de diamètre, suspendu sur une tige en tungstène, est porté à une tension de + 1 à 3 kV (suivant le matériau) ; l'ensemble tige-source joue le rôle de l'anode. Face à l'extrémité de ce barreau se trouve un filament émetteur d'électrons. Le filament (la cathode) est alimenté sous basse tension et l'une de ses bornes est reliée à la masse. Un anneau polarisé négativement ($\sim - 0.5$ kV) entoure la tige métallique à la base du matériau à sublimer de façon à repousser les électrons provenant de la cathode (effet de grille). Le tout est coiffé d'un manchon protecteur (le boîtier) en tantalé muni d'une orifice au bout qui collimate le flux d'atomes évaporés vers l'avant. Ce boîtier est isolé de la masse afin de permettre de le chauffer par bombardement électronique (en le polarisant positivement) pour le dégazer. L'ensemble est monté sur une bride CF35, qui rassemble les connections électriques.

La haute tension positive V_A appliquée sur la tige (l'anode) permet une attraction électrostatique du faisceau électronique à son extrémité (là où est fixée la source), où le champ électrique est le plus fort à cause de l'effet de pointe. La tension négative V_W appliquée sur l'anneau sert de Wehnelt. Elle permet de focaliser le faisceau électronique au niveau de la pointe. Nous avons contrôlé le flux d'évaporation par régulation de la puissance du faisceau électronique.

La haute tension est fournie par une alimentation régulée à 2×10^{-4} (SIEMEL) tandis que l'alimentation du filament est de notre fabrication. Pour maintenir la stabilité de la puissance électrique reçue par le

matériau à évaporer, on asservit le courant du filament à celui d'émission qui doit rester fixe. Le courant d'émission est comparé à une référence réglable et la différence commande le courant de chauffage par l'intermédiaire d'un régulateur proportionnel. Cette alimentation a été spécialement conçue au LEPES pour ce type d'évaporateur.

(ii) *Evaporation de l'erbium :*

On a été pendant très longtemps perturbé par l'instabilité d'évaporation de l'erbium due à des claquages très violents et fréquents. On s'est aperçu que lors du début de l'évaporation, l'erbium qui vient se déposer sur le filament en tungstène (*Fig. III.4*) abaisse sensiblement le travail de sortie de celui-ci ($\phi_{Er} \approx 3 \text{ eV}$ et $\phi_W \approx 4.55 \text{ eV}$). Le courant thermo-ionique, étant proportionnel à l'exponentielle de $-\phi$:

$$I_{th} \propto \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \quad (1)$$

augmente alors assez rapidement pour la même température et donc, pour le même courant de filament I_f . Si l'on ne prend pas de précaution, celui-ci passe instantanément de 15 mA (valeur typique de fonctionnement) à environ plus de 30 mA , valeur limite de l'alimentation de la haute tension. Cet emballement de courant d'émission se manifeste par un claquage brutal.

On a donc contourné ce problème en utilisant un filament de tungstène-thorié ($99.4 \% W$ et $0.6 \% Th$) qui a un travail de sortie proche de celui de l'erbium. L'effet d'emballement devient moins brutal et la stabilité d'évaporation est ainsi plus facilement atteinte. La condition de stabilité est en fait atteinte quand le flux d'atomes quittant le filament devient égal à celui arrivant sur ce dernier. La pellicule d'erbium qui s'est déposée sur le filament s'autoentretient grâce à un équilibre entre sa propre évaporation sous l'effet de la chaleur du filament et son renouvellement. Il est cependant judicieux de conserver cette pellicule d'erbium en permanence autour du filament, de façon à éviter la phase d'emballement (décrite plus haut) qui est très délicate à maîtriser. Le

réglage de l'évaporation de l'erbium se fait alors par tatonnement à la mise en route de la cellule. L'équilibre est indiqué par une chute brutale du courant de chauffage du filament qui passe typiquement de ~ 1.2 A à $0.7 - 0.8$ A. Pour des courants d'émission en-dessous de 15 mA, les fluctuations après quelques minutes d'échauffement deviennent inférieures à ~ 1 %.

Note : La température de fusion d'erbium à la pression ambiante est de 1497 °C, et sa sublimation à une pression de vapeur de 10^{-5} mbar est de ~ 900 °C [42].

(iii) *Evaporation du silicium :*

En ce qui concerne les évaporations de Si, on a procédé par le même type de cellule d'évaporation, mais avec beaucoup plus de difficultés. L'évaporation de Si par bombardement électronique est toujours délicate car inhomogène.

De plus, on est obligé d'utiliser une puissance d'environ une fois et demie à deux fois supérieure à celle utilisée pour les évaporations d'erbium. A cause de la haute température d'évaporation requise (~ 1200 °C qui est proche de la température de fusion de Si), on est gêné par une dérive thermique de l'oscillateur de quartz pour les mesures de la vitesse d'évaporation. D'autre part, la masse atomique de silicium étant faible ($Z_{Si} = 14$), la microbalance de quartz n'est pas assez sensible pour mesurer l'épaisseur de silicium déposé. Nous avons donc développé un formalisme permettant d'accéder à la vitesse d'évaporation à partir de l'intensité des niveaux de cœur du substrat et du dépôt. Celui-ci consiste à mesurer le facteur d'atténuation du signal Ta 4f après avoir déposé du Si sur une plaque de Ta propre. Soit I_0^{Ta} l'intensité du signal Ta 4f du tantale avant le dépôt, et I_d^{Ta} son intensité après un dépôt d Si. D'après le principe décrit en § II.3.3, d (en détection perpendiculaire) est donné par :

$$d = \lambda \ln \frac{I_0^{T_a}}{I_d^{T_a}} \quad (2)$$

où λ est le libre parcours moyen des photoélectrons Ta 4f dans le Si. Par cette méthode, l'erreur principale vient plutôt de λ qui serait connu seulement à 10 % près.

Note : La température de fusion de silicium à la pression ambiante est de 1410 °C, et sa sublimation à une pression de vapeur de 10^{-5} mbar est de ~ 1250 °C [42].

** Précautions préliminaires :*

L'utilisation de nos cellules nécessite un certain nombre d'opérations préliminaires. Un dégazage préalable et soigneux de tous les éléments (boîtier, source, filament, ...) afin qu'une remontée de pression résiduelle trop importante pendant l'évaporation ne vienne pas contaminer le dépôt ou la surface propre du substrat.

La température du matériau à évaporer par la cellule à bombardement électronique doit rester en deçà du point de fusion pendant l'évaporation. Le contrôle de l'état de la source dans les conditions d'évaporations est une précaution utile à prendre car le problème de ce type de cellule est d'éviter la fusion de la charge à évaporer. On a vu que la vitesse d'évaporation de l'erbium devient importante dès que sa température dépasse ~ 900 °C, et ce pour une puissance aussi basse que 8 Watts. D'autre part, le risque de fondre le silicium pendant l'évaporation est encore plus important du fait qu'on est très proche de sa température de fusion lors de son évaporation. L'observation de la source se fait par réflexion sur un échantillon de silicium, et la mesure de sa température en condition d'évaporation par pyrométrie à disparition de filament.

Les conditions d'évaporations sont regroupées en Annexe 2 (CELLULES).

2.6 LA DIFFRACTION D'ELECTRONS LENTS (DEL)

L'appareillage de diffraction d'électrons lents est schématisé sur la figure III.5. Il comprend un canon à électrons, un écran fluorescent muni de quatre grilles et une unité de contrôle.

Le canon à électrons est une cathode en LaB_6 chauffée par un filament. Le courant du faisceau d'électrons peut aller jusqu'à $10 \mu\text{A}$ et la tension de cathode jusqu'à 500 V . La dispersion du faisceau incident est de $\Delta E \approx 0.25 \text{ eV}$ et son diamètre sur l'échantillon est 1 mm , sa divergence $\Delta\theta$ est inférieure à 1° .

Les anodes C, D et F servent à contrôler le courant d'électrons délivré et à le focaliser.

L'écran est polarisé à $+5$ à 8 kV par rapport à l'échantillon qui est relié à la masse. Les grilles G_1, G_2, G_3 et G_4 servent à conserver le module du vecteur d'onde des électrons diffractés et sélectionner ceux qui ont conservé à peu près la même énergie après collision avec l'échantillon. La surface analysée est de l'ordre de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$.

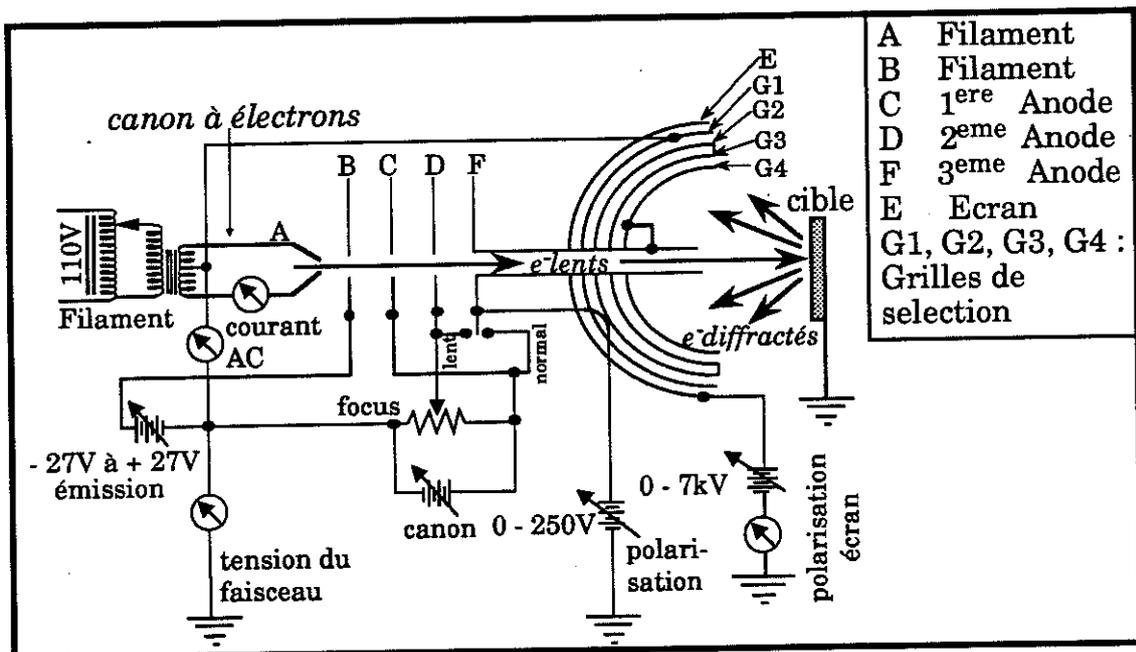


Figure III.5 : Schéma de principe de l'appareillage de diffraction d'électrons lents (DEL).

3. LA CHAMBRE D'ANALYSE

La chambre d'analyse est destinée à la caractérisation d'échantillons. Elle comprend :

- (i) - Les appareillages de photoémission directe (UPS et XPS) et inverse (BIS),
- (ii) - Un spectromètre de masse pour la détection et la détermination de la nature des gaz résiduels,
- (iii) - Un "parking" d'échantillons en attente en forme de carroussel à six places dont une qui a la possibilité d'être refroidie à l'azote liquide et une deuxième, isolée par rapport à la masse, peut être polarisée de l'extérieur. Le carroussel est doté des déplacements en x , y , z et θ .

La chambre d'analyse est reliée à un analyseur hémisphérique.

3.1 LA SOURCE UV

Une lampe à décharge (à cathode froide) fournit les raies d'émission de gaz purs. Habituellement, on utilise les gaz rares :

- (i) L'hélium pour les radiations He I ($E_{h\nu} = 21.21 \text{ eV}$) et He II ($E_{h\nu} = 40.81 \text{ eV}$),
- (ii) Le néon de radiation $E_{h\nu} = 16.85 \text{ eV}$,
- (iii) L'argon, dont $E_{h\nu} = 11.83 \text{ eV}$.

La largeur à mi-hauteur de ces raies est $< 0.01 \text{ eV}$.

Une fuite réglable permet d'obtenir la pression de gaz désirée dans le capillaire de décharge. Un système de pompage différentiel, constitué d'une pompe mécanique pour le pompage primaire et d'une pompe turbomoléculaire pour le pompage secondaire, assure la transition entre la pression de décharge de quelques dizaines de Torr de la lampe et l'ultra-vide du groupe. Les conditions de fonctionnement sont regroupées dans l'Annexe 1 (CANONS).

3.2 LES SOURCES DES RX

Les sources de photons X utilisées en XPS sont celles qui proviennent des raies d'émission d'une cible bombardée par des électrons à haute énergie. Ces raies d'émission sont caractéristiques du matériau constituant la cible ou l'anode. Dans le montage ESCA que nous avons utilisé, il existe deux sources principales ayant chacune une double anode refroidie à l'eau : Al / Ag et Mg / Zr.

3.2.a La raie Mg K_{α}

La raie Mg $K_{\alpha_{12}}$ du magnésium a une énergie d'excitation de 1253.64 eV. Elle provient des transitions $2p_{1/2} \rightarrow 1s$ et $2p_{3/2} \rightarrow 1s$ qui forment un doublet non résolu, la largeur totale de la raie X est alors de 0.70 eV. C'est l'un des facteurs qui limite la résolution dans les spectres expérimentaux. En plus des raies caractéristiques, il y a production d'un spectre continu dû au rayonnement de freinage (Bremsstrahlung) dépendant de l'énergie des électrons primaires et des raies satellites. Ce rayonnement permet d'ioniser les niveaux de coeurs très profonds du matériau à analyser pour produire des transitions Auger.

3.2.b Les raies Zr L_{α} et Zr M_{ζ}

L_{α} correspond à la radiation émise lors des transitions $3d \rightarrow 2p$, tandis que M_{ζ} correspond aux transitions $4p \rightarrow 3d$. Les énergies d'excitations de Zr L_{α} et Zr M_{ζ} sont 2042.4 eV et 151.4 eV respectivement.

3.2.c La raie Al K_{α} monochromatisée

La radiation de l'Al K_{α} ($E_{h\nu} = 1486.65$ eV) a une raie non-monochromatisée de 0.85 eV. Pour améliorer la résolution et éliminer la contribution gênante des raies satellites, cette radiation est monochromatisée par réflexion à travers un cristal de quartz (orienté dans la direction $[10\bar{1}0]$ et rendu sphérique). Cela permet de réduire la largeur de raie à 0.2 eV. Par contre, la monochromatisation se traduit par une perte d'intensité d'un facteur ~ 10 .

3.3 L'ANALYSEUR D'ELECTRONS

3.3.a Description

L'analyseur est constitué de deux hémisphères concentriques (figure II.6). Il agit comme un filtre à bande étroite qui focalise les électrons avec une certaine énergie déterminée par la différence de potentiel V_o établie entre les deux hémisphères. Deux fentes diamétralement opposées de largeur d se trouvant dans le plan de base des hémisphères permettent l'entrée et la sortie des électrons.

L'analyseur ne laisse passer que les électrons ayant une énergie cinétique comprise entre $E_o - \Delta E$ et $E_o + \Delta E$. Les potentiels des deux demi-sphères intérieure (V_1) et extérieure (V_2) sont donnés par les relations suivantes :

$$V_1 = E_o \left(2 \frac{R_o}{R_1} - 1 \right) \quad (3)$$

$$V_2 = E_o \left(2 \frac{R_o}{R_2} - 1 \right) \quad (4)$$

D'où, la relation entre E_o et V_o s'écrit :

$$V_o = 2 E_o \left(\frac{R_o}{R_1} - \frac{R_o}{R_2} \right) \quad (5)$$

R_1 et R_2 étant les rayons des sphères intérieures et extérieures respectivement et R_o , le rayon moyen de l'analyseur.

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

$$E = E_o + R_T + \Phi_a \quad (6)$$

avec R_T = le potentiel retardateur,
et Φ_a = le travail de sortie de l'analyseur.

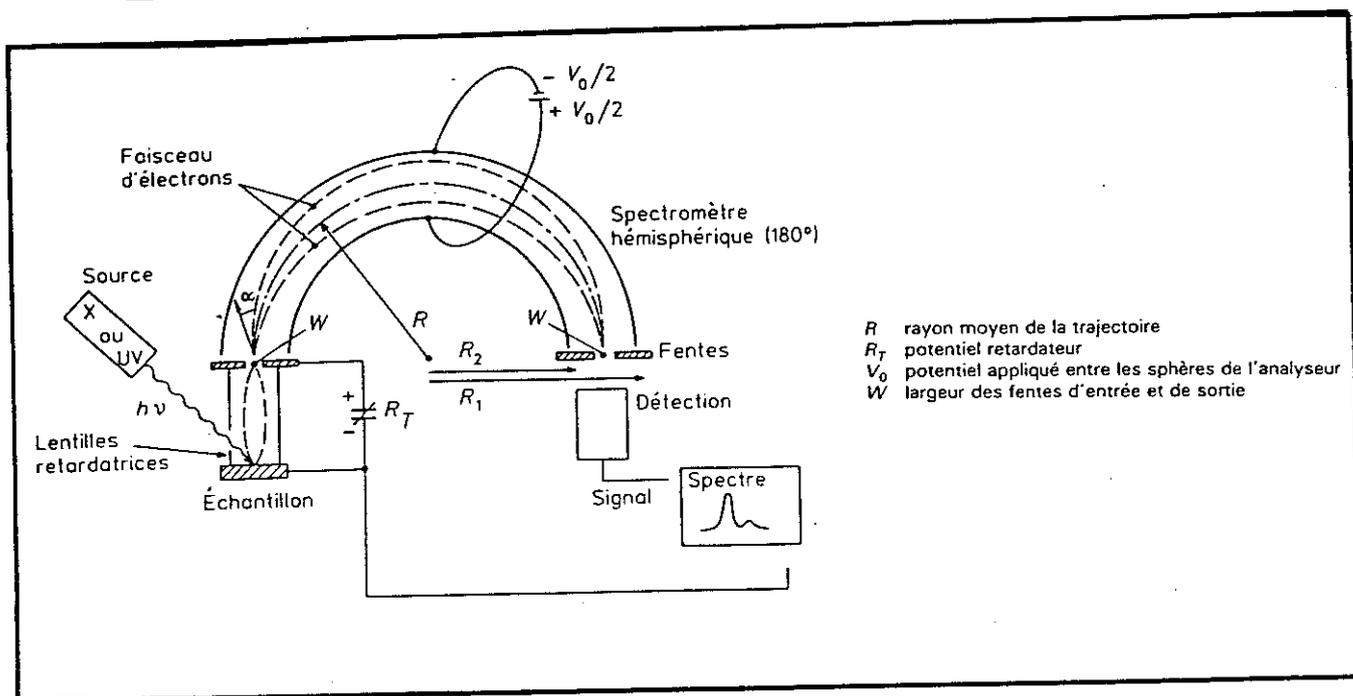


Figure III.7 : Fonctionnement de l'analyseur sphérique [27].

La résolution de l'analyseur est donnée par :

$$\Delta E_a = E_0 \left(\frac{d}{2R_0} + \frac{\alpha^2}{4} \right) \quad (7)$$

avec d = la largeur de la fente,
 α = le demi-angle d'entrée de l'analyseur.

Pour se fixer un ordre de grandeur, dans notre cas où le rayon de l'analyseur est de $R_0 = 150 \text{ mm}$, pour une énergie de passage de 25 eV , et pour une fente de largeur $d = 6 \text{ mm}$ et $\alpha = 4^\circ$, la résolution ΔE_a est de l'ordre de 0.5 eV . La résolution totale d'un pic XPS, définie comme étant sa largeur à mi-hauteur, est donnée par :

$$\Delta E_m^2 = \Delta E_x^2 + \Delta E_n^2 + \Delta E_a^2 \quad (8)$$

avec ΔE_x = la largeur à mi-hauteur de la raie X excitatrice
 ($\Delta E_x = 0.7 \text{ eV}$ pour MgK_α),

ΔE_n = la largeur naturelle du niveau électronique considéré,

ΔE_a = la résolution de l'analyseur donnée par la relation III.7.

Vue l'importance de ΔE_x (-0.7 eV), la diminution de ΔE_a n'améliore de façon significative la résolution totale que si $\Delta E_a \geq \Delta E_x$. Si $\Delta E_a^2 \ll \Delta E_x^2$, on ne gagne presque rien en améliorant la résolution de l'analyseur, par contre on perd en signal. Il est donc inutile de diminuer ΔE_a au-dessous de ~ 0.3 eV.

3.3.b Les modes d'acquisition

L'ESCA-VSW est doté de deux modes d'acquisition :

(i) - *Le mode FAT (Fixed Analyser Transmission) :*

C'est le mode d'analyse à énergie de passage constante. Dans ce mode d'opération, l'énergie de transmission E_0 de l'analyseur est tenue constante pendant la prise du spectre. Les électrons sont retardés par l'optique d'entrée. La résolution ΔE est alors constante sur tout le domaine des énergies cinétiques, mais la transmission T diminue quand l'énergie cinétique E_c des électrons augmente (T est inversement proportionnelle à $\sqrt{E_c}$). C'est le mode le plus courant en XPS, car il permet d'obtenir des spectres à résolution constante. Il est généralement utilisé pour des énergies cinétiques allant de 150 eV à 3000 eV.

(ii) - *Le mode FRR (Fixed Retarding Ratio) :*

Ce second mode est à rapport de retardement constant. Le rapport de l'énergie cinétique de l'électron E_c à l'énergie acceptée par l'analyseur E_0 est constant durant le balayage. Le rapport de retardement est défini par :

$$k = \frac{E_c - \phi_a}{E_0} \quad (9)$$

Comme l'énergie cinétique varie pendant l'analyse, la résolution se dégrade à haute énergie. En revanche, la faible transmission de l'analyseur à faible E_c en ce mode permet de diminuer le fond des électrons secondaires qui risquerait de saturer le channeltron. Le mode

FRR est utilisé en analyses aux basses énergies cinétiques, région d'émission d'électrons secondaires où il y a beaucoup de signal (pour l'UPS et les Augers de type LVV par exemple). Le mode FRR est donc préféré au mode FAT pour $E_c < 150$ eV car celui-ci permet d'éviter la surcharge et le risque de destruction du système de détection.

3.3.c La détection d'électrons et le traitement du signal

A la sortie de l'analyseur le courant d'électrons est très faible. Il est donc amplifié au moyen d'une galette de micro-canaux, équivalente à 16 channeltrons montés en parallèle. Ce système de multidétection permet d'amplifier le signal sans dégradation de la résolution. Le courant d'électrons est ensuite envoyé sur une chaîne de comptage pilotée par un micro-ordinateur (IBM-PC) permettant l'acquisition des données et munis des logiciels nécessaires (versions MS/DOS) au traitement des informations (lissage, soustraction de fond continu, déconvolution, calcul d'aire, etc...). Le spectre enregistré représente le nombre d'impulsions $N(E)$ en fonction de l'énergie (cinétique ou de liaison) des électrons.

3.3.d L'effet de charge d'espace

Lors de l'analyse d'échantillons isolants, les charges positives résultant de la photoionisation ne sont pas complètement neutralisées par les électrons présents dans l'échantillon et par les électrons secondaires le frappant. Il en résulte que la surface de l'échantillon est portée à un potentiel positif atteignant quelques volts à quelques dizaines de volts. Ceci a pour effet de diminuer l'énergie cinétique des photoélectrons. Les mesures doivent être corrigées de cet "effet de charge". Différentes techniques ont été proposées pour diminuer l'effet de charge, en particulier l'usage d'un flux d'électrons délivré par un canon à électrons ("flood gun") pour neutraliser les charges positives. Ce dispositif existe sur notre appareillage d'ESCA.

Chapitre IV :

L'ELABORATION DES FILMS MINCES

- 1. Préparation du substrat*
- 2. Epitaxie*
 - 2.1 Epitaxie en phase solide*
 - 2.2 Epitaxie par dépôt réactif*
 - 2.3 Epitaxie par dépôt alterné*
 - 2.4 Epitaxie par co-dépôt*
- 3. Composition et stabilité du film*
- 4. Qualité et morphologie des films*
 - 4.1 L'analyse Auger Si KLL*
 - 4.2 L'analyse SIMS*
 - 4.3 Caractérisation électrique*
- 5. Discussion*
 - 5.1 Les conditions de réaction*
 - 5.2 La thermodynamique de la réaction interfaciale*
- 6. Conclusion*

IV - L'ELABORATION DES FILMS MINCES

Nous donnons ici les conditions de préparation d'échantillons de Si propres et les techniques utilisées pour préparer des couches épitaxiales.

1. PREPARATION DU SUBSTRAT

Le substrat utilisé pour l'élaboration de nos couches minces de siliciure d'erbium et pour les études d'interface Er / Si est le silicium orienté (111). En ce qui concerne la spectroscopie électronique (ESCA) et les caractérisations structurales, le choix de la nature du silicium n'intervient pas. Or, l'utilisation ultérieure de couches préparées prédétermine souvent le type de substrat à utiliser. Pour les mesures optiques, par exemple, on est amené à utiliser du silicium intrinsèque, car la transmission de l'onde fait apparaître une absorption assez importante par les porteurs libres dans un silicium dopé. De plus, pour éviter la contribution du substrat pour les mesures de résistivité et d'effet Hall, l'emploi du silicium à haute résistivité intrinsèque est nécessaire. Quant aux mesures de hauteurs de barrière de Schottky (HBS) les deux types *n* et *p* sont utilisés ; le type *n* donne une HBS ~ 0.3 eV, tandis qu'avec le type *p*, le siliciure d'erbium forme une HBS ~ 0.8 eV. Les échantillons, se présentant sous forme de carrés de 15×15 mm² découpés dans des plaquettes d'épaisseur de 300 μ m, sont montés sur des porte-échantillons en tantale.

Le nettoyage des substrats, avant l'introduction dans le bâti ultravide, s'effectue selon le principe de Shiraki [42,43]. Celui-ci consiste en un décapage de la couche SiO₂ du silicium à l'aide de l'acide HF suivi de la croissance d'une couche d'oxyde natif de faible épaisseur (~ 10 Å), dont le rôle sera de préserver la surface de toute contamination avant l'introduction dans le bâti d'ultra-vide. Nous avons modifié cette procédure tout en conservant le principe de base afin d'obtenir une surface la plus plane possible avec la disparition totale de la couche SiO₂.

On obtient ainsi des substrats débarrassés de toute impureté en surface (en particulier les hydrocarbures) ; cette dernière étant protégée d'une couche fine d'oxyde que l'on enlève facilement en chauffant sous ultra-vidé. La procédure se résume ainsi :

- 30 secondes dans l'acide HF (10 %)
(suivi d'un rinçage dans H₂O déionisée)
- 10 minutes dans NH₄ OH / H₂O₂ / H₂O (composition 1 : 1 : 5) à 80 °C
(suivi d'un rinçage dans H₂O déionisée)
- 30 secondes dans HF (10 %)
(suivi d'un rinçage dans H₂O déionisée)
- 10 minutes dans H₂SO₄ / H₂O₂ (composition 2 : 1)
(suivi d'un rinçage dans H₂O déionisée)
- 30 secondes dans HF (10 %)
(suivi d'un rinçage dans H₂O déionisée)
- 10 minutes dans HCl / H₂O₂ / H₂O (composition 2 : 1 : 1)
(suivi d'un rinçage dans H₂O déionisée).

Après nettoyage, les échantillons sont placés dans une boîte à gants dans une atmosphère d'azote sec et le transfert dans l'enceinte d'ultra-vidé est effectué le plus vite possible, afin d'éviter tout contact avec l'air. L'étape suivante consiste à faire dégazer l'échantillon en le chauffant pendant environ 1 heure à ~ 600 °C et un recuit pendant quelques minutes à 850 °C nous débarrasse de la couche protectrice d'oxyde. Un refroidissement très lent (≤ 2 °C/s au début de la descente), pour éviter le piégeage des défauts et des contraintes dues à une trempe rapide, nous donne la reconstruction (7 x 7) classique de la surface de Si(111). Le chauffage est effectué par effet Joule à l'aide d'un filament à tungstène placé en dessous de l'échantillon. Pour des températures < 600 °C, l'effet Joule est suffisant. Au-delà, l'échantillon est polarisé positivement (+ 1 kV) pour bénéficier de la puissance supplémentaire apportée par bombardement électronique et l'on peut atteindre ainsi des températures

supérieures à 1000 °C. La lecture des températures se fait directement par un pyromètre optique monochromatique.

Lorsque les substrats présentent une contamination due au carbone, nous sommes obligés d'avoir recours à plusieurs cycles de bombardements d'ions d'argon (10^{-5} mbar ; 500 eV ; $\sim 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) et recuit à 850 °C. L'obtention de la surface propre reconstruite (7×7) est vérifiée par la diffraction d'électrons lents (voir clichés chapitre V). Cette condition permet d'assurer une reproductibilité de la surface initiale du silicium.

** Précautions expérimentales avant dépôt :*

Avant toute évaporation, tous les filaments à l'intérieur de la chambre de préparation sont intensivement dégazés pour éviter des contaminations éventuelles pendant l'élaboration des couches. Pendant cette élaboration, la paroi froide qui nappe la partie supérieure de la chambre de préparation est remplie d'azote liquide afin d'améliorer le vide résiduel à l'intérieur du bâti. Ce soin de vide est une tâche assez prenante, mais incontournable, car les évaporations effectuées dans des vides résiduels $> 5.10^{-10}$ mbar ont toujours donné des couches oxydées.

Les évaporations d'erbium s'effectuent en chauffant un morceau d'erbium pur (99.9 %) par bombardement électronique jusqu'à environ 900 °C (pour le principe voir § III.2.5.b). Le métal s'évapore et vient se déposer sur le substrat de Si placé en face. La pression dans l'enceinte monte alors jusqu'à $\sim 3 \times 10^{-10}$ mbar. Cependant, juste après l'évaporation, la pression intérieure chute rapidement en dessous de la pression initiale. Ceci s'explique par l'effet "getter" produit par l'erbium dû à sa forte affinité pour l'oxygène. Les vitesses d'évaporation sont typiquement dans la gamme de 0.5 à 2.5 Å/min. Le silicium est évaporé par le même principe, avec une vitesse typique ~ 2 Å/min.

2. EPITAXIE

* LES MODES DE CROISSANCES (aspect thermodynamique) :

Les films minces présentent trois types de morphologie pendant les premiers stades de croissance :

- (a) - Volmer-Weber (croissance par îlots tridimensionnels),
- (b) - Frank-van der Merwe (croissance couche par couche),
- (c) - Stranski-Kranstanov (croissance d'une/deux couches suivie d'une croissance par îlots).

Le mécanisme de croissance pour un système donné et dans les conditions d'équilibre est contrôlé par la thermodynamique de surface et d'interface, notamment des énergies libres de la surface du substrat (F_s), de l'interface (F_i) et de la surface du film (F_f). Quand $F_i + F_f > F_s$, la croissance est plutôt de type Volmer-Weber [45]. Si $F_i + F_f < F_s$, la condition d'un mouillage parfait de la surface du substrat est satisfaite, et soit le mode Frank-van der Merwe, soit le mode Stranski-Kranstanov est favorisé. Cependant, le dernier devient prépondérant si les toutes premières couches poussent avec une contrainte ou s'il y a d'autres complications pendant la réaction interfaciale.

* LES TECHNIQUES D'EPITAXIES :

En ce qui concerne la formation du siliciure, nous avons essayé diverses techniques de préparation *in-situ*. Le but était d'obtenir des couches de siliciure propres et épitaxiées présentant la meilleure morphologie possible. D'un point de vue pratique, la continuité des couches est, en effet, souvent un paramètre critique, surtout pour les mesures électriques et les applications éventuelles. Une étude de la continuité des couches de siliciure en fonction du mode de préparation était donc nécessaire.

2.1 ÉPITAXIE EN PHASE SOLIDE (EPS)

La première méthode que nous avons employée est dite d'épitaxie en phase solide (EPS), où le métal seul est déposé sur le silicium de surface préalablement reconstruite (7×7) et maintenu à température ambiante. L'ensemble est ensuite chauffé à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant dix minutes pour faciliter l'interdiffusion entre le métal déposé et le silicium de substrat. Un recuit à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant quelques minutes complète la réaction avec la formation d'une couche épitaxiale de siliciure. La couche ainsi obtenue présente un joli diagramme de DEL $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^{\circ} (R3)$ (voir Clichés DEL chapitre V).

La microscopie électronique à balayage (MEB) montre cependant que les couches présentent une forte densité de trous (cf. Photo IV.2). Ce résultat est bien connu pour $\text{ErSi}_{1.7}$, ainsi que pour d'autres siliciures de terres rares ($\text{TbSi}_{1.7}$, $\text{YSi}_{1.7}$) ou de métaux de transition (CoSi_2 , NiSi_2). Cette méthode présente l'avantage d'être simple en soi, mais cependant, les inconvénients sont nombreux. La consommation du substrat pour former le siliciure est certainement favorable à la formation de trous, du moins pour les couches épaisses. D'autre part, l'erbium, étant un métal très réactif, a tendance à s'oxyder très rapidement lorsqu'il est déposé tout seul à des épaisseurs supérieures à la monocouche.

2.2 ÉPITAXIE PAR DÉPÔT RÉACTIF

Pour éviter la contamination en surface, on a modifié la procédure de réaction en déposant l'erbium (seul) sur le substrat maintenu à une température $\sim 300 - 400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le tout est ensuite recuit à une température plus haute (entre $600 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) pendant quelques minutes pour avoir une bonne épitaxie. Cette méthode, dite épitaxie par dépôt réactif, donne une meilleure qualité épitaxiale d'après Siegal et al^[46]. Mais malheureusement, les couches ainsi préparées sont loin de présenter une morphologie acceptable. En effet, elles sont parsemées d'un réseau de trous en forme de labyrinthe (voir photo IV.1). Ces trous s'agrandissent en taille pour des recuits à températures élevées. Pour des températures atteignant $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, la couche se casse et le siliciure s'agglomère en îlots découvrant ainsi le substrat de silicium.

2.3 ÉPITAXIE PAR DEPOT ALTERNE

Une solution pour réduire la formation de trous est d'éviter cette croissance par flots et de favoriser plutôt une croissance couche par couche. Pour ce faire, on doit limiter la réaction provoquée par la diffusion des atomes de Si du substrat dans le film d'Er déposé. Le principe généralement employé pour réduire la densité de trous consiste à faire réagir l'erbium déposé avec un apport suffisant de silicium. La première méthode utilisée dans cette optique, dite épitaxie par dépôt alterné, consiste à déposer en couches successives le métal d'abord et ensuite le silicium en proportion à peu près stœchiométrique ($Er : \sim 1 ; Si : \sim 2$) à température ambiante. L'ensemble est ensuite recuit à haute température (600 - 800 °C). Cette proportion a été choisie de manière à ce que l'apport en Si soit suffisant pour former le siliciure.

Pour avoir des couches de siliciure relativement épaisses, on a procédé par une technique de "germination" d'une couche mince. Après avoir déposé successivement quelques monocouches d'erbium ($\sim 4 MC$) et de silicium ($\sim 8 MC$) sur le substrat à la température ambiante, un recuit à 800 °C pendant quelques minutes nous donne un film mince d' $ErSi_{1.7}$ épitaxié sur le Si(111). La présence de ce dernier nous est confirmée par nos mesures XPS et par l'apparition d'une belle diffraction $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^\circ$ au DEL.

Ce film mince est ensuite utilisé comme support de matrice sur lequel est renouvelée la même procédure d'épitaxie en vue de l'obtention des films épais. Cette technique a bien fonctionné pour $CoSi_2 / Si(111)$ et $YSi_2 / Si(111)$. Les couches ainsi formées présentent effectivement une meilleure morphologie (cf. *Photo IV.3*) avec une forte réduction de la densité de trous par rapport aux couches préparées par dépôt de métal seul. Nous n'avons malheureusement pas réussi à éliminer totalement les trous par cette technique (contrairement au cas de YSi_2 ou $CoSi_2$). Il faut cependant préciser que cette densité de trous est alors suffisamment faible (~ 2 à 3% sur la *photo IV.3*) pour ne pas perturber les mesures spectroscopiques.

Cette difficulté à se débarrasser totalement de trous est probablement due (au moins en partie) à un mauvais contrôle de

l'épaisseur des couches de Si. En effet, pour former 20 Å du siliciure d'erbium, nous devons déposer 12 Å d'Er et 16 Å de Si successivement. La vitesse de dépôt de l'Er est assez facile à mesurer avec une microbalance à quartz et les résultats sont compatibles avec les mesures de photoémission X (XPS). La vitesse de dépôt du silicium est en revanche difficile à calibrer avec la microbalance (problèmes liés à la faible masse des atomes Si et à la dérive thermique du quartz), et nous avons dû faire l'étalonnage de la cellule de Si par XPS. Cette méthode est à la fois plus longue à mettre en œuvre et moins précise que la mesure directe par microbalance à quartz. Cette difficulté, induisant une non-stœchiométrie du dépôt pourrait expliquer la présence de trous résiduels dans les couches de siliciure préparées par dépôt alterné.

2.4 EPITAXIE PAR CO-DEPOT

Afin d'essayer d'éliminer totalement les trous dans les couches, nous avons essayé de les préparer par co-dépôt. La motivation pour préparer des films sans trous était double : il nous fallait d'une part, savoir préparer les échantillons vraiment continus pour des mesures ex-situ (électriques, par exemple) et, d'autre part, nous assurer qu'une faible proportion de trous (films préparés par dépôts alternés) ne perturbait pas les mesures spectroscopiques. Le co-dépôt semble buter à priori sur le même problème que le dépôt alterné, à savoir la calibration de la vitesse d'évaporation du silicium. Nous avons contourné la difficulté en interrompant fréquemment le dépôt pour mesurer (par XPS) les intensités relatives des pics d'Er et de Si dans la couche brute de dépôt : la puissance de la cellule de Si était ajustée après chaque mesure afin que ces intensités relatives restent proches (*à ± 15 % près*) de celles obtenues sur des couches recuites présentant une faible densité de trous. Le siliciure était ensuite obtenu après ~ 10 minutes de recuit de ce co-dépôt à 600 - 800 °C. Cette procédure fastidieuse, bien qu'assez empirique, semble efficace. Nous avons pu obtenir ainsi des couches d'épaisseurs ~ 30 - 500 Å de siliciure apparemment continues (*cf. Photo IV.4*).

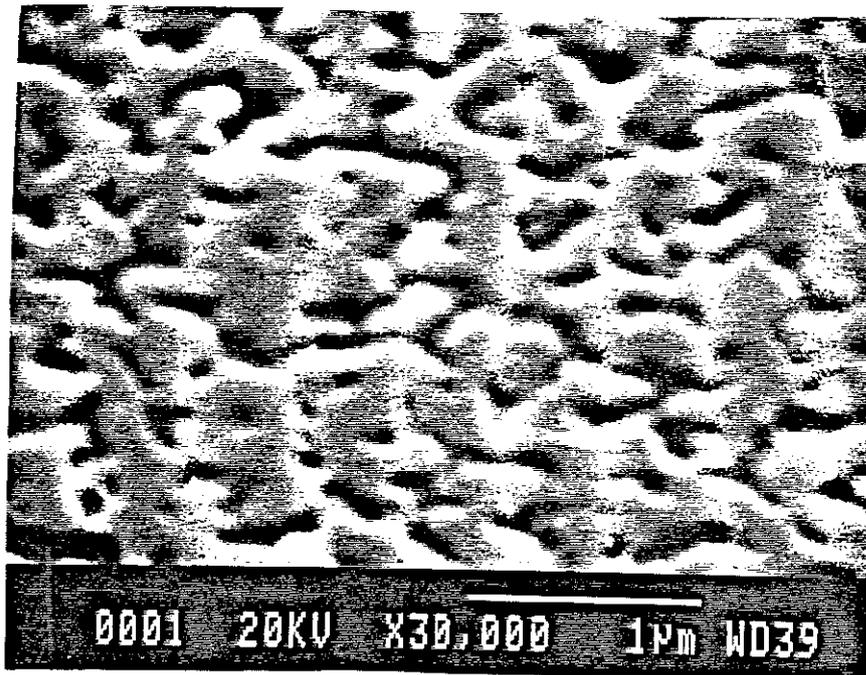


Photo IV.1 : Epitaxie par dépôt d'Er seul sur substrat maintenu à 400 °C suivie d'un recuit à 850 °C (EPS).

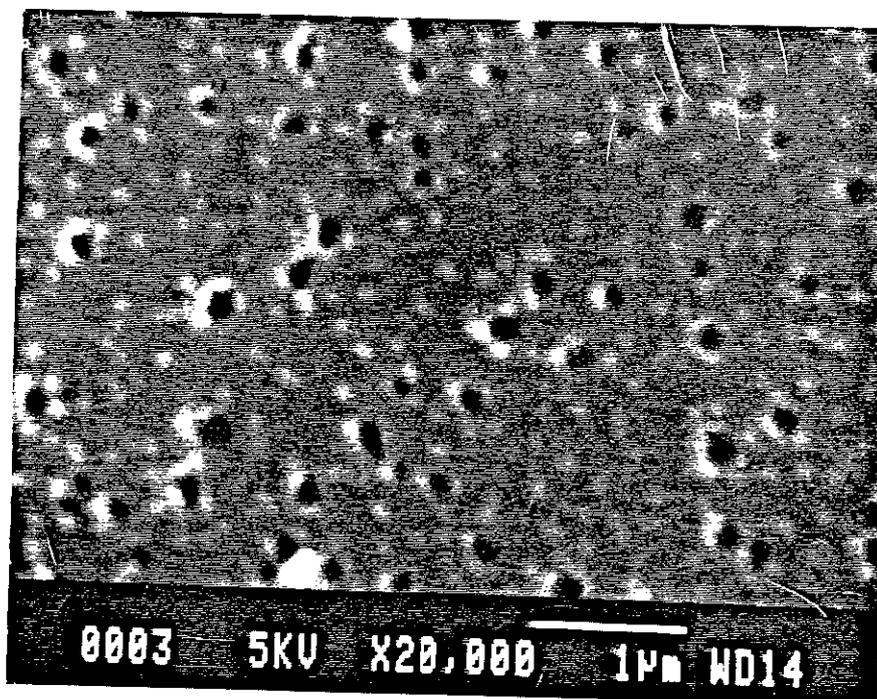


Photo IV.2 : Epitaxie par dépôt d'Er seul à température ambiante, suivi d'un recuit à 600 - 650 °C (EPS).

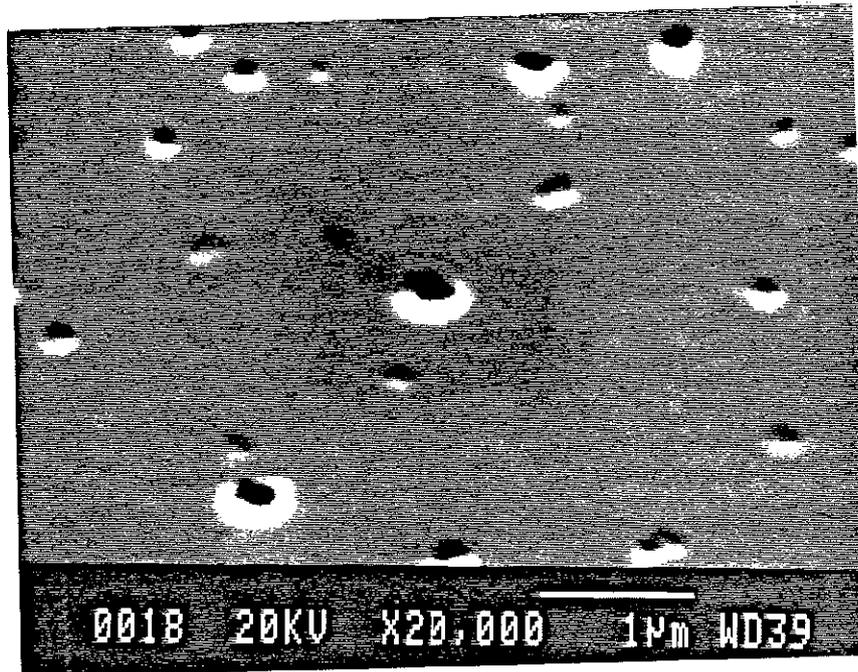


Photo IV.3 : Epitaxie par dépôt alterné (Er, Si) à température ambiante et recuit à 800 - 850 °C.

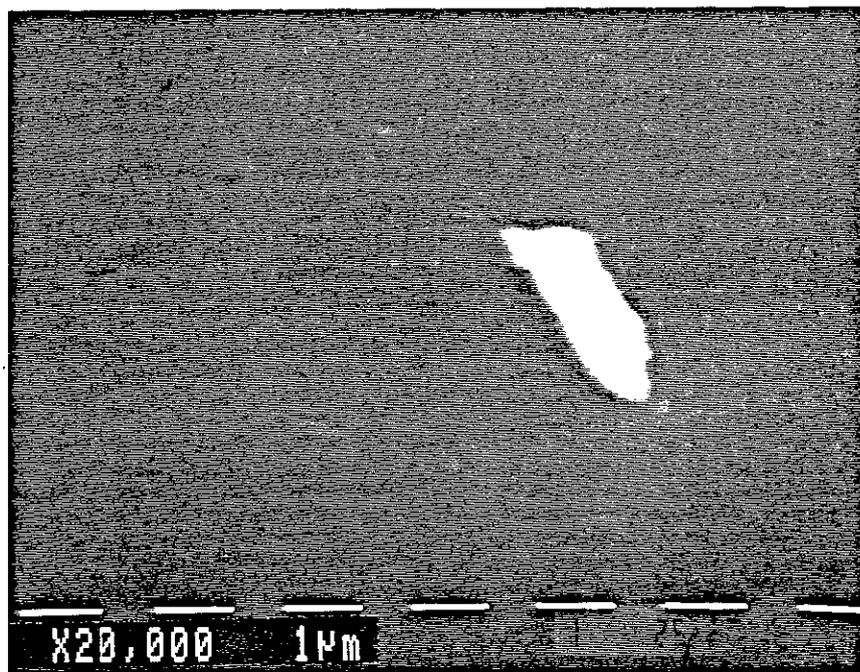


Photo IV.4 : Epitaxie par co-dépôt d'Er et de Si à température ambiante, suivi d'un recuit à 600 - 650 °C (la tache blanche est une poussière servant à la mise au point).

3. COMPOSITION ET STABILITE DU FILM

La phase cristallisée du siliciure du film formé est révélée par la présence de taches brillantes de diffraction par la DEL (*voir chapitre V*). La composition exacte du film dans son état stable reste cependant encore indéterminée. Une étude de la formation du siliciure a été effectuée en fonction de la température du recuit. L'obtention d'une phase stable de siliciure a été déduite par le rapport a/b des hauteurs des pics Si 2s et Er 4d (ces deux pics étant choisis à cause de leur proximité en énergie) obtenus en XPS avec la raie Mg K_{α} lors d'un balayage de contrôle (*cf. figure IV.5*).

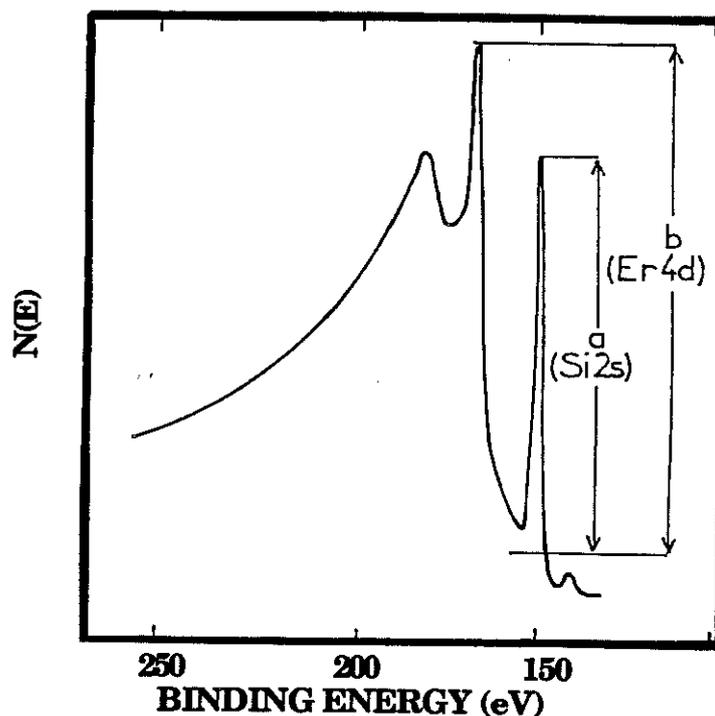


Figure IV.5 : Estimation de la composition du siliciure.

Avant le recuit, on n'observe pas de diagramme de DEL : il n'y a qu'un fond continu. En recuisant à des températures croissantes, le rapport a/b converge vers la valeur de ~ 0.60 , et à $\sim 500^{\circ}\text{C}$ on distingue en DEL un diagramme de (1×1) avec des taches peu brillantes. A partir d'une température de recuit $\sim 560^{\circ}\text{C}$ apparaît aussi un diagramme de $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^{\circ} (R3)$ qui s'améliore pour des températures de plus en plus

élevées. Dans le domaine 700 - 800 °C, on obtient toujours des taches très fines de diffractions de la (1 x 1) et de la R3 (voir chapitre V), caractéristiques des siliciures de terres rares [47]. Le fait d'obtenir un rapport a/b constant (~ 0.60) pour des températures de recuit de 500 - 850 °C, suggère une composition stable de ces siliciures. Alors que la qualité de l'épitaxie semble s'améliorer pour des températures de recuits élevées (de manière analogue que pour les épitaxies de NiSi₂ et CoSi₂ sur Si(111) [48,49]), des mesures d'XPS font apparaître une augmentation du signal provenant du substrat de silicium (voir paragraphe suivant). Pour une température de recuit de 900 °C, et au-delà, l'intensité de ce signal devient très importante, voire comparable à celle du siliciure. La DEL nous révèle alors une apparition de la structure (7 x 7) du Si superposée à la (1 x 1) du siliciure par endroits sur l'échantillon. Ces deux faits suggèrent une cassure du film. Ceci se traduit par une coalescence de ce dernier qui se met sous forme d'îlots, exposant ainsi le substrat de silicium à travers les trous.

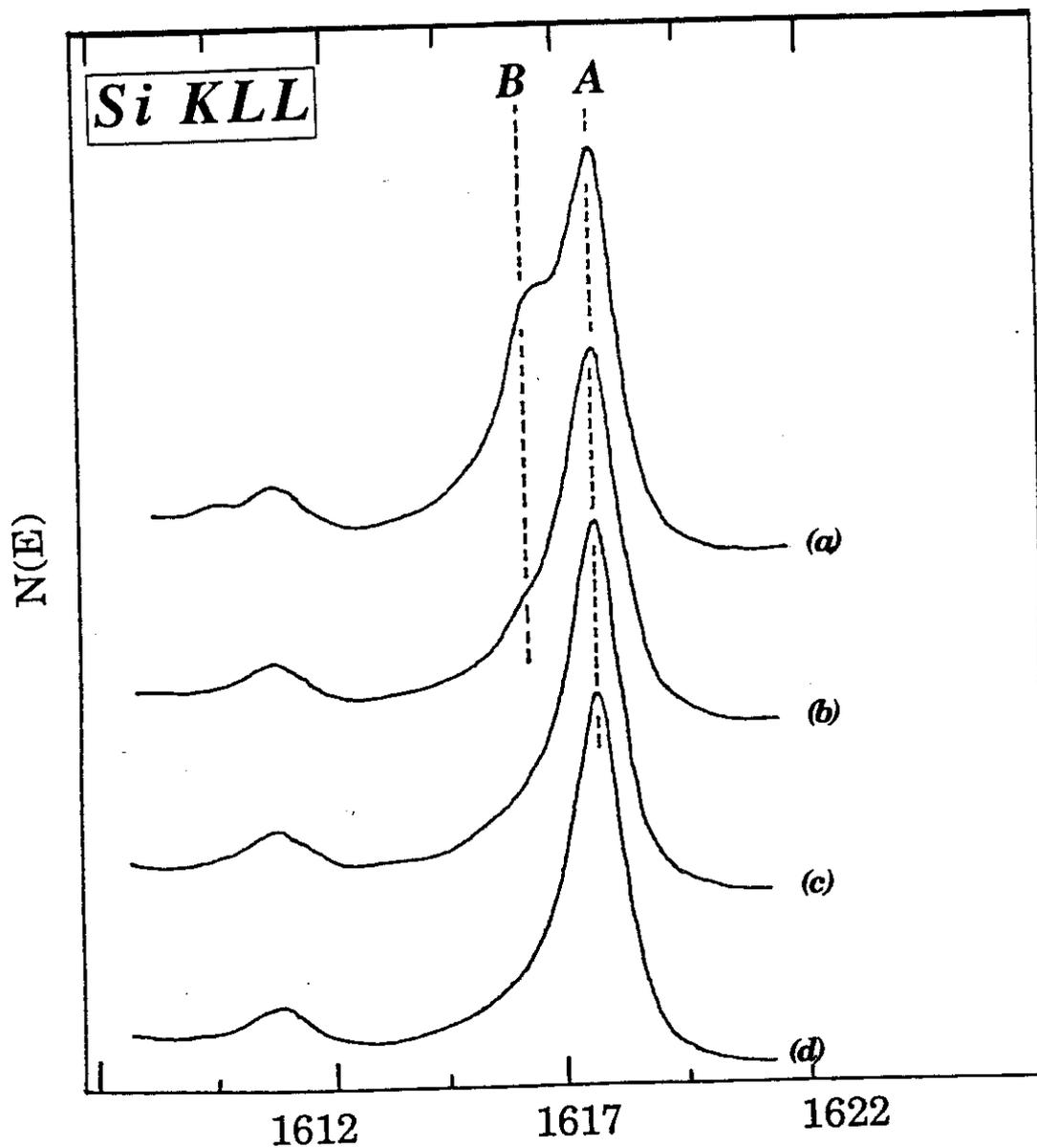
4. QUALITE ET MORPHOLOGIE DES FILMS

Dans un but de mieux connaître la qualité et la morphologie des films élaborés, nous avons développé un formalisme de caractérisation *in-situ* [59] à l'aide de la raie Auger Si KLL qui nous renseigne sur la continuité des couche épitaxiées (voir § VI.4.1). Cependant, d'autres méthodes (*ex-situ*) se sont avérées très utiles pour une connaissance complète de nos échantillons. La microscopie électronique à balayage (voir plus haut) nous permettait de visualiser directement la morphologie de surface des films alors qu'une analyse en SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) nous a renseignée sur leur composition en profondeur et sur le type d'interface formée (voir § VI.4.2). La qualité cristalline était déterminée par des analyses de diffraction des rayons X rasants (résultats discutés dans le chapitre V). Et enfin, une caractérisation résistive (voir § VI.4.3) nous a permis de vérifier la qualité des propriétés de transport.

4.1 L'ANALYSE AUGER Si KLL

L'influence de la continuité des couches sur les mesures spectroscopiques est illustrée sur la figure IV.6. Nous avons représenté les pics Auger Si KLL (excités par la raie Zr L α) du Si enregistrés sur des couches présentant des densités de trous variables (correspondant aux photos IV.2, 3 et 4). Pour des couches très discontinues (obtenues par EPS), le Si KLL est formé de deux pics (A et B). Le pic A est spécifique au siliciure (comme on le voit sur la courbe a) ; alors que le pic B, qui se trouve à la même position que pour le Si massif, est dû à la contribution du substrat exposé par les trous. Pour les couches préparées par dépôt de métal seul, le pic B est toujours clairement visible avec une intensité variable selon l'épaisseur de la couche et la température de recuit. Il apparaît toujours après recuit vers 800 - 850 °C et est d'autant plus important que la température de recuit est élevée. En revanche, sur les couches obtenues par dépôt alterné, ce pic B est beaucoup moins apparent (voire indiscernable).

L'inconvénient de la présence d'une contribution du Si du substrat apparaît lorsqu'il s'agit de discuter les mesures spectroscopiques (XPS ou Auger) directement liées à la mesure des pics spécifiques du Si (par exemple : composition du siliciure en surface et en volume ; nombre de sites Si inéquivalents en surface et en volume ; densité d'états partielle du Si en bande de valence via la spectroscopie Auger ou l'émission d'X mous ; spectres de perte d'énergie d'électron ...). Notons par ailleurs, que les mesures de photoémission UV sont insensibles à la morphologie du film (à nos mesures près). En effet, les spectres d'UPS des couches épitaxiales présentant une forte densité de trous sont semblables à ceux des couches continues.



K.E. (eV) - ENERGIE CINETIQUE (par rapport à E_F)

Figure IV.6 : Raie Si KLL obtenue sur des couches présentant des densités de trous variables.

- (a) - couche préparée par EPS (photo IV.2),
- (b) - couche préparée par dépôt alterné,
- (c) - couche préparée par dépôt alterné (photo IV.3),
- (d) - couche préparée par co-dépôt (photo IV.4).

4.2 L'ANALYSE SIMS

L'analyse SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) effectuée par J.C. Dupuy (Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, INSA - LYON) sur un échantillon de 200 Å de siliciure d'erbium épitaxié sur le Si(111) préparé par co-dépôt montre que (*voir figure IV.7*) :

- La composition du siliciure est la même en profondeur ;
- L'interface est abrupte d'une manière analogue à l'interface $\text{CoSi}_2/\text{Si}(111)$;
- La couche d'oxyde de surface, due à l'exposition à l'air, est relativement faible (inférieure à 30 Å).

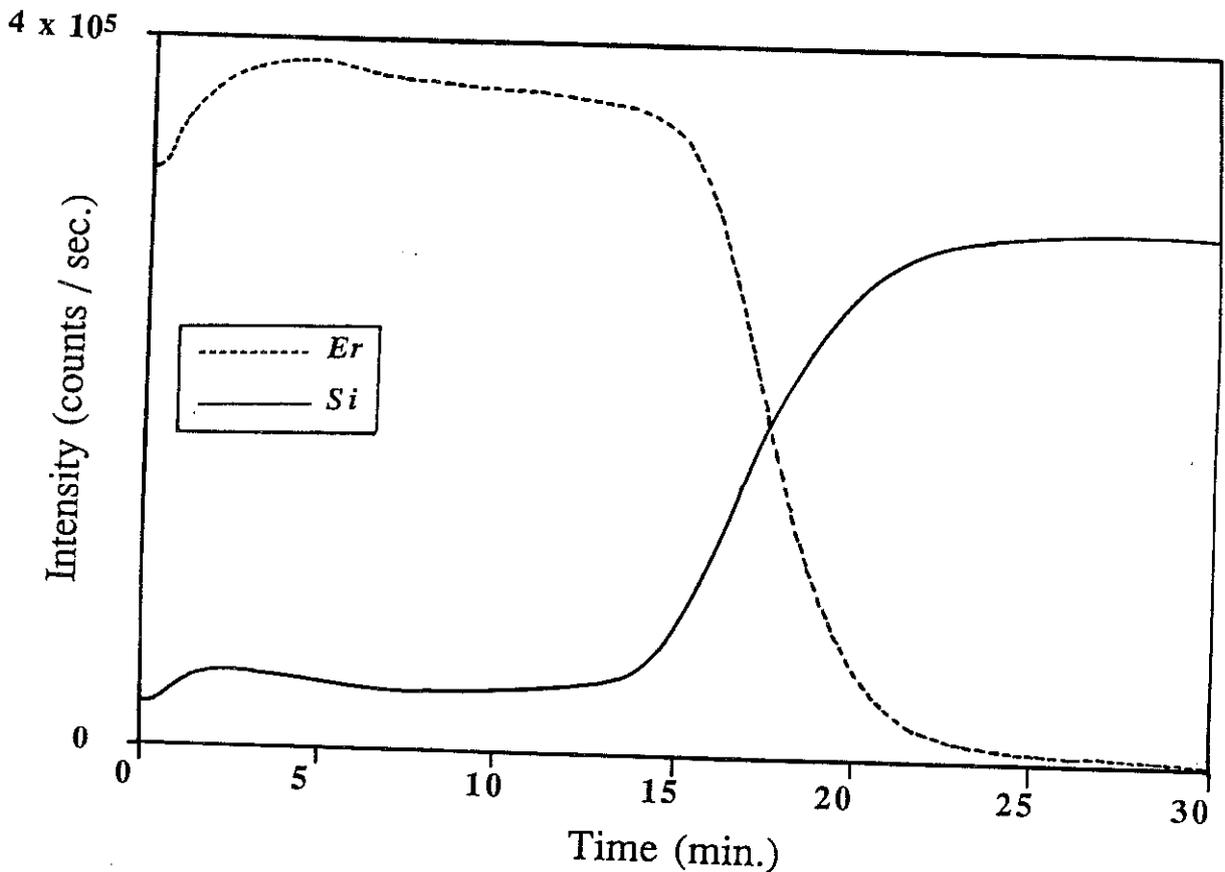


Figure IV.7 : Profil SIMS d'une couche de 200 Å de $\text{ErSi}_{1.7}$ préparée par co-dépôt.

4.3 CARACTERISATION ELECTRIQUE

La dépendance en température de la résistivité ρ d'un film de 200 Å d'ErSi_{1.7} en épitaxie sur du Si(111) a été mesurée au laboratoire par T. Klein (LEPES). Pour éviter la contribution résistive du substrat, l'épitaxie a été effectuée sur un échantillon de silicium intrinsèque. Cette mesure avait pour objectif de vérifier la qualité des propriétés de transport de nos films minces. La technique utilisée est la méthode des quatres pointes de Valdes [74].

La courbe $\rho(T)$ (figure VII.8) obéit à la loi de Matthiessen [75] sur l'additivité des résistivités :

$$\rho(T) = \rho_o + \rho_{ph}(T) \quad (1)$$

où ρ_o est la résistivité résiduelle provenant des défauts cristallographiques et des impuretés continues dans le réseau (ρ_o est indépendant de T),

et $\rho_{ph}(T)$ est la résistivité due à la diffusion inélastique des électrons de conduction par les phonons.

Sur notre échantillon, la valeur de ρ mesurée à température ambiante est $\sim 35 \mu\Omega cm$, légèrement supérieure à celle de CoSi₂ ($\sim 25 \mu\Omega cm$) [16]. Rappelons que c'est le siliciure d'erbium qui présente la plus faible résistivité de toute la famille de siliciures de terres rares (généralement de l'ordre de $100 \mu\Omega cm$) [76].

Nos résultats sont similaires à ceux trouvés au CNET de Meylan [16,24] pour ce siliciure épitaxié. L'expérience nous permet de distinguer les trois domaines suivants :

- $T > 50 K$: La résistivité croît linéairement avec la température.
- $4.5 K < T < 50 K$: La résistivité sature et tend vers une valeur de l'ordre de $18.5 \mu\Omega cm$. Ces deux régimes sont en accord avec les comportements classiques des métaux pour lesquels (loi de Bloch [75]) :
 $\rho \propto T$ pour $T > \theta_D$ et $\rho \propto T^n$ ($n \sim 5$) pour $T < \theta_D$
 où θ_D est la température de Debye.

- $T < 4.5 K$: La résistivité chute brutalement ; elle atteint rapidement la valeur de $17.7 \mu\Omega \text{ cm}$ à $2 K$. Ce changement brutal est attribué à une transition de phase magnétique lors du passage d'un état paramagnétique à un état ordonné [24,76]. En fait, la présence d'une espèce magnétique dans le réseau métallique fait apparaître un terme supplémentaire ρ_m dans la relation IV.1 qui correspond à la diffusion des électrons par les spins des ions magnétiques [75,76].

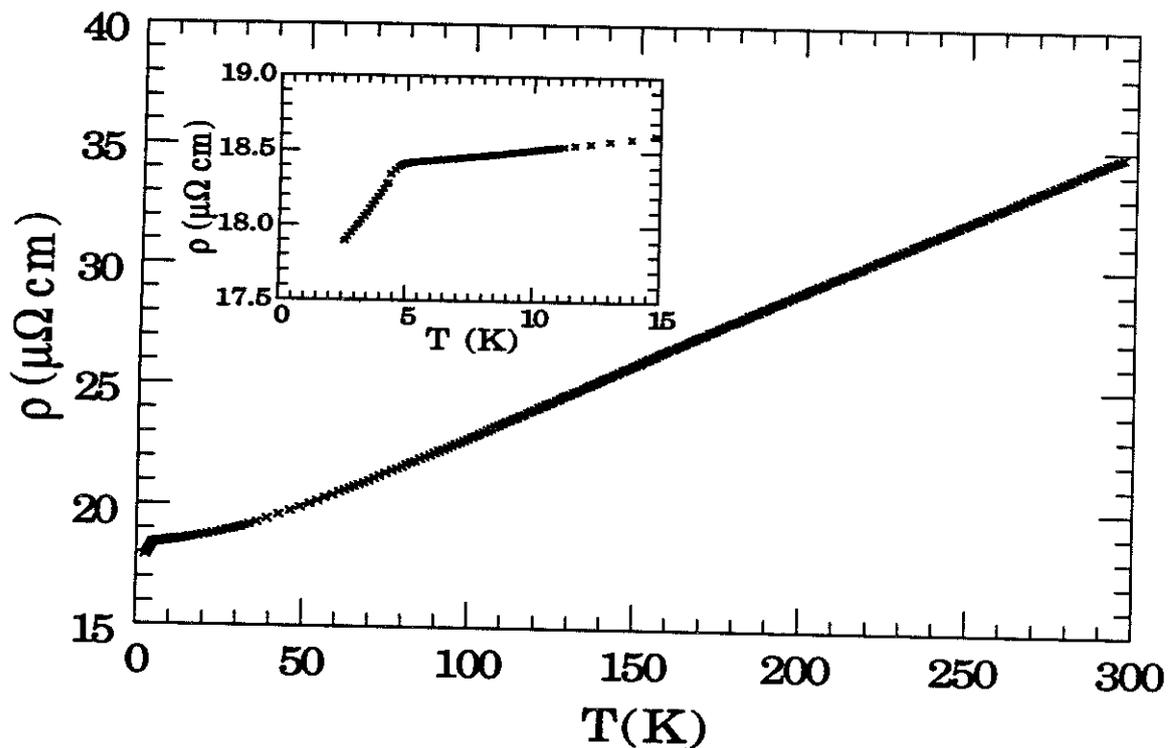


Figure IV.8 : La résistivité ρ d' $\text{ErSi}_{1.7}$ en fonction de la température.

5. DISCUSSION

5.1 LES CONDITIONS DE REACTION

Pour conclure, il serait intéressant de comprendre et d'essayer d'expliquer pourquoi la dernière méthode nous permet d'avoir des couches de siliciure planes et sans trous, tandis que les deux premières méthodes résultaient toujours en une nucléation de trous plus ou moins importante. On a vu qu'à température ambiante, le dépôt du métal seul sur le substrat de Si(111) crée une diffusion d'atomes de Si du substrat dans la couche d'erbium déposée [14,50]. A 275 °C, la mobilité des atomes de Si est estimée à $\sim 10^{13}$ fois celles d'Er. Il a été démontré par ailleurs [48] que la réaction entre les atomes de Si (du substrat) et ceux d'erbium (de la couche déposée) commence à une température aussi basse que 300 °C. Pour ce faire, les atomes de Si doivent se libérer de la structure de diamant du substrat à forte énergie de cohésion pour diffuser dans le film métallique [48]. Cette diffusion qui se ferait donc préférentiellement aux sites énergétiquement favorables de la surface (joints de grains, défauts, dislocations, ...) serait à l'origine des trous dans la couche de siliciure. Une fois formés, ces trous doivent se trouver dans une situation thermodynamique stable, car ils persistent alors sans s'éliminer. Ces conditions d'élaboration semblent plutôt générer une croissance de type Volmer-Weber.

D'autre part, les conditions de formation du siliciure par la technique du co-dépôt sont totalement différentes. Le silicium atomique provenant de la cellule d'évaporation fournit une composition nécessaire pour former le siliciure sans avoir besoin de l'apport du substrat. Cette réaction a lieu à une température encore plus basse que celle requise (~ 300 °C) pour provoquer la réaction interfaciale entre le substrat et la couche de métal déposée. Le fait d'avoir déjà formé un "composé" de stœchiométrie ErSi_x avec $x \sim 2$ (flux d'évaporation $\text{Er} : \text{Si} \approx 1 : 2$) sans réaction interfaciale dans un premier temps permet d'avoir un dépôt couche par couche (voir plus loin pour l'explication thermodynamique). Enfin, c'est le recuit pendant quelques minutes à 600 - 800 °C qui établit l'épitaxie (vérifiée par le diagramme R3 en DEL) et qui homogénéise la composition du film ainsi constitué. De cette manière, c'est la croissance couche par couche (Frank-van der Merwe) qui est favorisée.

5.2 LA THERMODYNAMIQUE DE LA REACTION INTERFACIALE

5.2.a Cas de l'épitaxie par dépôt d'Er seul

Le dépôt du métal seul nécessite des atomes de Si du substrat pour la formation du siliciure. Cette réaction de formation est contrôlée par une nucléation à l'interface avec la croissance du siliciure à travers le film métallique déposé [50,51,52]. La condition thermodynamique pour ce type de réaction, d'après R. Bruinsma et A. Zangwill [45] est $F_i + F_f > F_s$, avec F_i , F_f et F_s = les énergies libres de l'interface, de la surface du film et de la surface du substrat respectivement. Cette condition (dite de mouillage faible ou imparfait), favorise une croissance par îlot où le film croît beaucoup plus vite dans une direction perpendiculaire à la surface (croissance tridimensionnelle) au lieu de s'étendre sur celle-ci pour la couvrir totalement (croissance couche par couche). Ce type de mécanisme a été observé pour d'autres systèmes, telle que la croissance de PbTe sur NaCl(001) [53]. De plus, l'accroissement de la densité de trous pour des températures de recuit élevées (vu par une augmentation de l'intensité du pic B des spectres Si KLL (fig. IV.6) et par une apparition de la diffraction (7 x 7) de Si en DEL) est sûrement dû à une coalescence des îlots produite par une forte mobilité d'agrégats sur la surface du substrat [52]. Ces deux effets (formation et migration des îlots) contribuent à la formation d'un film en forme d'agrégats terminés par des facettes d'énergies libres de surface inférieures à celles de la surface d'ErSi_{1.7}(0001), indiquant qu'une fois les trous nucléés, ils doivent être thermodynamiquement stables.

5.2.b Cas de l'épitaxie par dépôt d'Er et de Si

On a vu, en revanche, que l'on peut avoir des films qui ne présentent aucun trou par un apport suffisant en silicium lors du co-dépôt. Les énergies libres de surfaces du substrat et du film étant des constantes, le seul paramètre que l'on peut faire varier lors de la réaction interfaciale est l'énergie libre de l'interface. C'est effectivement ce qui se produit dans le cas du co-dépôt. La réaction se fait sur un substrat présentant une reconstruction (7 x 7), une surface qui a la plus basse énergie libre du plan Si(111). La formation d'un siliciure épitaxial sur

cette surface de Si(111) 7×7 modifie vraisemblablement l'état de cette dernière. Celle-ci retrouve une structure proche de celle du Si(111) de volume, comme démontré pour les croissances épitaxiales de NiSi₂ et CoSi₂ sur le Si(111) par co-dépôt [46]. Une telle interface doit donc avoir une énergie libre plus faible que celle présentée par une croissance par nucléation à la surface du substrat provoquée par le dépôt du métal seul à 300 °C. Comme on l'a vu, ce dernier cas requiert, pour déclencher la réaction, une diffusion importante d'atomes de Si d'interface provenant préférentiellement des sites de nucléation favorable. Ceci augmente sensiblement l'énergie libre de l'interface, privilégiant ainsi une croissance de type Volmer-Weber. Par contre, en maintenant l'état de la surface du substrat aussi imperturbée que possible par le co-dépôt d'erbium et de silicium, l'énergie libre de l'interface résultante pourrait être assez basse pour que $F_i + F_f < F_s$. Dans ce cas-ci, la croissance Frank-van der Merwe (couche par couche) serait favorisée [45,72].

6. CONCLUSION

En conclusion, le travail sur la préparation des échantillons nous a permis d'adapter à notre dispositif expérimental des techniques conduisant à l'obtention des couches présentant une densité de trous faible (ou nulle, en tous cas peu gênante pour l'interprétation des mesures spectroscopiques). Les couches obtenues par les quatre techniques d'épitaxie donnent toutes de beaux diagrammes de DEL R3 (caractéristiques des siliciures de terres rares). La technique DEL donne donc une moyenne à l'intérieur de sa longueur de cohérence ($\sim 100 \text{ \AA}$), mais ne permet pas de déceler les défauts morphologiques. La microscopie à balayage est un moyen très efficace à visualiser directement la morphologie des couches élaborées, mais cette technique étant une caractérisation *ex-situ*, nous avons développé une méthode *in-situ* à l'aide de la raie Auger Si KLL qui nous renseigne sur la continuité des couches. Par ces deux méthodes, nous avons pu démontrer que la procédure la mieux adaptée pour la fabrication des films épitaxiaux de siliciure d'erbium sans trous est la technique du co-dépôt.

Chapitre V :

LA STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE D' $\text{ErSi}_{1.7}/\text{Si}(111)$

1. *Rappels cristallographiques et observations DEL*
 - 1.1 *Le Si(111) 7 x 7*
 - 1.2 *Le siliciure d'erbium*
2. *La structure en surface du $\text{ErSi}_{1.7}$ épitaxique*
 - 2.1 *L'expérience XPD*
 - 2.2 *Discussion*
- 3 *La structure en volume du $\text{ErSi}_{1.7}$ épitaxique
(Diffraction des RX rasants)*

V - LA STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE D'ErSi_{1.7}

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats obtenus sur l'analyse structurale du siliciure d'erbium. L'étude de la surface a été effectuée par la diffraction d'électrons lents (DEL) et la diffraction des photoélectrons (XPD) au laboratoire tandis que les propriétés cristallographiques de volume ont été vérifiées par M. Brunel (*Laboratoire de Cristallographie, CNRS Grenoble*) par la diffraction des rayons X rasants. Nous commencerons tout d'abord par un rappel de la surface reconstruite (7×7) du silicium suivi d'une présentation de la structure du siliciure.

1. RAPPELS CRISTALLOGRAPHIQUES ET OBSERVATIONS DEL

1.1 Si (111) 7×7

Le cristal de silicium cristallise dans le système cubique diamant et a comme paramètres de maille $a = b = c = 5.42 \text{ \AA}$ (figures V.1 et 2). La surface d'un échantillon de silicium orienté (111), vue d'en haut, aurait la structure (1×1) (cf. fig. V.3) si elle n'est pas perturbée. Or, due à la rupture des liaisons (liaisons dites "pendantes"), les atomes de surface (n'ayant plus de liaison atomique vers l'extérieur) tendent à se réorganiser afin de minimiser l'énergie libre de la surface par des phénomènes de relaxation ou de reconstruction. Dans le cas du silicium, la reconstruction la plus stable de la surface (111), donc présentant la plus faible énergie de surface, est la structure (7×7). Celle-ci représente une maille 49 fois plus grande que la structure (1×1) non reconstruite. De ce fait, la surface (7×7) du silicium n'aura pas les mêmes propriétés que le volume. La figure V.4 illustre le modèle DAS ("dimer-atom-stacking fault") de la Si(111) 7×7 proposé par Takayanagi et al [54,55].

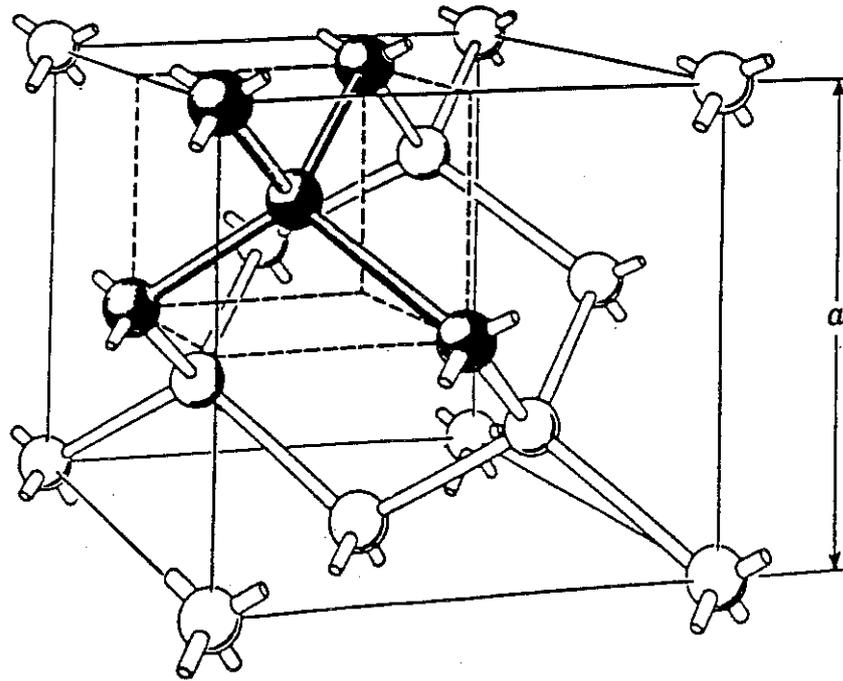


Figure V.1 : La structure cristalline du diamant montrant les liaisons tétraédrales sp^3 (pour le silicium $a = 5.42 \text{ \AA}$).

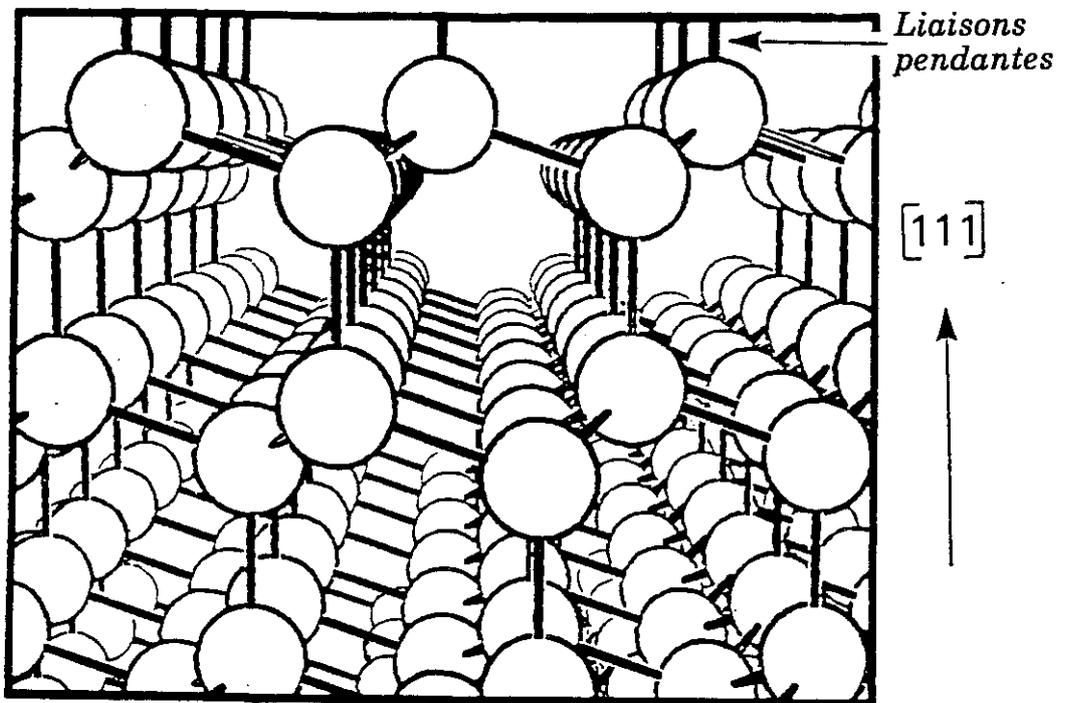


Figure V.2 : L'arrangement atomique des atomes de Si selon la direction (111).

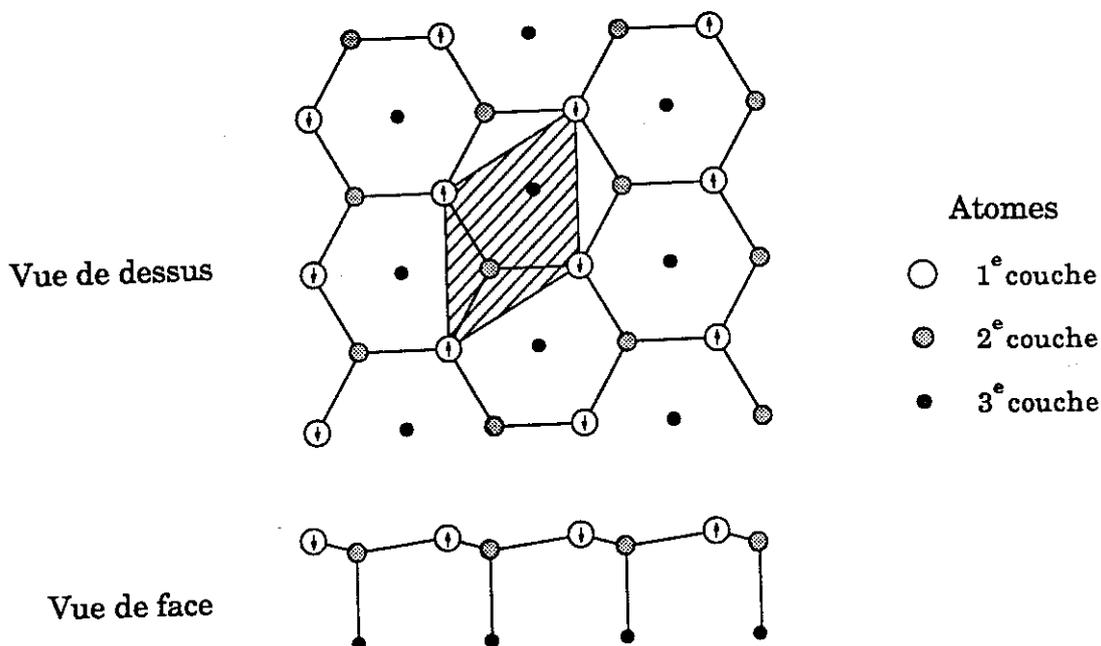


Figure V.3 : Surface Si(111) idéale (non reconstruite).
La maille hachurée représente la structure (1 x 1).

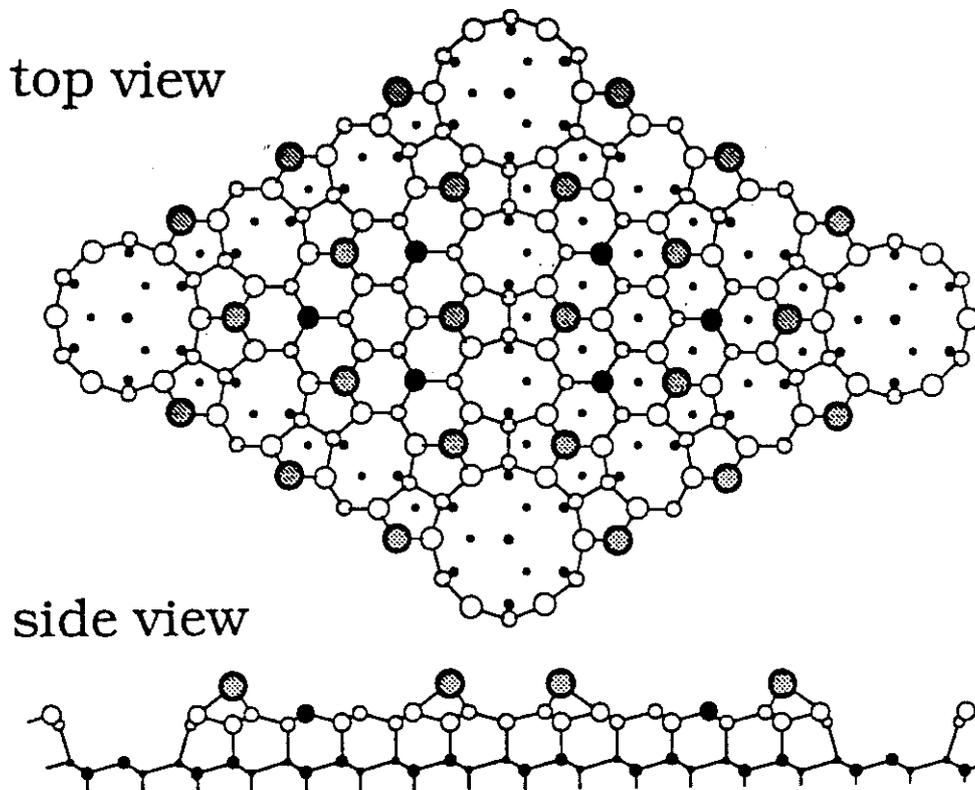
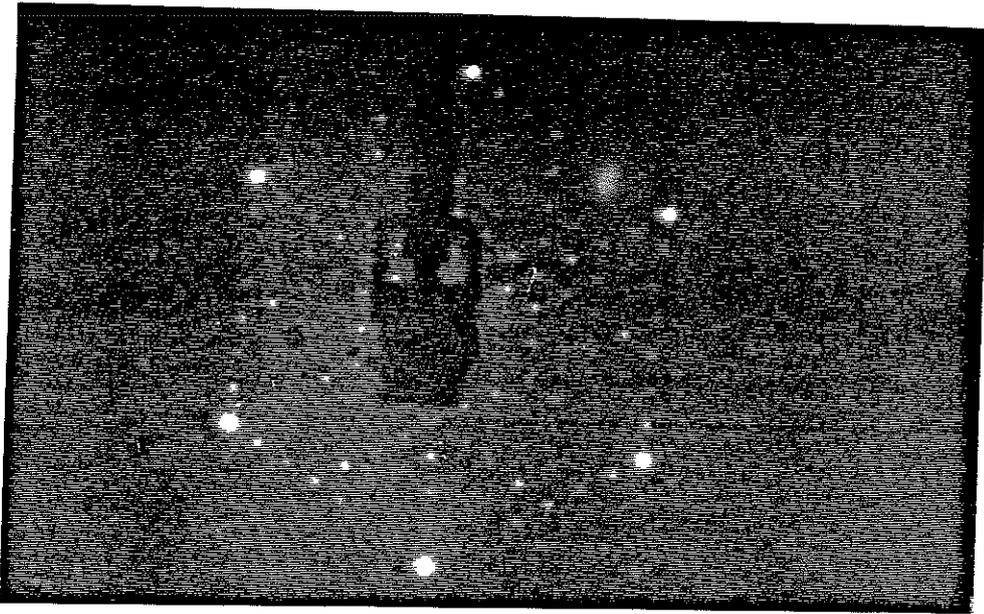
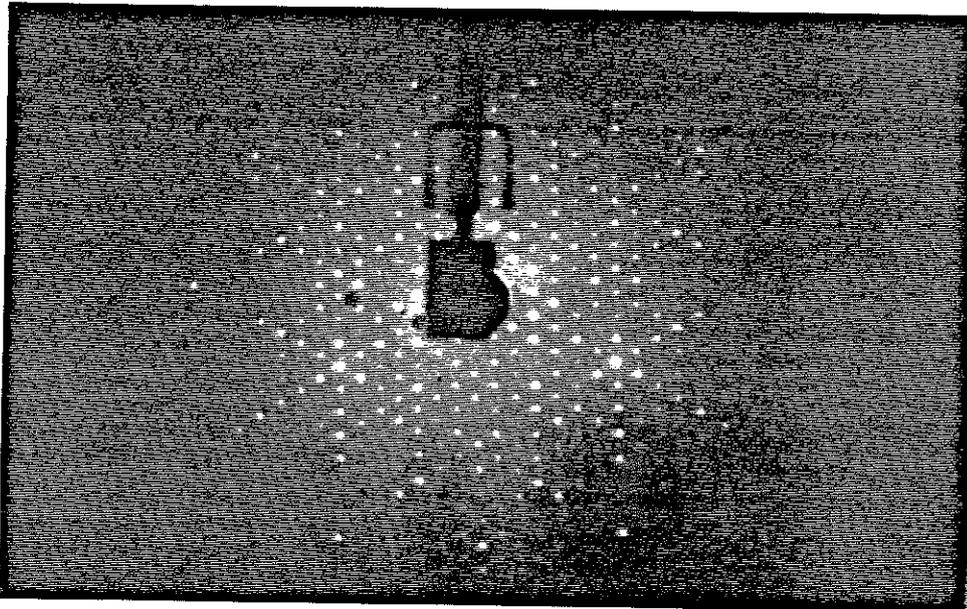


Figure V.4 : Le modèle DAS (Dimer Adatom Stacking) de la surface Si(111) reconstruite (7 x 7). La croissance en profondeur des positions d'atomes (par rapport à la surface) est en fonction de la décroissance de la taille des cercles.

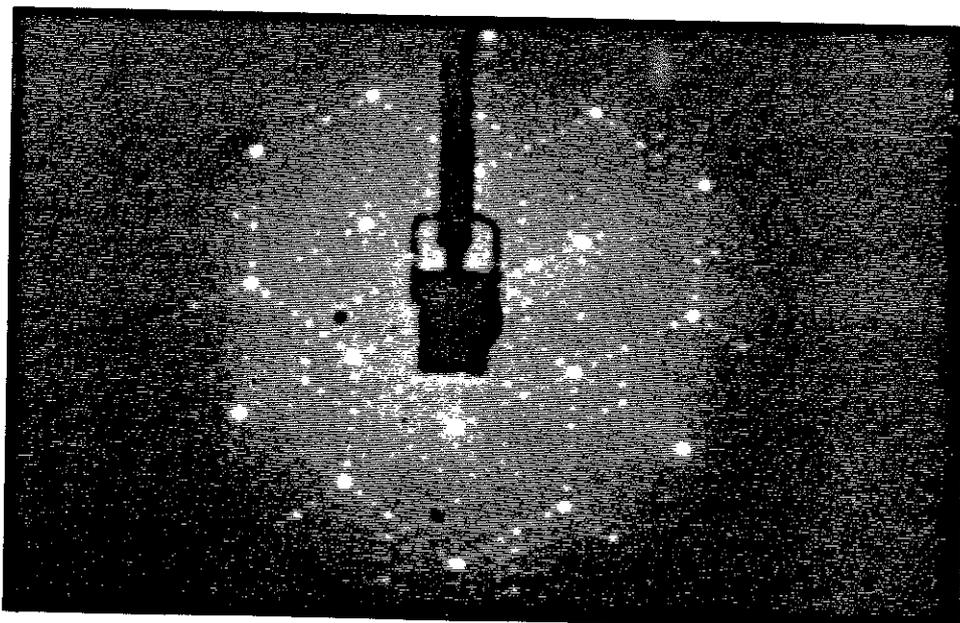


Clichés DEL V.5 :

(a) - $E_p = 46$ eV.



(b) - $E_p = 72$ eV.



(c) - $E_p = 85$ eV.

Avant tout dépôt, on doit s'assurer que la surface du substrat de silicium soit exempte de toute contamination et présente une bonne reconstruction (7×7) homogène. Cette condition est vérifiée à l'aide de la DEL. L'obtention d'un beau diagramme de diffraction (7×7) (clichés V.5) atteste la propreté de la surface. La qualité de la reconstruction de surface est vérifiée à l'énergie primaire des électrons $E_p = 72 \text{ eV}$ (cliché V.5.b) : toutes les tâches doivent apparaître avec la même intensité.

1.2 LE SILICIURE D'ERBIUM

1.2.a ErSi₂ stœchiométrique

Le siliciure d'erbium cristalline dans le système hexagonal AlB_2 avec les paramètres de maille $a = b = 3.782 \text{ \AA}$ et $c = 4.09 \text{ \AA}$.

Les figures V.6 représentent la maille hexagonale élémentaire du ErSi₂ stœchiométrique dans le réseau direct : (a) en perspective et (b) vue suivant la direction de l'axe c . Le siliciure d'erbium a une structure "en feuillets", avec une alternance de plans d'erbium et de plans de silicium, équidistants de $\frac{c}{2}$. Ces plans sont parallèles à l'interface ErSi₂/Si(111). En épitaxie, le siliciure d'erbium présente sa face (0001) parallèlement au plan (111) du silicium.

La première zone de Brillouin de volume (ZBV) du siliciure d'erbium en structure AlB_2 est représentée sur la figure V.7. Pour l'épitaxie ErSi₂(0001)/Si(111) étudiée, la direction $\Gamma A (\Delta)$ est perpendiculaire à la surface du film. Les deux directions ΓK et ΓM sont parallèles au plan du film (donc aux plans atomiques d'Er et de Si).

La première zone de Brillouin de surface (ZBS) du siliciure ErSi₂(0001) stœchiométrique est représentée sur la figure V.8. Il s'agit en l'occurrence de la projection selon $\Gamma A (\Delta)$ de la ZBV du siliciure sur le plan ΓKM . Cette zone ZBS peut aussi être déduite du diagramme de diffraction d'électrons lents (où les tâches observées ne sont que des nœuds du réseau réciproque, ici les points Γ) par la région délimitée par les médianes des directions $\vec{\Gamma\Gamma}$.

$a = b = 3.782 \text{ \AA}$

$c = 4.09 \text{ \AA}$

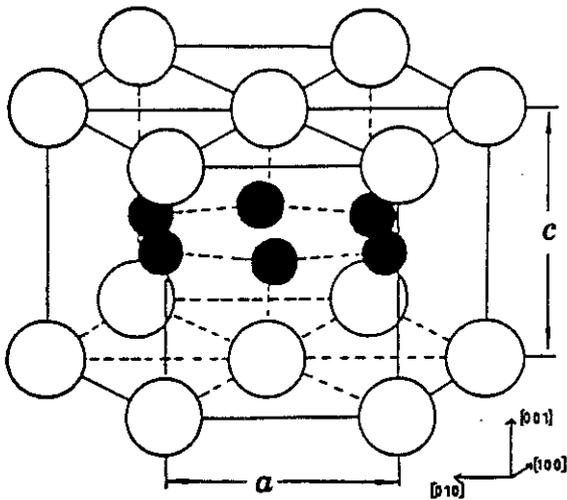


Fig. V.6.a

● Si (cote $c/2$)

○ Er (cote 0)

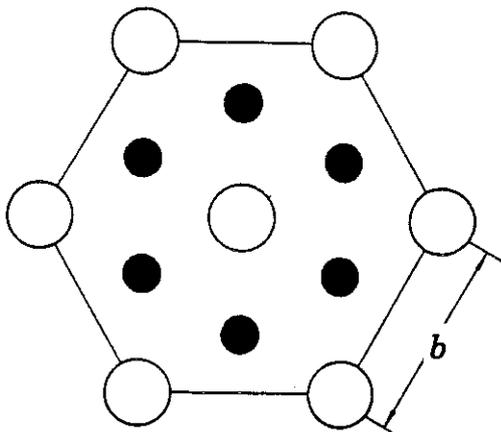
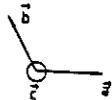


Fig V.6 .b

Fig. V.6 : $ErSi_2$ en phase AlB_2 :
(a) vue en perspective,
(b) vue dans le plan (0001).

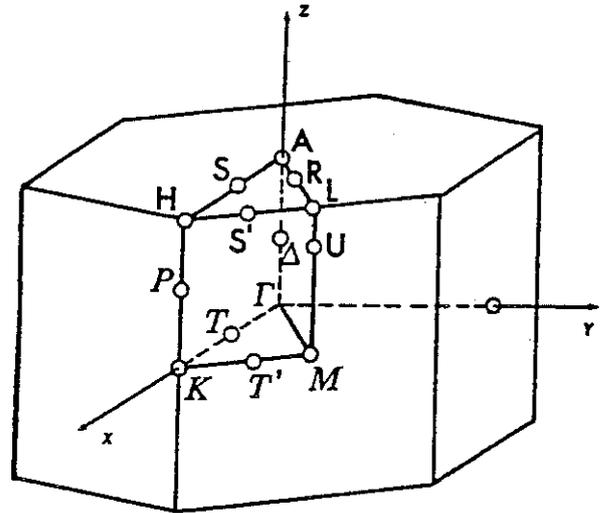
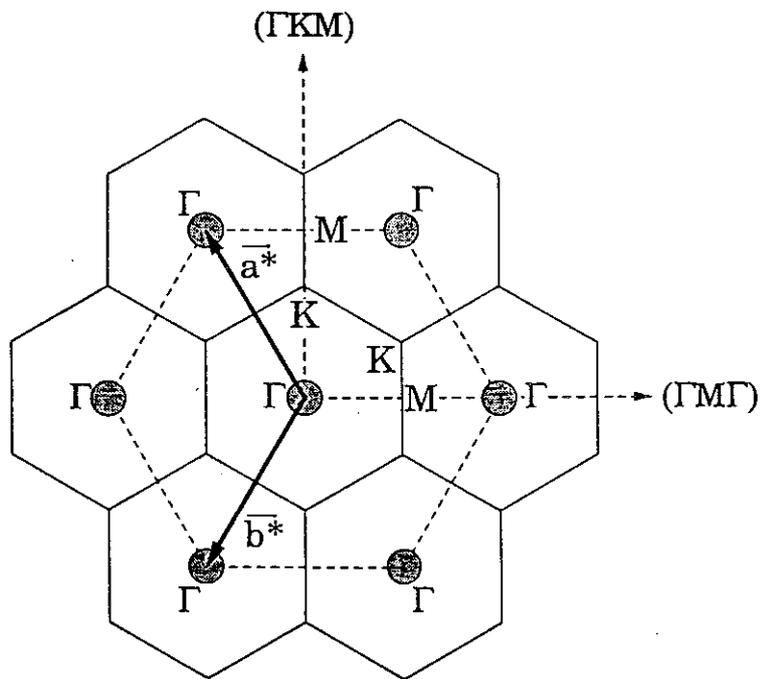


Fig. V.7 : Première zone de Brillouin de volume (ZBV) d' $ErSi_2$.



----- Diagramme DEL
—— Réseau Réciproque

Fig. V.8 : Correspondance entre le diagramme DEL et le réseau réciproque.

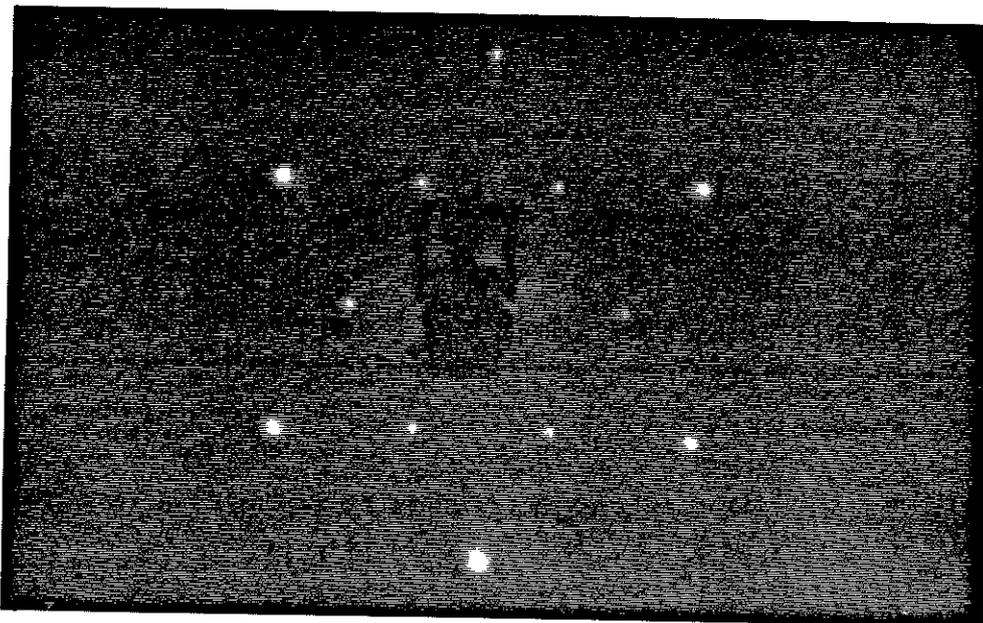
1.2.b Le siliciure lacunaire : ErSi_{1.7}

Les siliciures de terres rares peuvent cristalliser dans trois phases différentes qui sont (par ordre décroissant du nombre de lacunes en silicium) : de types AlB₂ (hexagonale), GdSi₂ (orthorhombique) et ThSi₂ (quadratique). Seule la phase cristalline du type ThSi₂ a exactement la stœchiométrie 1 : 2 [56]. C'est la phase AlB₂ du siliciure d'erbium qui, bien que déficitaire en silicium, se forme sur la face (111) du silicium, probablement due à une meilleure stabilité énergétique (un atome sur six est manquant) ce qui lui donne la formule empirique d'ErSi_{1.7}. La notation Er₃Si₅ que l'on trouve parfois et également pour d'autres siliciures de terres rares est à éviter car, bien qu'elle corresponde aux mêmes quantités relatives de silicium et d'erbium, elle symbolise une phase cristalline dans laquelle les sites du réseau attribués à Er et à Si sont dans le rapport 3 : 5, ce qui ne correspond pas au cas présent.

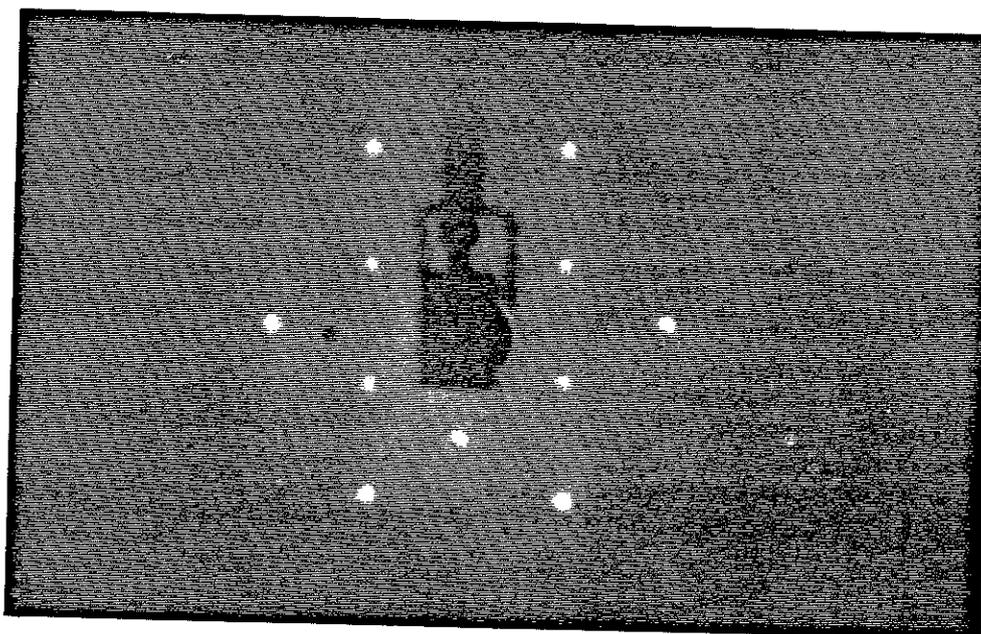
La cause des déficits en Si dans les siliciures de TR n'est pas bien connue. Une hypothèse possible est donnée par F. Arnaud d'Avitaya et al (CNET) [57] qui l'attribuent à un effet d'encombrement stérique. Comme dans le plan (111) du Si massif, les atomes de Si dans ErSi₂ stœchiométrique formeraient des anneaux hexagonaux dont les distances interatomiques seraient égales à 2.18 Å. A cette dernière distance correspond à un rayon atomique de 1.09 Å, qui est inférieur de 10 % environ au rayon atomique dans le silicium (1.17 Å), ce qui favoriserait l'expulsion d'un atome de Si des anneaux hexagonaux, créant ainsi une lacune sur six atomes de Si.

1.2.c Apparition d'une surstructure en DEL

Après la fabrication de chaque échantillon, on procède à des observations de diffraction en DEL. La présence d'un diagramme de diffraction atteste la monocristallinité de la couche épitaxiée. Les clichés V.9 représentent les types de diagrammes que l'on obtient classiquement avec des surfaces de siliciure d'erbium. On y distingue deux structures :



$$E_p = 35 \text{ eV } (\Phi = 0^\circ)$$



$$E_p = 65 \text{ eV } (\Phi = 30^\circ)$$

Clichés DEL V.9 : ErSi_{1.7}

- la (1 x 1) : les grosses taches extérieures formant un grand hexagone, aux faibles températures de recuit (≤ 500 °C) ;
- la $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^\circ (R3)$: le petit hexagone intérieur formé par les petites taches, après des recuits à plus haute température.

La symétrie hexagonale de ces figures de diffraction indique que le réseau bidimensionnel de surface a des axes de symétrie d'ordre trois au moins. Cela permet aussi d'affirmer que le siliciure est cristallin également en volume. Ce résultat de DEL est cohérent avec la représentation de la maille hexagonale du siliciure citée en figure V.6.a.

Cependant, l'observation de la structure *R3* (systématiquement sur tous nos siliciures d'erbium fabriqués), serait plutôt inattendue pour un siliciure stœchiométrique. On est tenté de l'attribuer à un réseau de défauts ordonné, du moins en surface. Ce même résultat a été observé avec tous les siliciures de terres rares de la famille AlB₂ étudiés (ErSi_{1.7} [47,57,58], TbSi_{1.7} [15], YSi_{1.7} [5]).

1.2.d Modèle de lacunes ordonnées

L'interprétation la plus probable de cette surstructure est un arrangement de lacunes de silicium en un réseau périodique. La stœchiométrie 1 : 1.7 signifie qu'il manque en moyenne un atome de silicium par maille hexagonale. Ce rapport nombre de lacunes / nombre d'atomes de silicium est respecté dans la répartition des lacunes proposées sur les figures V.10 :

- Dans un plan de silicium donné (perpendiculaire à l'axe \vec{c}), les lacunes sont régulièrement réparties et occupent toujours le même sommet des hexagones de silicium (cf. fig. V.10.a). Cela est en accord avec la disposition suggérée par Knapp et Picraux [4] à partir d'une observation en TEM dans le plan (0001) du siliciure. Les lacunes forment dans ce plan une structure que, par analogie avec la nomenclature ($n \times m$) des surfaces des semiconducteurs, l'on note " $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ tournée de 30° " (*R3*).

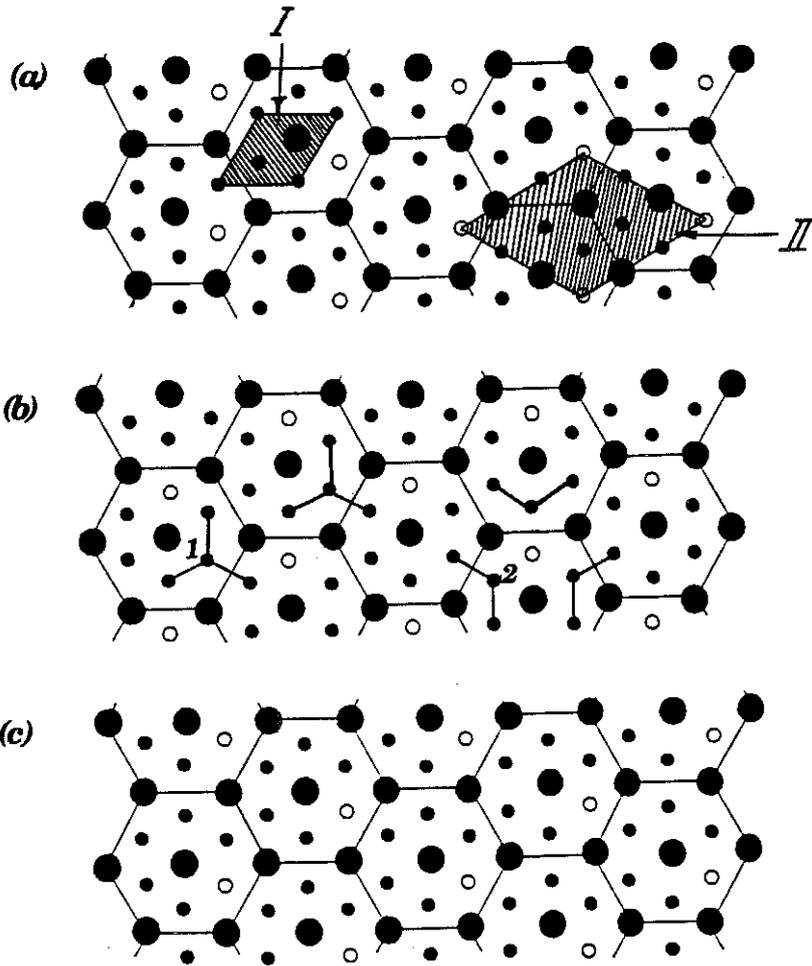


Fig. V.10 : Représentation de l'arrangement ordonné des lacunes de Si dans $\text{ErSi}_{1.7}$ en phase AlB_2 dans le plan (0001) :

(a) - à la cote $z = 0$,
 (b) - à la cote $z = c$,
 (c) - à la cote $z = 2c$.

Dans ce modèle, on a deux sites inéquivalents d'atomes de Si (sites 1 et 2).

● Er
 ● Si
 ○ Lacune

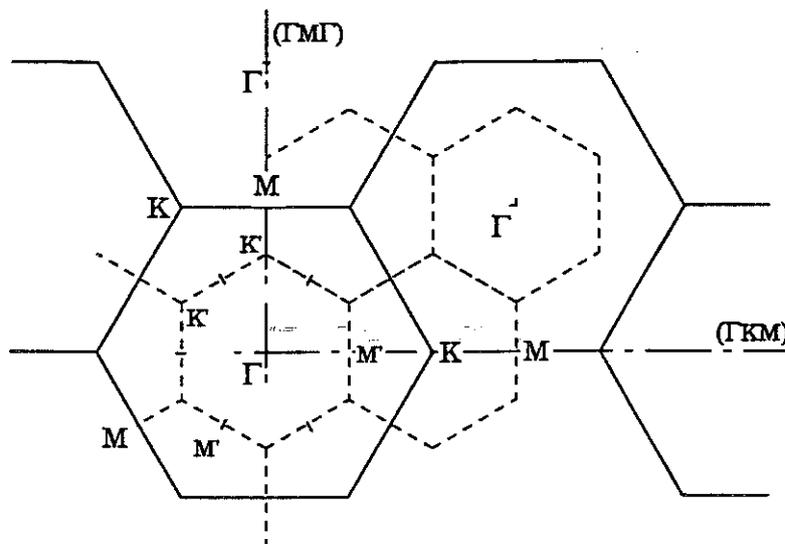


Fig. V.11 : Zone de Brillouin de surface (ZBS) du $\text{ErSi}_{1.7}$ épitaxié sur le Si(111) d'après la DEL.

— ZBS de la structure 1×1 (les frontières de zone sont en K et M)

- - - ZBS de la structure $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^\circ$ (les frontières de zone sont en K' et M')

- Dans le plan suivant, distant de c (fig. V.10.b), le réseau de lacunes est translaté suivant le vecteur \vec{a} .
- Le plan suivant, distant de $2c$ du premier, retrouve la même configuration que ce dernier (cf. fig. V.10.c).

Dans cette hypothèse, la structure (1×1) représente la petite maille I (figure V.10.a) du réseau AlB_2 et la $R3$ serait attribuée à la maille II qui est $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ fois plus grande que la I et est tournée de 30° par rapport à I . Les zones de Brillouin de surface de ces structures sont représentées sur la figure V.11. On note en particulier que le point K de la structure (1×1) devient le centre de zone Γ' de la surstructure $R3$ et qu'au point M de la structure (1×1) correspond le point M' de la surstructure $R3$.

2. LA STRUCTURE EN SURFACE DU ErSi_{1,7} EPITAXIQUE

La structure cristallographique de surface du siliciure épitaxié sur le Si(111) a été étudiée par la diffraction de photoélectrons (XPD, principe : § II.4). En ce qui nous concerne, nous faisons tourner l'échantillon sur lui-même (l'analyseur et le tube X étant fixes) et nous mesurons les intensités des pics $4d$ de l'erbium et $2s$ du Si en fonction de θ (l'angle entre la direction d'analyse et la normale à la surface de l'échantillon - fig. V.12). Le signal Er $4d$ a été choisi car c'est le pic le plus intense de l'erbium. Pour le silicium, on a choisi le Si $2s$ à cause de sa proximité de Er $4d$ en énergie (énergie de liaison : Er $4d = 168 \text{ eV}$; Si $2s = 149 \text{ eV}$).

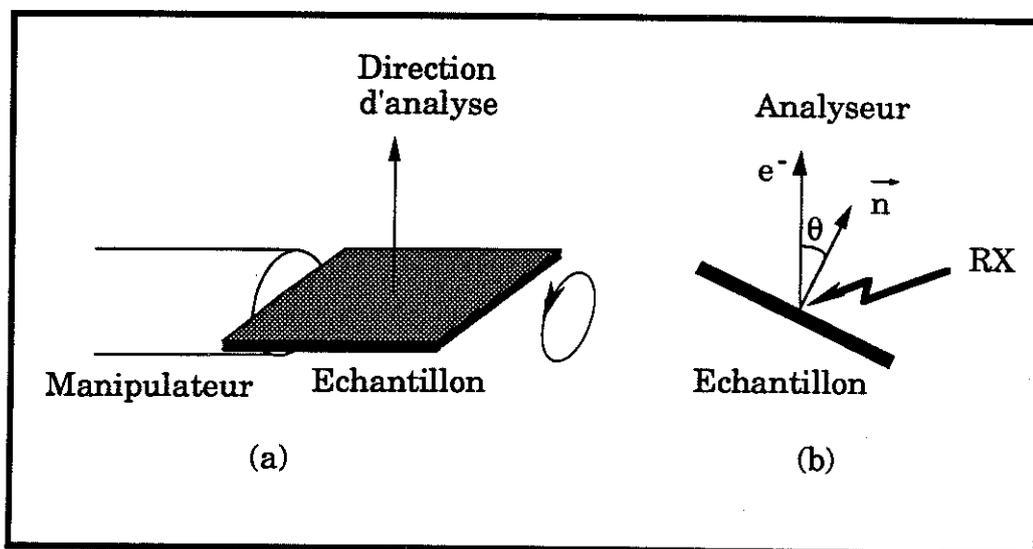


Figure V.12 : Variation de θ par rotation de l'échantillon.

2.1 L'EXPERIENCE XPD

L'étude a été faite sur un siliciure d'épaisseur $\sim 100 \text{ \AA}$ préparé par co-évaporation. L'azimut d'analyse est $[12\bar{3}0]$ qui correspond à la direction $\Gamma M \Gamma$ de la zone de Brillouin ($\Phi = 30^\circ$). Les figures V.13 illustrent :

- (a) - les repères cristallographiques de la couche épitaxiée par rapport au substrat de silicium,
- (b) - les plans Si et Er perpendiculaires à la normale à la surface, et
- (c) - l'arrangement atomique dans le plan d'analyse. Ce plan contient les deux types d'atomes, Er et Si.

La figure V.14.a représente les distances internucléaires entre un atome d'Er et ses voisins dans le plan de l'analyse. Les différentes directions polaires θ qui correspondent au maxima de la fonction $I(\theta)$, par diffusion vers l'avant, pour le cas d'une surface non perturbée de la figure V.13 .c, sont données sur les figures V.14 (b), (c) et (d).

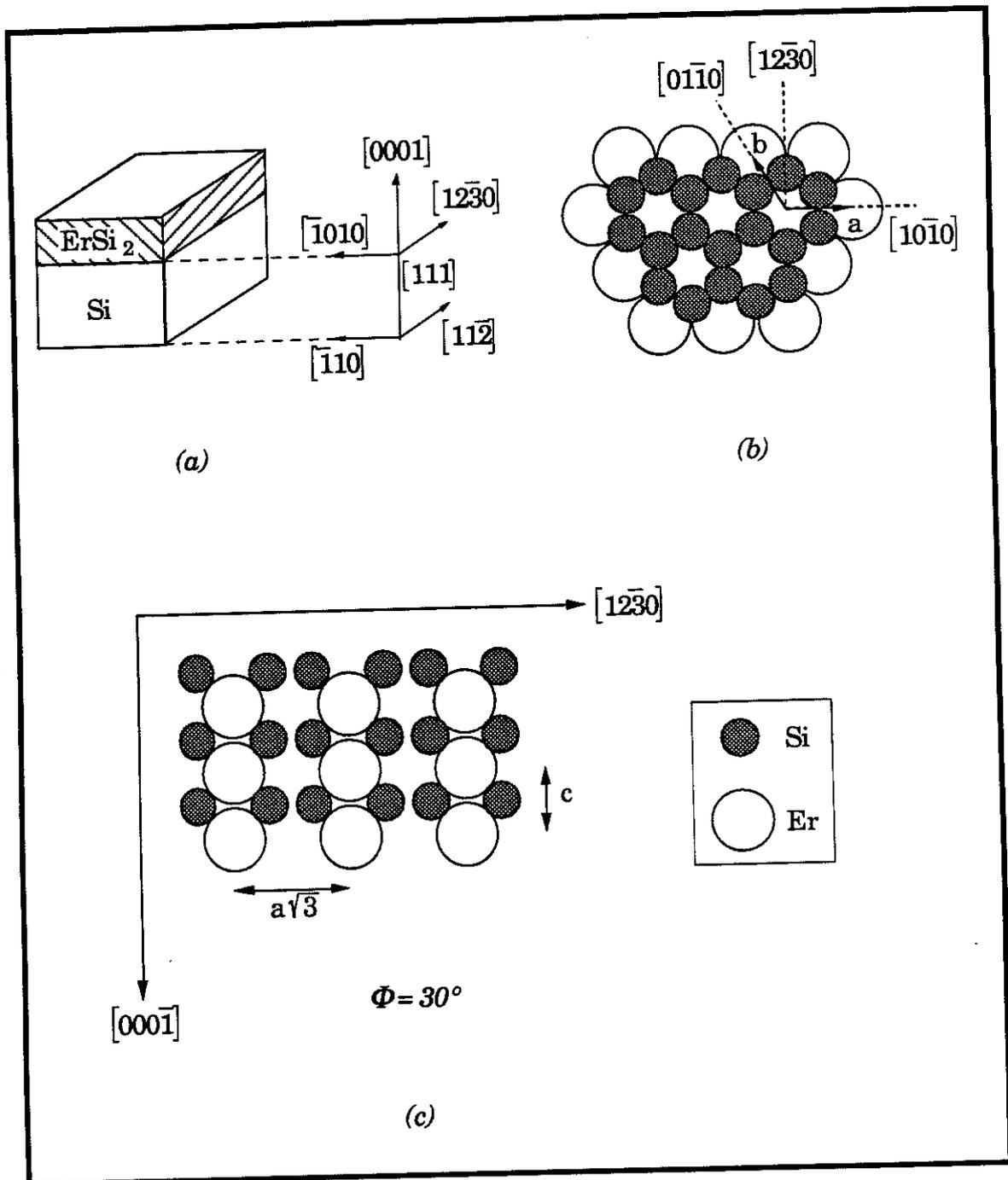


Figure V.13 : Structure cristallographique de ErSi_2 stoechiométrique
 (a) les axes du siliciure par rapport au substrat.
 (b) l'empilement des plans d'Er et de Si vu de la direction perpendiculaire à la surface.
 (c) l'arrangement atomique dans le plan d'analyse défini par l'azimut $[12\bar{3}0]$

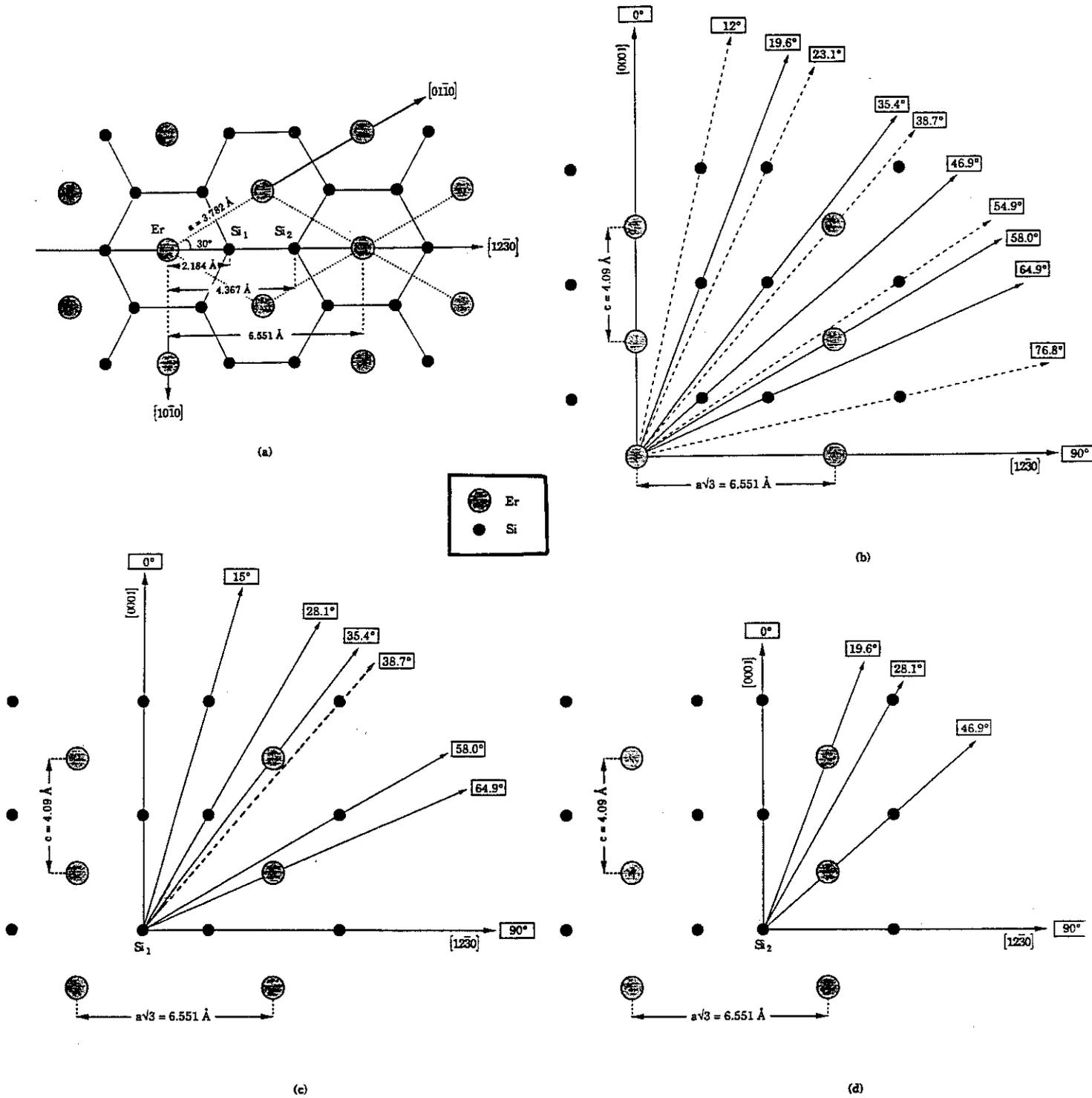


Figure V.14 :
 (a) - distance internucléaire dans $ErSi_2$. Les atomes Er et Si sont vus suivant la normale à la surface $ErSi_2(0001)$.
 (b) - directions des maxima d'intensité d'un atome Er diffuseur,
 (c) - directions des maxima d'intensité d'un atome diffuseur Si en position Si_1 de 14 (a),
 (d) - directions des maxima d'intensité d'un atome diffuseur Si en position Si_2 de 14 (b).

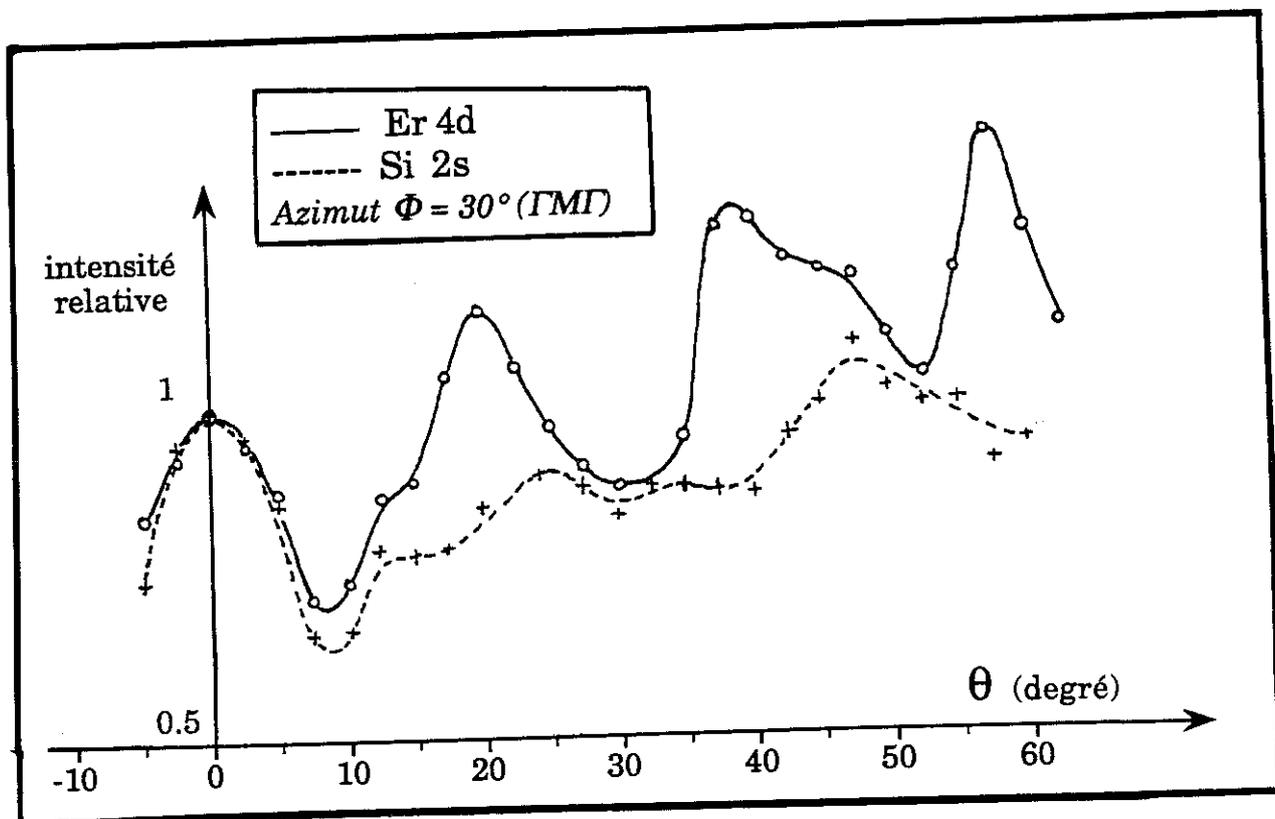


Figure V.15 : Les spectres XPD ($I_{Er\ 4d}$ et $I_{Si\ 2s}$ en fonction de l'angle de collection θ).

Les trois types d'émissions que l'on y distingue sont issus de trois sites différents d'atomes (les valeurs entre parenthèses sont des interactions entre atomes éloignés) :

(i) d'Er dont les interactions :

$Er \rightarrow Er$ sont à $\theta_1 = 0^\circ, (38.7^\circ)$ et 58° .

$Er \rightarrow Si$ à $\theta_1' = (12^\circ), 19.6^\circ, (23.1^\circ), 35.4^\circ, 46.9^\circ, (54.9^\circ), 64.9^\circ$ et (78.8°) .

(ii) de Si₁ avec les interactions :

$Si_1 \rightarrow Si$ à $\theta_2' = 0^\circ, 15^\circ, 28.1^\circ, (38.7^\circ)$, et 58° .

$Si_1 \rightarrow Er$ à $\theta_2 = 35.4^\circ$ et 64.9° .

(iii) de Si₂ avec les interactions

$$Si_2 \rightarrow Si \text{ à } \theta_2 = 0^\circ.$$

$$Si_2 \rightarrow Er \text{ à } \theta_2' = 19.6^\circ, 28.1^\circ \text{ et } 46.9^\circ.$$

Les courbes de la figure V.15 représentent le tracé expérimental des intensités (hauteurs) des pics d'Er 4d et de Si 2s relevées en fonction de θ , telles que issues des spectres bruts. L'accord entre le résultat expérimental et les positions des maxima proposées sur les figures V.14 est assez proche en dépit de quelques anomalies que l'on cherchera à expliquer. Notons cependant que l'anisotropie pour l'émission du signal Si 2s est plus faible que celle pour Er 4d. Cette différence s'explique en partie par le fait que l'atome de silicium, de taille relativement plus petite que l'erbium ($Z_{Si} = 14$ et $Z_{Er} = 68$), a une section efficace de diffusion faible par rapport à celle de l'erbium.

2.2 DISCUSSION

2.2.a Er4d

Les interactions Er \rightarrow Er dans les directions 0° , 38.7° et 58° sont bien marquées par des pics imposants. En ce qui concerne les interactions Er \rightarrow Si, les plans interatomiques dans les directions de 19.6° et de 46.9° donnent aussi des structures bien définies, alors que l'on note l'absence des structures à 12° , 23.1° , 35.4° et 54.9° . Les absences des deux premières et de la dernière sont justifiées si l'on tient compte du fait que les distances entre les atomes dans ces directions sont trop grandes pour qu'un effet de "forward scattering" puisse avoir lieu. Les distances entre les "voisins" Er \rightarrow Si dans les directions 12° , 23.1° et 54.9° sont en effet de 10.456 \AA , 11.118 \AA et 10.674 \AA respectivement.

En revanche, l'absence de pic à 35.4° (distance Er \rightarrow Si = 7.53 \AA) est plutôt anormale. D'autre part, on constate une interférence constructive bien marquée par la présence d'un très grand pic à $\sim 39^\circ$, alors que la distance Er \rightarrow Er dans cette direction est 10.48 \AA , qui est trop grande pour envisager une diffusion vers l'avant importante.

Baptist et al. [6] ont trouvé une structure analogue vers 40° pour la surface de YSi_{1.7}. D'après leurs calculs, celle-ci ne doit pas exister pour une surface idéale non relaxée. Par contre, elle serait due à la présence d'un bi-plan de Si à la surface, de la même manière de ce qui est observée avec le CoSi₂ quand celui-ci est terminé par un plan double de Si (le CoSi₂ est formé d'une alternance de 2 plans de Si et un plan de Co). Le bi-plan donnerait aussi une structure à $\sim 47^\circ$ que nous avons effectivement observée. Le calcul fait pour ce type de terminaison montre en effet l'existence d'un pic double à 39° et 47° , ce qui est effectivement observé expérimentalement.

2.2.b Si 2s

Pour le silicium, on a deux sites différents d'atomes : Si₁ (cf. fig. V.14.c) et Si₂ (cf. fig. V.14.d). Les interactions Si₁ → Er à 35.4° (correspondant à une distance de 7.53 \AA) font apparaître une très légère bosse dans le spectre d'anisotropie de Si 2s (rappelons qu'elle est absente dans l'interaction Er → Si de la même rangée atomique). En ce qui concerne les interactions Si₁ → Si, la direction 15° (distance de séparation = 8.466 \AA) laisse apparaître un épaulement dans le spectre alors que celle de 28.1° (4.636 \AA) est marquée d'un pic. Et enfin, pour les interactions Si₂ → Er, on retrouve la direction de forte interaction de 46.9° par la présence d'une structure bien définie.

2.2.c Conclusion

En conclusion, vue la similitude de nos résultats avec ceux de Baptist et al. [6] pour le YSi_{1.7}, nous émettons l'hypothèse que la surface de ErSi_{1.7} est terminée elle aussi par un bi-plan de Si, comme dans le cas du Si(111) idéale. Les deux arguments que nous évoquons sont :

- pour Er 4d la structure double à 39° et 47° , en particulier celle à 39° n'est pas prévue pour la surface idéale ;
- une forte réduction des modulations sur Si 2s serait due au bi-plan de Si de surface. En effet, une terminaison par un bi-plan de Si rendrait l'émission de la raie Si 2s plus isotrope.

3. LA STRUCTURE EN VOLUME DU ErSi_{1.7} EPITAXIQUÉ

La structure cristallographique en "volume" du siliciure épitaxié sur du Si(111) a été étudiée *ex-situ* par la diffraction des rayons X rasants. La technique de la diffraction des rayons X (XRD) consiste à analyser l'onde réfléchiée par un réseau cristallin lorsque celui-ci est bombardé par un faisceau de rayons X. La direction des rayons diffractés obéit à la loi de Bragg :

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \alpha \quad (1)$$

où λ = longueur d'onde incidente,
 d_{hkl} = distances réticulaires entre les plans atomiques du réseau cristallin,
 et α = angle d'incidence des RX.

Le principe de la diffraction est le même que celui de la diffraction d'électrons lents (*voir § II.5*) ; on accède au réseau cristallin au moyen de son réseau réciproque. En incidence et émergence rasante (α est proche de 0°), la profondeur d'analyse est très faible. A titre indicatif, pour $\alpha \sim 0.2^\circ$, la longueur de pénétration peut descendre jusqu'à $\sim 15 \text{ \AA}$.

Les mesures ont été effectuées par M. Brunel (*Laboratoire de Cristallographie, CNRS - Grenoble*) sur un échantillon d'épaisseur $\sim 200 \text{ \AA}$ d'ErSi_{1.7} épitaxié (par co-dépôt) sur du Si(111). La source de rayons X utilisée est la raie Cu K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). L'analyse [59] a permis la mise en évidence des points suivants :

- Le film de siliciure est monocristallin. On ne peut pas distinguer la raie (1100) d'ErSi_{1.7} de la (220) du Si. Ces deux observations permettent de confirmer que l'épitaxie est parfaite.
- La largeur très fine des raies indique une très bonne qualité cristalline de la couche ErSi_{1.7} formée (*cf. fig. V.16*).
- On retrouve bien une maille hexagonale par la symétrie d'ordre 6 des réflexions observées, conforme au système AlB₂ de la figure V.6.a.

- Les paramètres de maille d'ErSi_{1.7} mesurés sont :

$$a = b = 3.84 \text{ \AA} (+ 1.56 \% \text{ par rapport à ErSi}_2 \text{ stœchiométrique})$$

$$c = 4.03 \text{ \AA} (- 1.47 \% \text{ par rapport à ErSi}_2 \text{ stœchiométrique})$$

On trouve un rapport $\frac{c}{a} = 1.049$ au lieu de 1.081 théorique et un volume de maille plus grand de $\sim + 1.6 \%$ (51.47 \AA^3 au lieu de 50.663 \AA^3).

- L'existence d'une structure contrainte, homogène sur toute la couche, est mise en évidence par une contraction du paramètre c cité plus haut.
- Cependant, il n'y a pas d'évidence de surstructure apparente due à un arrangement périodique des lacunes en volume.

En conclusion, cette étude nous a permis de vérifier l'épitaxie du film de siliciure sur le Si(111) par son caractère monocristallin et de mesurer ses paramètres de maille en couche mince.

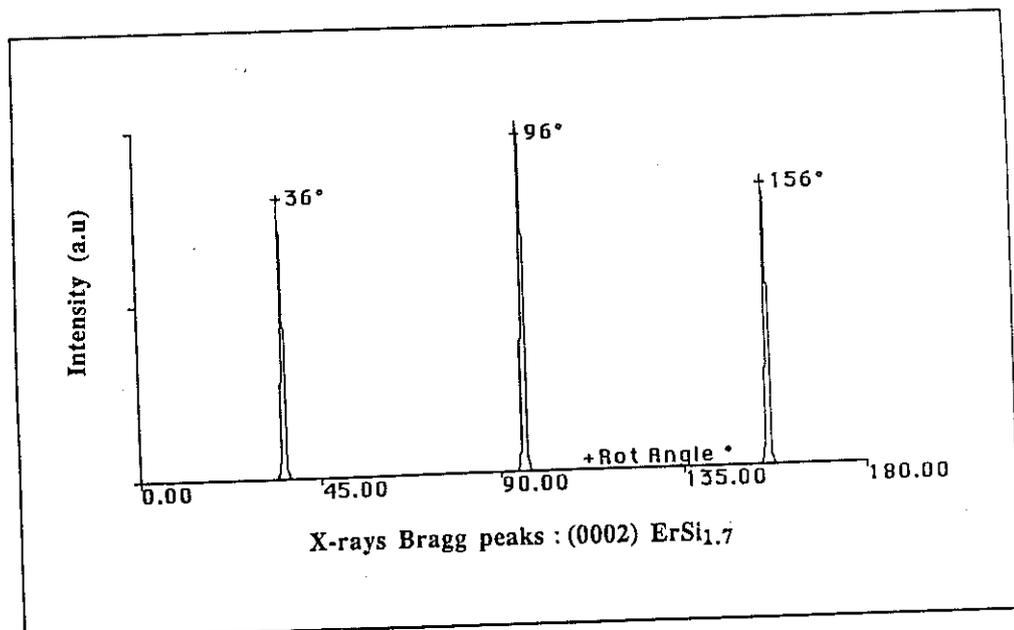


Figure V.16 : Diffraction des RX rasants sur ErSi_{1.7}(0001) / Si(111).
La réflexion périodique de 60° de la raie (0002) confirme l'orientation du siliciure et sa symétrie d'ordre 6 de maille hexagonale.

Chapitre VI :

LA STRUCTURE ELECTRONIQUE D'ErSi_{1.7}/Si(111)

1. Les niveaux de cœur
 - 1.1 Er 4d et Er 4f
 - 1.2 Si 2p et Si K_{L₂₃}L₂₃
2. La densité d'états de la bande de valence
 - 2.1 La photoémission X
 - 2.2 La photoémission UV
 - 2.3 La contribution de l'Auger Si L₂₃VV
3. La structure de la bande de valence
 - 3.1 Etude menée au LEPES
 - 3.2 Expériences au LURE
4. Conclusion

VI - LA STRUCTURE ELECTRONIQUE D'ErSi_{1.7}

Cette partie est consacrée à l'étude expérimentale du siliciure d'erbium en épitaxie sur le Si (111) 7 x 7. Les films servant aux études sont préparés, en grande partie, soit par épitaxie par dépôts successifs soit par co-dépôt (*voir chapitre IV*). L'épaisseur des films était typiquement de 50 - 200 Å. Nous n'avons pas observé de différence significative dans la structure électronique en fonction de l'épaisseur de la couche. Nous commencerons par une étude de la liaison chimique Er-Si dans le siliciure à l'aide des informations recueillies sur les niveaux de cœur. Ensuite, l'étude de la structure électronique du siliciure (en volume et en surface) sera décomposée en deux parties : (i) la densité d'états (DOS) occupés de la bande de valence suivie de (ii) la structure de bandes du siliciure. Le travail expérimental est soutenu par des calculs théoriques effectués au laboratoire (*L. Magaud, LEPES*).

1. LES NIVEAUX DE CŒUR

1.1 Er 4d et Er 4f

Les niveaux de cœur de l'erbium (Er 4d et Er 4f) sont larges et très structurés. Ceci est dû au couplage entre le trou créé sur le niveau de cœur et la couche 4f incomplète, qui conduit à l'observation de nombreuses composantes multiplets séparées de plusieurs eV dans l'état final du processus de photoémission [73]. Pour obtenir le maximum de résolution énergétique, nous avons utilisé la raie Al K_α monochromatisée ($h\nu = 1486.65 \text{ eV}$; $\text{résolution} = 0.5 \text{ eV}$). Le déplacement chimique des raies entre la phase siliciure et le métal pur est pratiquement nul (*figures VI.1 et VI.2*), ce qui suggère que l'état de charge de l'Er est le même dans ces deux matériaux. Vue la similitude des formes de spectres dans les deux phases, il ne semble exister qu'un seul site d'Er dans le siliciure, comme dans l'erbium métal (*hcp*). Ce résultat est cohérent avec le modèle cristallographique proposé en § V.1.2. Cette similitude confirme aussi le caractère atomique des états 4f de l'Er, comme le laissent prévoir les propriétés électroniques des terres rares.

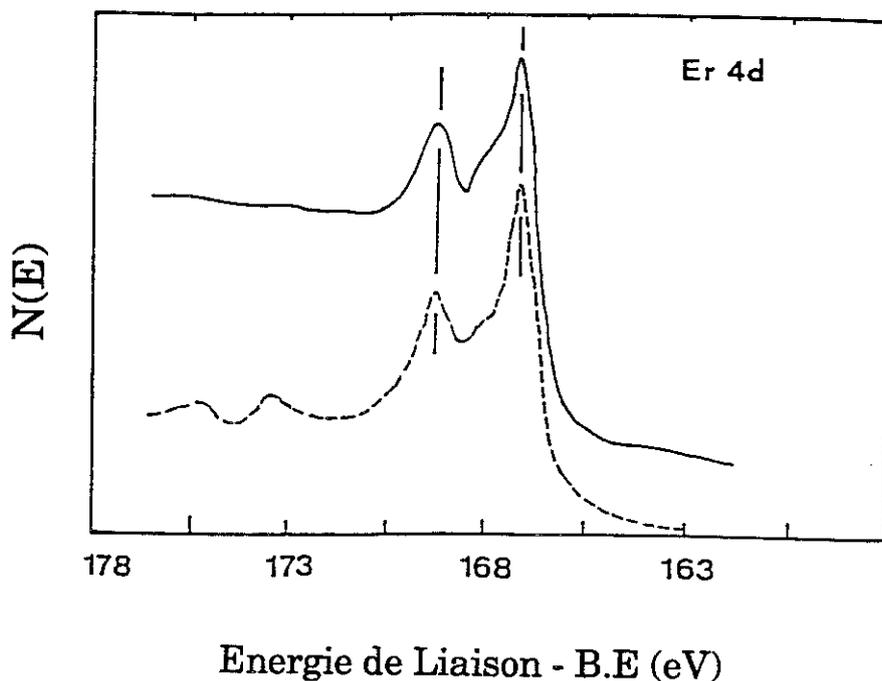


Figure VI.1 : Er 4d dans l'Er métal (—) et dans le siliciure $ErSi_{1.7}$ (-----) excité par Al $K\alpha$ monochromatisée ($h\nu = 1486.65$ eV).

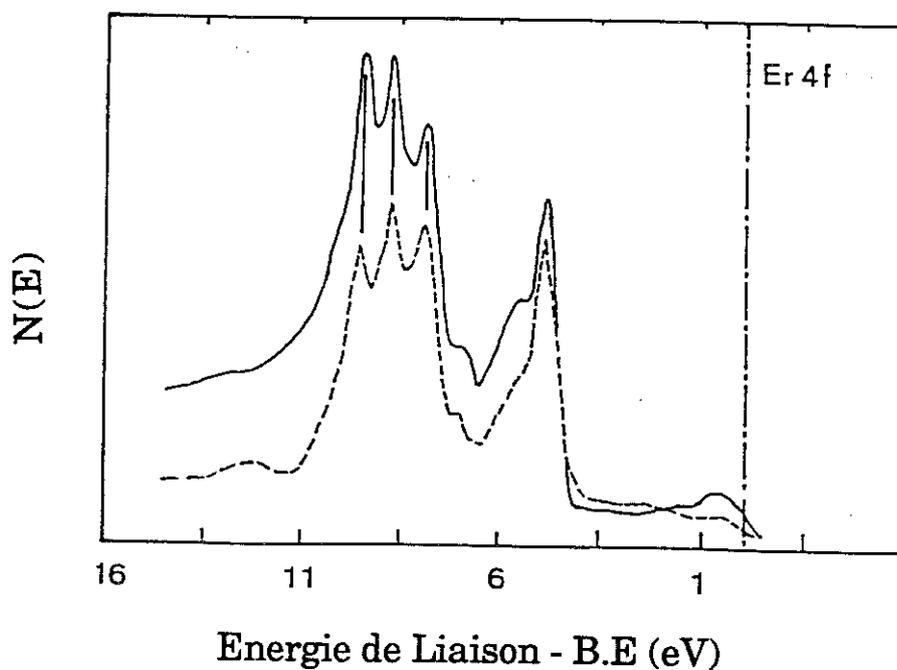


Figure VI.2 : Er 4f dans l'Er métal (—) et dans le siliciure $ErSi_{1.7}$ (-----) excité par Al $K\alpha$ monochromatisée ($h\nu = 1486.65$ eV).

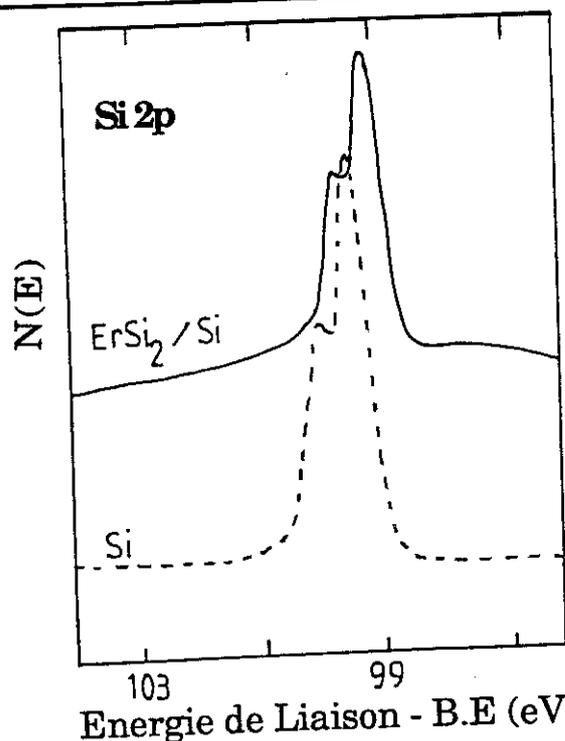


Figure VI.3 : Si 2p de Si et d'ErSi_{1.7} générés par Al K α monochromatisée ($h\nu = 1486.65$ eV).

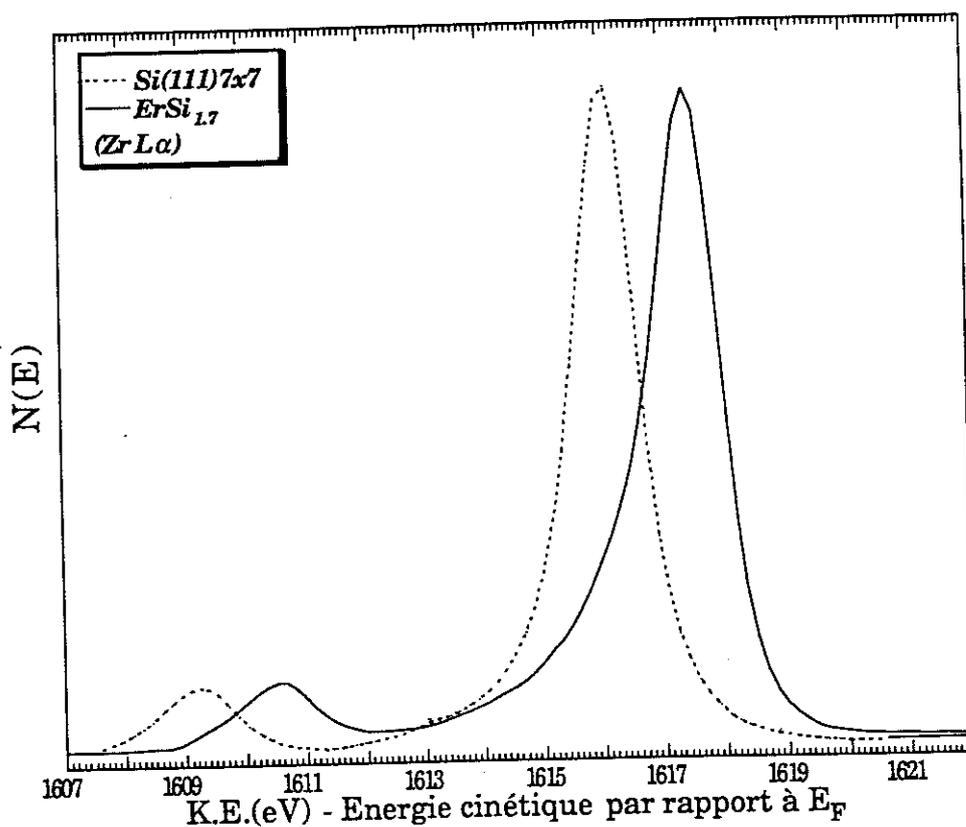


Figure VI.4 : Si KLL de Si et d'ErSi_{1.7}

1.2 Si 2p et Si KL₂₃L₂₃

La raie Si 2p se présente sous forme d'un doublet $2p_{1/2} - 2p_{3/2}$ dû au couplage spin-orbite ("spin-orbit splitting") avec une séparation énergétique de 0.6 eV et un rapport de répartition d'intensité $2p_{1/2} : 2p_{3/2}$ égal à $1 : 2$. Nous avons aussi utilisé la raie Al K $_{\alpha}$ monochromatisée pour étudier le changement du Si 2p lors de son passage du Si pur au siliciure épitaxié. Le spectre de "volume" du siliciure massif est comparé à celui du substrat dans la figure VI.3. Le déplacement en énergie entre le siliciure et le silicium est de -0.4 eV vers les basses énergies de liaison (E_l). La raie Auger Si KLL, quant à elle, a l'avantage de présenter une raie "siliciure" bien séparée de celle du silicium (cf. figure VI.4). Le déplacement entre le siliciure et le silicium est de $+1.2 \text{ eV}$ vers les fortes énergies cinétiques (E_c). Rappelons au passage que le signal Si KLL nous sert aussi couramment pour détecter les éventuels trous dans la couche (voir §.IV.4). La source X la plus efficace pour sa genèse est l'anode Zr à haute énergie (ZrL $_{\alpha}$; $h\nu = 2042.4 \text{ eV}$).

Les énergies de liaison du Si 2p et les énergies cinétiques (par rapport à E_F) de l'Auger Si KLL mesurées dans le silicium et dans le siliciure sont groupées dans le tableau suivant :

| <i>ESCA shift</i> | S | <i>Er Si_{1.7}</i> |
|--|-----------|----------------------------|
| <i>Si 2p_{3/2} (E_l)</i> | 99.2 eV | 98.8 eV |
| <i>Si KLL (E_c)</i> | 1616.2 eV | 1617.4 eV |

* *Le transfert de charge :*

La combinaison de ces deux résultats permet l'estimation du transfert de charge du silicium et celle de la variation de l'énergie de relaxation extra-atomique $\Delta E_{r_{\alpha}}$ du silicium quand il passe de l'état

semiconducteur à l'état de siliciure métallique. Pour cela, on utilise le paramètre Auger α , ou plutôt sa variation $\Delta\alpha$, qui s'écrit pour le silicium (voir équation II.27 et 28) :

$$\Delta\alpha = \Delta E_c(KLL) + \Delta E_l(L) = 2 \Delta E_{r_{ea}} \quad (1)$$

$$\text{et} \quad \Delta E_l(L) = -\Delta V - \frac{\Delta\alpha}{2} \quad (2)$$

où $\Delta E_c(KLL)$ = la variation de l'énergie cinétique de la raie Si KLL (= + 1.2 eV).

$\Delta E_l(L)$ = le déplacement chimique du niveau L (2p) de Si mesuré (= - 0.4 eV).

et ΔV = la variation du potentiel au site du Si 2p.

Le calcul nous donne une variation d'énergie de relaxation extra-atomique de silicium $\Delta E_{r_{ea}} = + 0.4 \text{ eV}$ et une variation du potentiel nulle ($\Delta V \sim 0 \text{ eV}$). Ces valeurs indiquent que le déplacement mesuré pour la raie Si 2p est dû essentiellement à un effet de relaxation extra-atomique entre la phase semiconducteur (Si) et la phase métallique (ErSi_{1.7}), et non à un transfert de charge. Cette hypothèse confirme donc les déductions tirées ci-dessus des niveaux de cœur de l'erbium.

La présence de lacunes de Si dans le siliciure suppose l'existence de deux types de sites non-équivalents de Si (atomes de Si liés à 2 ou à 3 atomes de Si dans les plans d'atomes Si - voir modèle lacunaire proposé en § V.1.2.d). Nous n'avons pas trouvé d'indication évidente de cette différence dans les spectres de Si 2p et Si KLL. La seule observation est que la raie Si 2p est ~ 10 % plus large pour le siliciure par rapport à celui du Si massif.

1.3 RESUME SUR LES NIVEAUX DE COEUR

En résumé, les conclusions que l'on doit retenir de cette étude sont :

- (i) - Il ne semble exister qu'un seul site d'atomes d'Er et un seul site d'atomes de Si dans le siliciure (à la précision de nos mesures près).
 - (ii) - La liaison chimique Er - Si dans le siliciure est de type métallique vu le transfert de charge nul (ou négligeable) entre les deux espèces. Nous retrouvons ici la liaison métallique généralement observée avec les autres siliciures conducteurs [61,62].
-

2. LA DENSITE D'ETATS DE LA BANDE DE VALENCE

La bande de valence (BV) du siliciure d'erbium est formée par l'hybridation des états $3s-3p$ du Si et $5d-6s$ de l'Er. Nous nous sommes limités à la partie supérieure de la BV, car au-delà de 4 eV en-dessous du niveau de Fermi, le spectre est dominé par l'émission des états $4f$ de l'Er (cf. figure VI.2). En effet, ces derniers conservent un caractère quasi-atomique dans la phase siliciure et ainsi, ne participent pas à la liaison chimique (voir § VI.1.1).

La bande de valence a été étudiée en photoémission X et UV et en spectroscopie d'Auger au Laboratoire et en photoémission utilisant le rayonnement synchrotron au LURE (Orsay). Les résultats expérimentaux seront comparés aux calculs théoriques quand ils existent. Nous allons examiner successivement la densité d'états puis la structure de bandes (§ VI.3).

2.1 LA PHOTOEMISSION X

Le spectre de la bande de valence en photoémission X (raie d'excitation : Al K_α monochromatisée, d'énergie moyenne 1486.65 eV et de résolution 0.5 eV) est reporté sur la figure VI.5 où l'énergie zéro correspond au niveau de Fermi. Ce spectre, peu structuré, présente deux structures modestes à 0.8 - 1 eV et à ~ 2.5 eV.

La comparaison de ce spectre avec ceux des siliciures de gadolinium (Gd₃Si₅ [62], GdSi_{1.7} [8]), de terbium (TbSi_{1.7} [15]) et d'yttrium (YSi_{1.7}) [5] a révélé des ressemblances dans la structure électronique. Cette ressemblance n'est pas une surprise car les états de valence des siliciures des terres rares sont formés de l'hybridation des mêmes états *s-d* des terres rares et *s-p* du Si [63], et que les éléments Y, Tb, Gd et Er sont tous trivalents. Ce résultat semble donc être caractéristique des siliciures de terres rares riches en silicium [71].

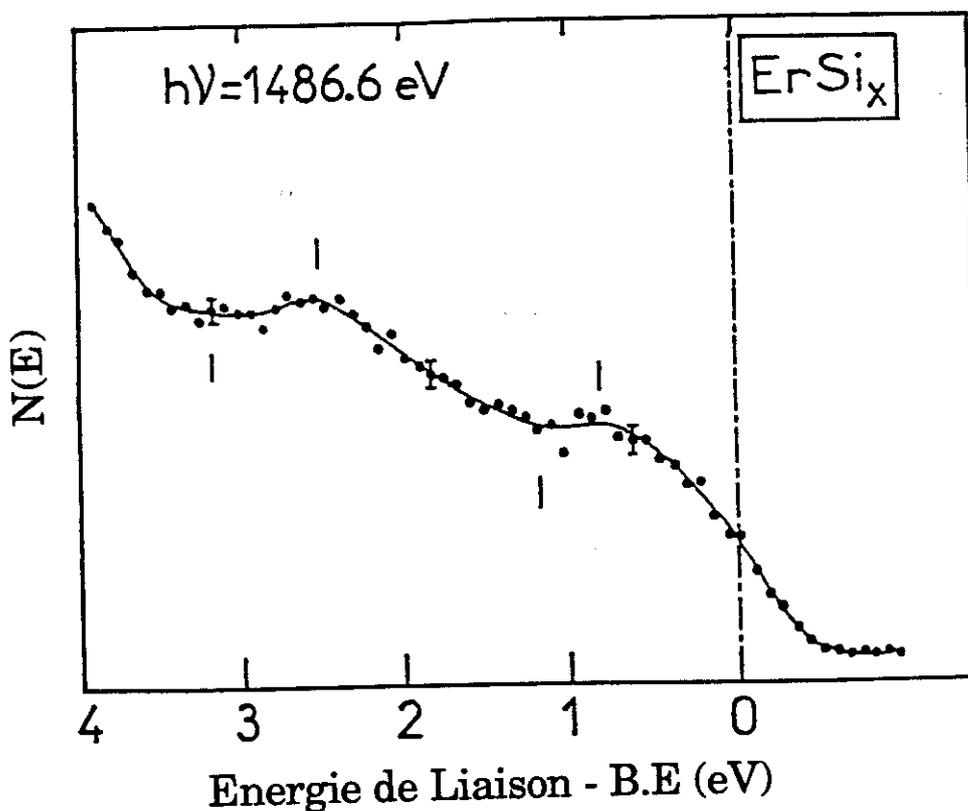


Figure VI.5 : La bande de valence en XPS du siliciure d'erbium en épitaxie sur le Si(111).

2.2 LA PHOTOEMISSION UV

L'utilisation de la photoémission UV à quatre énergies différentes (*He I* : 21.2 eV ; *He II* : 40.8 eV ; *Ar I* : 13.5 eV et *Ne I* : 16.8 eV) nous a permis d'approfondir le résultat sur la bande de valence obtenue par la photoémission X. Nous avons mesuré, d'une part, la densité d'états sur un échantillon de siliciure polycristallin et, d'autre part, les relations de dispersion de la bande de valence sur des couches monocristallines (voir § VI.3).

Notre analyseur ayant une très faible intégration angulaire, il ne nous a pas été possible d'obtenir la densité d'états totale du siliciure en UV. Nous avons contourné le problème en faisant croître du siliciure d'erbium polycristallin sur un substrat de silicium polycristallin par la technique de dépôt alterné (voir § IV.2.3). La couche de siliciure ainsi formée présentait une assez forte densité de trous (d'après la forme de raie Si KLL - cf. § IV.4). Or, ceci ne devrait pas être trop gênant dans la mesure où la morphologie de la surface du film ne se fait pas sentir en photoémission UV. En effet, des mesures d'UPS (résolues en angle) effectuées sur des couches épitaxiées présentent une assez forte densité de trous donnent les mêmes résultats que ceux issus des couches plus continues. Nous avons, par ailleurs, vérifié que les spectres de bande de valence XPS (cf. fig. VI.6.a) et de perte d'énergie électronique de cette couche "polycristalline", étaient en bon accord avec ceux des couches épitaxiées (donc monocristallines) ce qui confirme la formation du siliciure d'erbium. Le caractère polycristallin du film est confirmé par l'absence de diagramme de diffraction par la DEL et par la non-dispersion en photoémission angulaire.

La photoémission UPS effectuée sur ces couches reflète la DOS totale du siliciure d'erbium. Les figures VI.6 regroupent les spectres de la bande de valence (en-dessous de 4 eV du niveau de Fermi) à différentes énergies d'excitation effectués au laboratoire. L'information principale relevée de ces spectres est que la position en énergie de liaison des principales structures est indépendante de l'énergie d'excitation, ce qui suggère que nos spectres correspondent bien à un régime de densité d'états. Les trois structures bien visibles sont à 0.5, 1.1 et 2.6 eV du niveau de Fermi. Compte-tenu de la résolution expérimentale différente, les résultats XPS et UPS sont en bon accord.

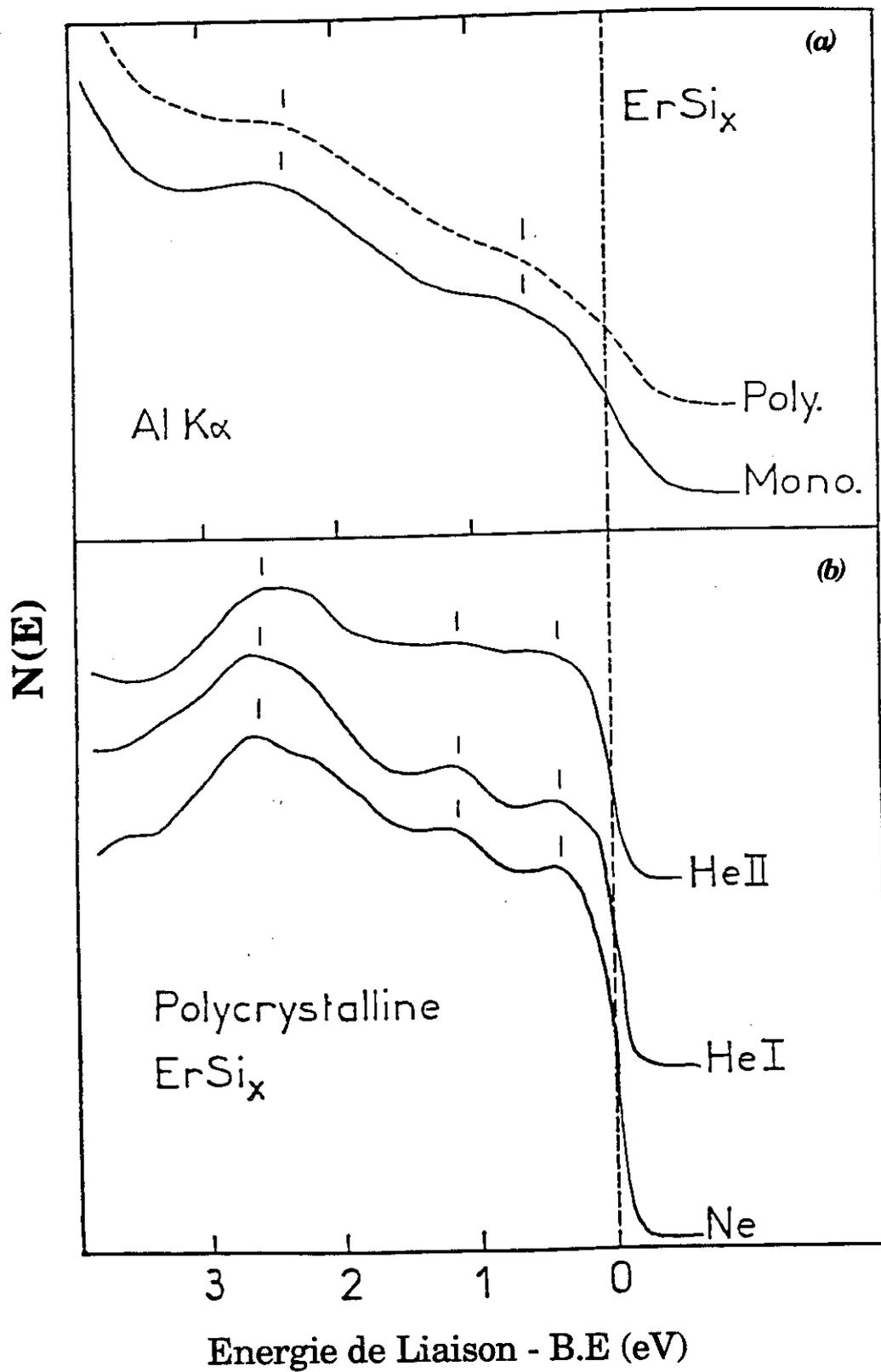


Figure VI.6 : Bande de valence XPS (a) et UPS intégrée (b) du $\text{ErSi}_{1.7}$.

2.2.a Remarque sur la contribution de la photoémission X et UV en bande de valence

Les résultats des spectres XPS et UPS intégrés ne représentent pas directement la densité d'états totale, mais la somme des densités d'états partielles pondérées par les sections efficaces de photoionisation. En effet, la section efficace de photoionisation des niveaux Er 5d est environ cinq fois plus grande que celle des niveaux 3p du Si [28]. De ce fait, les spectres de la figure VI.6 doivent être plus représentatifs de la densité d'états partielle Er 5d au sommet de la bande de valence que la densité d'états totale de la BV. Cependant, on peut augmenter le poids relatif des états Si 3p dans les spectres de bande de valence en choisissant des énergies d'excitation $h\nu$ pour lesquelles la section efficace du niveau Er 5d devienne faible. Une autre façon d'obtenir la contribution de la densité d'états partielle Si 3p en BV est d'utiliser la raie Auger Si L₂₃VV, car la forme de celle-ci est donnée par l'auto-convolution des états Si 3p en première approximation (*voir plus loin*).

2.2.b Comparaison résultats expérimentaux / calculs théoriques

L. Magaud (LEPES) a effectué une étude théorique des densités d'états (DOS) des siliciures d'yttrium et d'erbium stœchiométriques (TRSi₂) [64,65], ainsi que l'effet des lacunes de Si dans le YSi_{1.7} [65]. Pour les premiers calculs, elle a utilisé la méthode APW ("Augmented Plane Waves"). Les états 4f de l'erbium sont "forcés" dans le cœur du fait que ceux-ci ont un caractère atomique (§ VI.1.1).

La densité d'états (DOS) totale et les DOS partielles (Si *s*, *p* et Er *s*, *p*, *d*) d'ErSi₂ sont données dans les figures VI.7. La DOS totale se divise en trois zones :

- (i) - en bas de bande, la structure A est due aux états *s* du silicium,
- (ii) - la région B qui a un caractère Si *p* prédominant,
- (iii) - le haut de bande où les états proviennent de l'hybridation Si *p* - Er *d* avec le caractère Er *d* qui augmente en se rapprochant du niveau de Fermi.

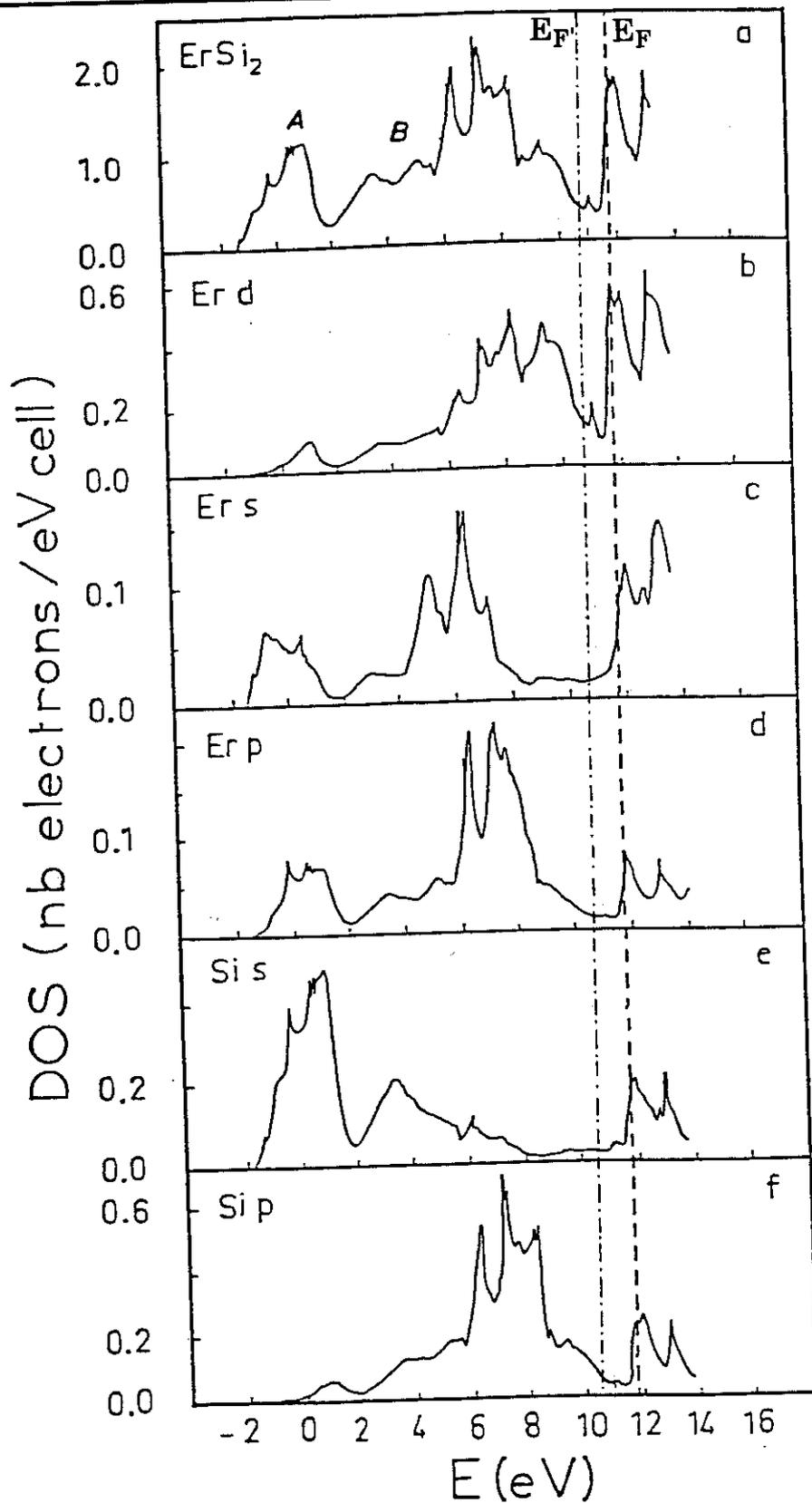


Figure VI.7 : Densité d'états APW de ErSi₂ : (a) - DOS totale, (b) - partielle Er d, (c) - partielle Er s, (d) - partielle Er p, (e) - partielle Si s, (f) - partielle Si p.

Du fait que la section efficace de photoionisation du niveau d'Er 5d est au moins cinq fois celle de Si 3p pour les énergies de photons que nous utilisons, nos données expérimentales doivent être comparées avec la densité d'états partielle Er 5d (*fig. VI.7.b*). L'accord n'est pas satisfaisant. En effet, la théorie prévoit une forte densité d'états au niveau de Fermi (E_F), suivie d'un minimum vers $0.8 - 1 eV$ et d'un second maximum vers $2 eV$ (par rapport à E_F). Le fait que le niveau de Fermi tombe dans un pic relativement important de la DOS pourrait être relié au fait que le siliciure d'erbium ne soit pas stable dans la structure AlB_2 . En effet, il faut se rappeler que les calculs ont été faits en supposant une composition $ErSi_2$ (de structure AlB_2 stœchiométrique), alors que les siliciures de terres rares épitaxiés sur le Si(111) présentent une composition proche de $ErSi_{1.7}$ (c'est-à-dire une structure AlB_2 comportant $\sim 15\%$ de lacunes en Si). Afin de simuler l'effet des lacunes, le calcul a été modifié pour accéder à $E_{F'}$ le niveau de Fermi dans le modèle lacunaire. Pour cela, nous avons utilisé un schéma de bandes rigides (*méthode LMTO*) dans lequel $E_{F'}$ est donné par :

$$\int_{\text{bas de bande}}^{E_{F'}} [DOS_{Er}(E) + 1.7 DOS_{Si}(E)] dE = N_{Er} + 1.7 N_{Si} \quad (3)$$

où N_χ = nombre d'électrons de valence de l'élément χ (3 pour Er et 4 pour Si).

Cette modélisation de bande rigide fait déplacer le niveau de Fermi vers les faibles énergies d'environ $1.5 eV$. Nous obtenons alors $E_{F'} = 11.28 eV$, ce qui ramène le niveau de Fermi au minimum du creux de la DOS indiqué sur les figures VI.7. La densité d'états au niveau de Fermi du modèle lacunaire est de ce fait plus faible que pour le composé stœchiométrique. Ainsi, la présence de lacunes semblerait stabiliser le siliciure. L'accord entre l'expérience et la théorie s'est nettement amélioré et est devenu acceptable. En particulier, les deux pics de la DOS Er 5d calculée, séparés d'environ $1.7 eV$, pourraient correspondre aux structures observées à $0.8 - 1 eV$ et à $\sim 2.5 eV$ dans les spectres de photoémission. Ceci démontre le rôle très important joué par les lacunes dans la structure électronique de la bande de valence du siliciure.

2.3 LA CONTRIBUTION DE L'AUGER Si L₂₃VV

2.3.a L'expérience

La transition Si L₂₃VV permet de se faire une idée de la densité d'états partielle Si 3p en bande de valence. Nous avons trouvé que la raie Zr M_ζ (151.4 eV) est la mieux adaptée pour exciter cet Auger. En première approximation, la forme de la raie Si LVV est donnée par l'auto-convolution de la densité d'états partielle Si 3p (la contribution des états Si 3s étant sensiblement plus faible). Les spectres expérimentaux pour le siliciure d'erbium et le silicium pur sont reportés sur la figure VI.8. L'origine des énergies (qui correspond à l'énergie cinétique d'un électron Auger émis depuis le niveau de Fermi lors de la transition) est représentée par les flèches verticales. Pour le siliciure, on constate que la raie a une intensité non-négligeable juste au-dessous de l'origine avec l'apparition d'un léger épaulement dans le spectre. Ce dernier est beaucoup plus visible dans le mode dérivé du spectre. Ce résultat a été aussi observé sur le siliciure de terbium TbSi_{1.7} au laboratoire [15]. Ceci implique que des états à caractère Si 3p contribuent à la densité d'états totale au niveau de Fermi (ce qui n'est pas le cas pour le Si pur : voir courbe en tirets sur la figure VI.8).

On peut donc conclure de cette étude expérimentale que les états du sommet de la bande de valence ont un caractère mixte Er 5d - Si 3p, ce qui est confirmé par le calcul (voir plus loin). Le maximum de la raie Si LVV est observé à ~ 6 eV de l'origine. La forme générale de l'Auger Si LVV du siliciure est par ailleurs conforme à celle obtenue par d'autres auteurs [7,10,69,71] sur les siliciures de terres rares, avec un pic bien marqué vers 93 eV (d'énergie cinétique), ce qui donne en mode dérivé un signal beaucoup plus symétrique que pour le Si massif. Le pic à 93 eV est caractérisé par la présence de deux trous dans la bande p du spectre de valence. L'épaulement situé à 85 eV correspond à un trou dans la bande s et un autre dans la bande p tandis que la petite structure observée à 78 eV serait due soit à la présence de deux trous dans la bande s soit à des pertes de plasmon.

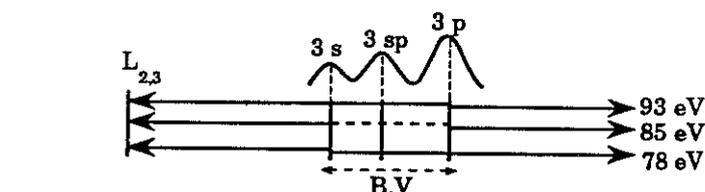
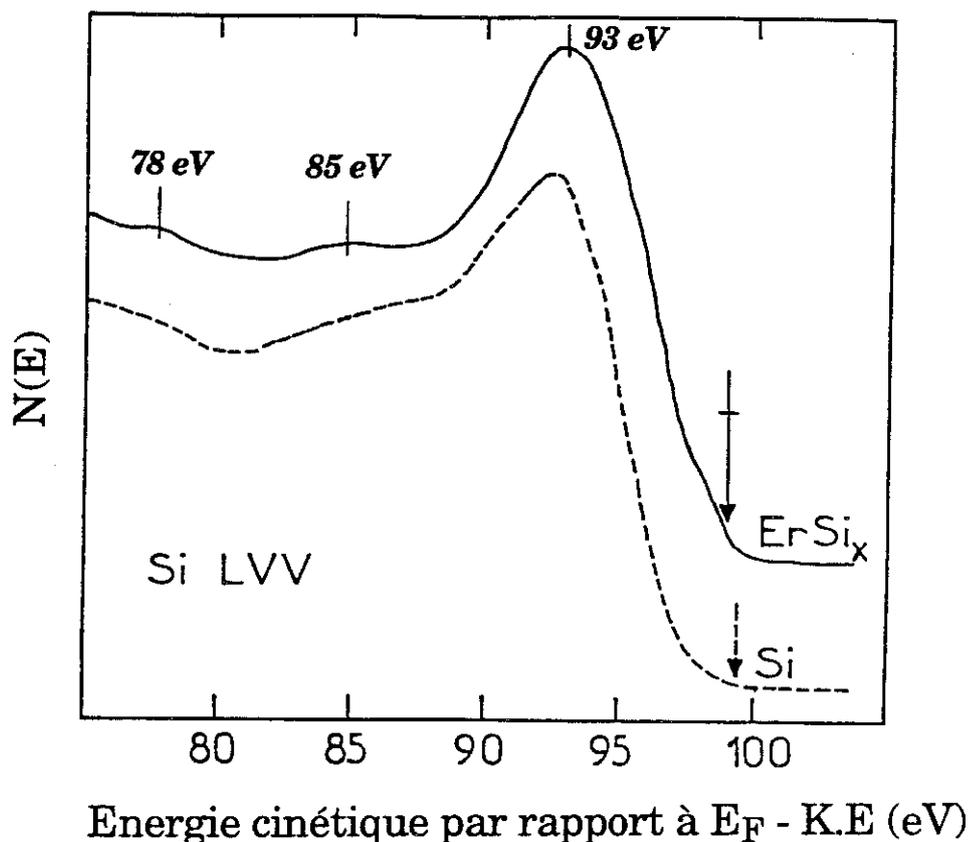


Figure VI.8 : Raie Auger Si $L_{23}VV$ du $ErSi_{1.7}$ (—) et du Si (-----). L'origine des énergies est indiquée par la flèche ($h\nu = Zr M\zeta : 151.4 \text{ eV}$).

2.3.b Comparaison expérience - théorie

Les raies $SiL_{23}VV$ théoriques d' $ErSi_2$, YSi_2 et $YSi_{1.7}$ ont été synthétisées par L. Magaud (LEPES) [65] par auto-convolution des densités d'états partielles Si 3s et Si 3p : $DOS_{Si}(E) = DOS_{Si p}(E) + 0.3 DOS_{Si s}(E)$. Le facteur 0.3 donne une estimation de la participation des électrons s du silicium dans la transition [65] :

$$Auger(\epsilon) = \int_{E_F=0}^{\text{bas de bande}} [DOS_{Si}(E) \times DOS_{Si}(\epsilon - E)] dE \quad (4)$$

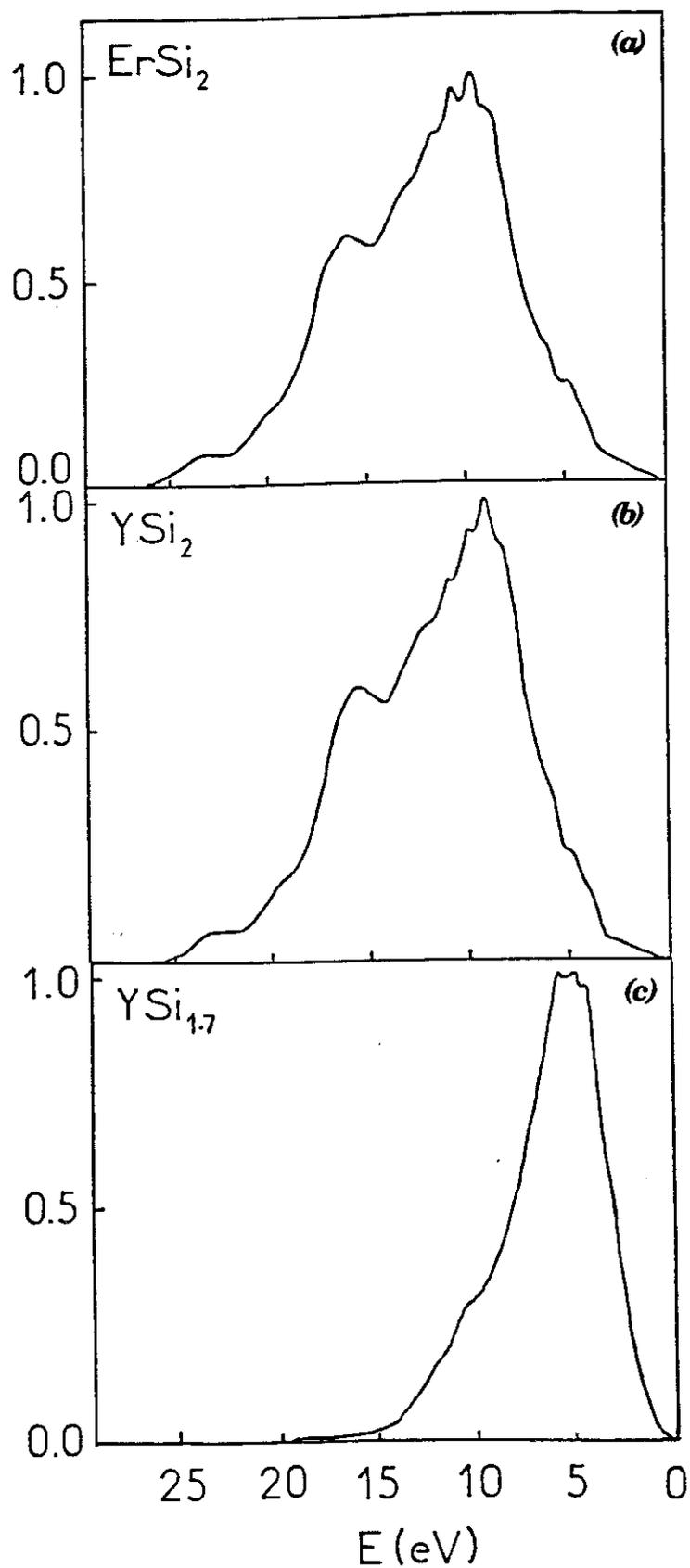


Figure VI.9 : Spectres Auger Si $L_{23}VV$ calculés : (a) - ErSi_2 ;
(b) - YSi_2 ; (c) - $\text{YSi}_{1.7}$.

Les résultats sont présentés sur les figures VI.9 ; l'origine des énergies étant à zéro. En ce qui concerne ErSi₂ et YSi₂ stœchiométrique (figures VI.9.b et c), les spectres calculés montrent un pic principal à 10 eV, ainsi qu'un épaulement à 16 eV. Le pic à 10 eV de l'origine correspond au fait que la DOS partielle Si 3p est centrée à 5 eV du niveau de Fermi (cf. figure VI.7.f), ce qui serait représentatif de la structure observée à ~ 6 eV dans le spectre expérimental. Par contre, il est plus difficile de comparer l'épaulement théorique à 16 eV à celui observé expérimentalement à ~ 15 eV car ce dernier pourrait être dû aux plasmons.

L'origine du désaccord théorie-expérience que nous trouvons sur les DOS provient à notre avis de nombreuses lacunes de Si (~ 15 %) dans la structure des films épitaxiés. En effet, chaque lacune modifie l'environnement local de trois atomes voisins de Si dans un plan silicium (voir § V.1.2.d), et ceci doit avoir une influence notable sur la structure électronique du matériau. Ainsi, comme le montre la figure VI.9.c, le calcul Si LVV effectué sur un modèle lacunaire d'YSi_{1.7} fait décaler le pic principal à 5.8 eV de l'origine, ce qui est en meilleur accord avec le spectre expérimental. Notons que ce déplacement de pic principal correspond à un décalage du centre du maximum de la DOS partielle Si 3p (figure VI.7.f) d'environ 1.5 - 2 eV vers le niveau de Fermi, ce qui est du même ordre de grandeur et dans le même sens que le déplacement du E_F calculé pour la DOS totale du siliciure lacunaire. Il faut aussi noter une dissymétrie du pic (montée rapide, descente plus douce) qui se retrouve aussi sur le résultat expérimental.

3. LA STRUCTURE DE LA BANDE DE VALENCE

La structure de la bande de valence du siliciure d'erbium en épitaxie sur le Si(111) 7×7 a été déterminée par photoémission UV résolue en angle (ARUPS) au LEPES (énergie des photons $h\nu$ fixe et angle de détection θ variable) et au LURE (ORSAY) en utilisant les $h\nu$ variables du rayonnement synchrotron (en détection perpendiculaire). Le poids des couches superficielles étant très important en UPS, les états de surface - s'il en existe - contribueront de façon importante aux spectres. Rappelons que l'utilisation de ces techniques, qui sont très sensibles à la surface, requiert des échantillons exempts de toute contamination. Ceci demande quelques précautions incontournables à observer. Ces expériences ont été effectuées plusieurs fois sur des échantillons présentant un beau diagramme de diffraction d'électrons lents avec la surstructure $R3$ et peu ou pas contaminés afin d'assurer une bonne reproductibilité des résultats.

* *Précautions préliminaires avant l'analyse UPS :*

Avant toute série d'expériences, la propreté de la surface à analyser a été vérifiée à l'aide d'un balayage de contrôle ("scan-control") par les raies He I et He II. Du fait de leur très faible profondeur d'analyse ($\sim 10 \text{ \AA}$), ces raies permettent la mise en évidence de contaminants (notamment l'oxygène) jusqu'à $\sim 1/100$ de monocouche. Dans les spectres d'UPS, l'oxygène apparaît sous la forme d'un "pic" très large à $\sim 5 - 6 \text{ eV}$ du niveau de Fermi. Due à la grande valeur de la section efficace de photoionisation de l'oxygène à cette énergie de photon, cette structure est relativement intense, même pour de faibles quantités et, par conséquent, domine les contributions des autres états de la bande de valence. Ainsi, la présence de l'oxygène à la surface est souvent gênante, surtout lorsqu'il s'agit d'étudier des matériaux non recuits ou de matériaux recuits à des températures en-dessous de $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Par contre, la surface d'échantillons recuits à haute température ($\geq 800 \text{ }^\circ\text{C}$) peut être régénérée par un "flash". Celui-ci consiste en la désorption de l'oxygène adsorbé en surface en chauffant l'échantillon très brièvement (pendant quelques secondes) à une température d'environ $800 - 850 \text{ }^\circ\text{C}$. Quant au carbone, sa présence en surface est destructrice.

3.1 ETUDE MENEÉE AU LEPES

Afin d'obtenir une description complète des propriétés électroniques du siliciure d'erbium, nous avons effectué des mesures de photoémission UV angulaire. Au laboratoire, nous travaillons à énergie d'excitation fixe et à angle de collection θ variable. La source de photons UV disponible au laboratoire est une lampe à décharge de gaz rares, produisant un spectre discret de résonance de raies UV. Pour des raisons d'intensité, les seules raies exploitables en ARUPS sont l'He I ($h\nu = 21.21 \text{ eV}$), l'He II ($h\nu = 40.81 \text{ eV}$) et le Ne I ($h\nu = 16.8 \text{ eV}$).

3.1.a La dispersion perpendiculaire à la surface : $E(k_{\perp})$

Les spectres enregistrés au voisinage des différents points critiques (Γ , K' , M , M' et K en première zone de Brillouin de surface) pour les trois énergies de photon (He I, He II et NeI) sont reportés sur les figures VI.10 et 11, l'origine des énergies étant au niveau de Fermi. On remarque qu'il existe pour chaque série de spectres des structures fines et intenses (les plus importantes sont indiqués par des barres verticales) dont la position en énergie ne varie pas (à la résolution énergétique près) quand l'énergie des photons change. Ces structures seront appelées "stationnaires" dans ce qui suit. Ceci indique que les bandes d'énergie dont sont issues ces structures ont une dispersion faible ou nulle dans la direction perpendiculaire à la surface, donc perpendiculairement aux plans atomiques d'Er ou de Si (c'est à dire selon ΓA (Δ) pour la structure observée au point Γ ; selon ML (U) pour les structures observées au point M et selon KH (P) pour celles observées au point K).

(i) Les origines des structures stationnaires :

Les structures stationnaires observées ci-dessus peuvent avoir deux origines différentes : elles proviendraient soit des bandes d'énergie de volume, soit d'états de surface (ou à de résonances de surface : des états délocalisés au voisinage de la surface). Si l'on attribue leur provenance à des transitions électroniques de volume, deux cas sont à envisager.

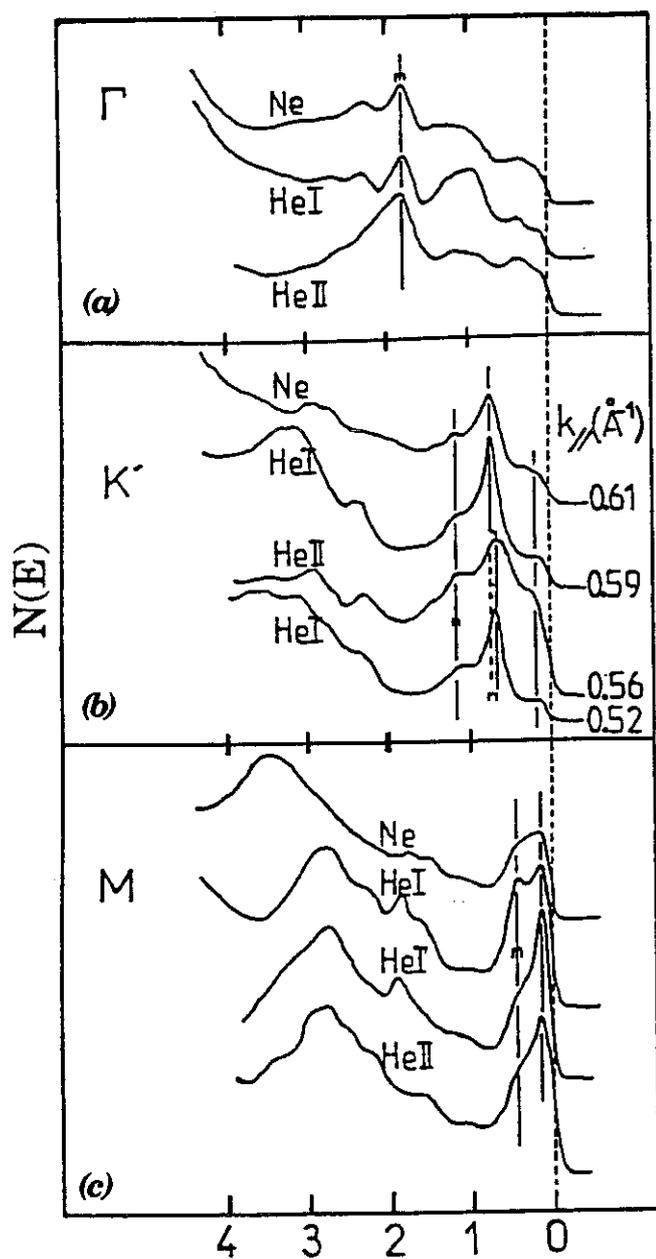


Figure VI.10

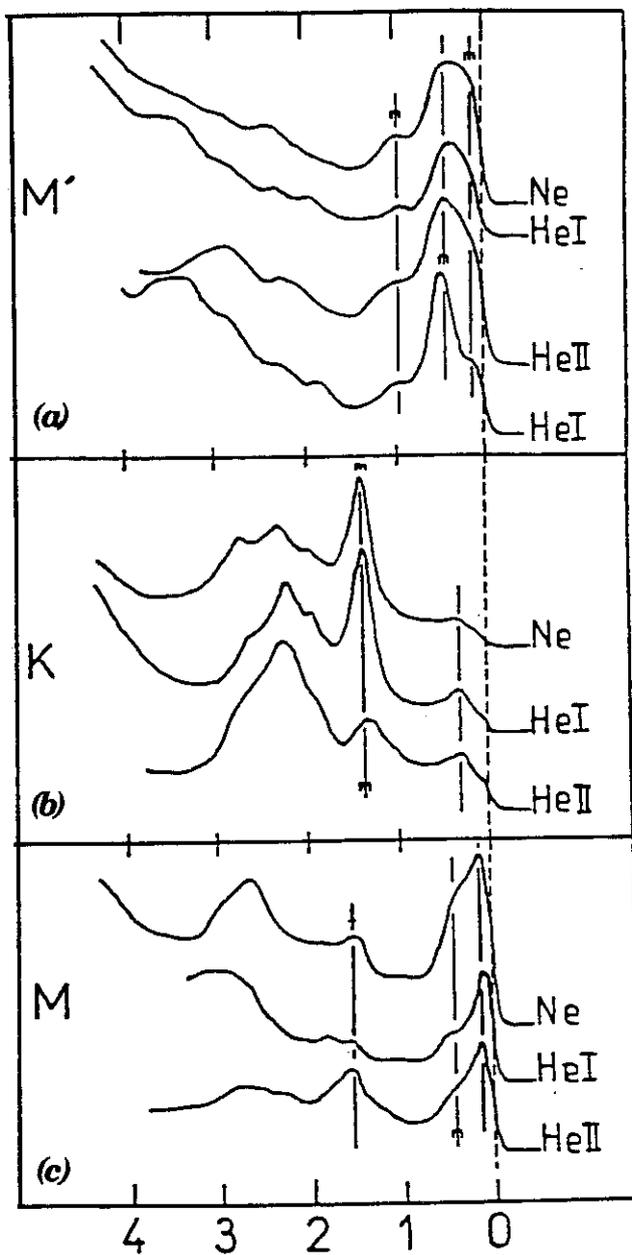


Figure VI.11

Spectres UPS enregistrés au voisinage des points critiques (Γ , K' et M selon $\Gamma M \Gamma$ pour fig. 10 et M' , K et M selon $\Gamma K M$ pour fig. 11) pour trois énergies de photon $h\nu$ différentes. Les barres verticales indiquent les structures "stationnaires".

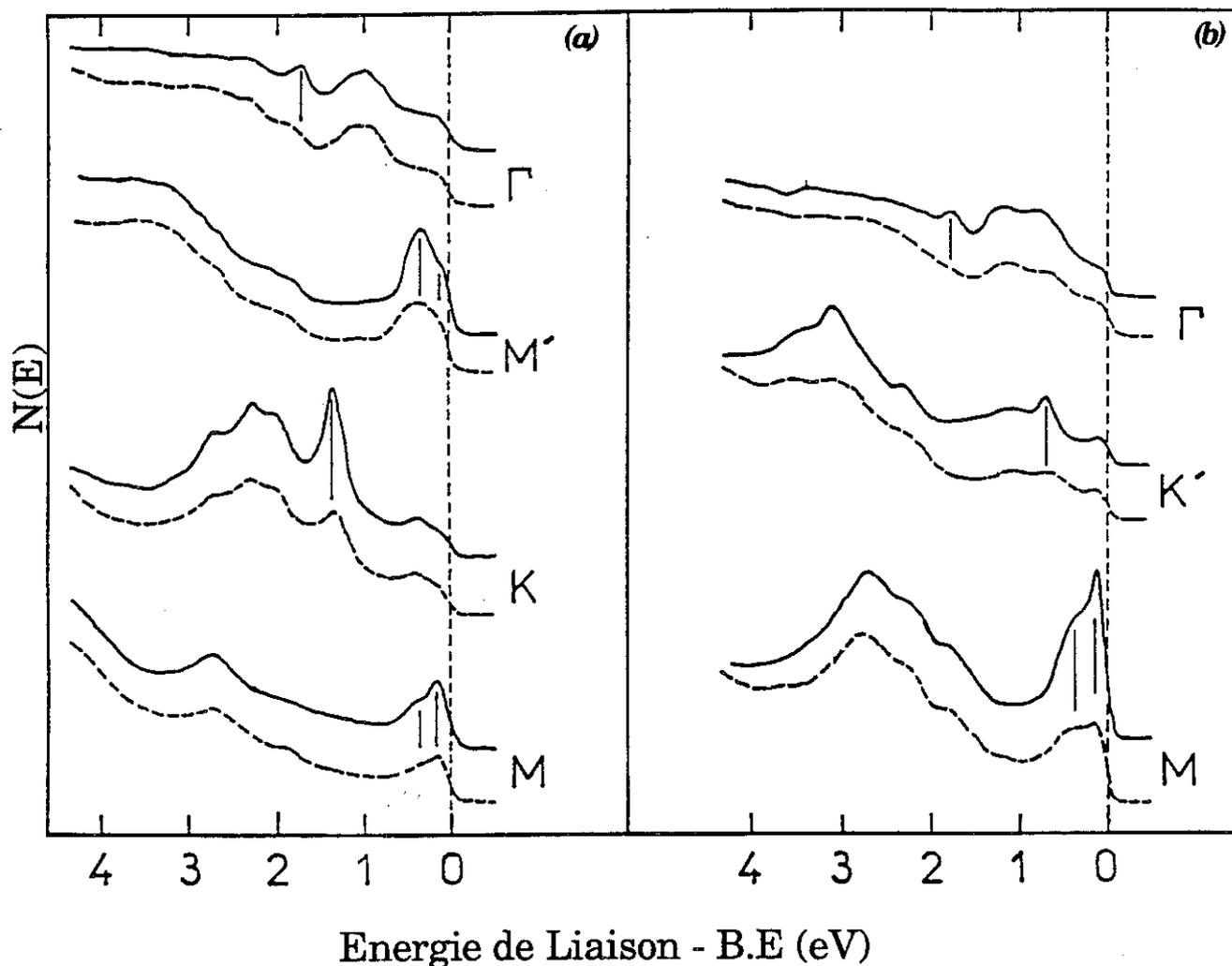


Figure VI.12 : Spectres UPS en He I obtenus pour les différents points critiques avant (—) et après (-----) adsorption d'oxygène. Les structures stationnaires (indiquées par les barres verticales) sont fortement atténuées par rapport aux autres structures après adsorption.

(a) - 600 L O_2 sur $ErSi_{1.7}$, direction ΓKM .

(b) - 1800 L O_2 sur $TbSi_{1.7}$, direction $\Gamma M\Gamma$. Noter la ressemblance entre les spectres de siliciures d'erbium et de terbium avant et après adsorption (comparer avec la fig. VI.10).

La première hypothèse repose sur la possibilité d'existence d'états de volume qui seraient presque plats dans la direction perpendiculaire à la surface, ce qui expliquerait la dispersion très faible (ou nulle) dans cette direction. Or, les siliciures de terres rares ne sont pas a priori des composés bi-dimensionnels. Cependant, vue leur structure cristallographique particulière (l'empilement alternatif de plans de Si et d'Er - voir § V.1.2), on peut s'attendre à une forte anisotropie de liaison dans ce type de matériaux. En effet, L. Magaud [64] a démontré, par des calculs théoriques effectués sur les densités d'états d'YSi₂, que les orbitales Si sp² ont un couplage très faible avec les orbitales Y 4d. Il est donc possible qu'il existe des bandes présentant une très faible dispersion dans la direction perpendiculaire aux plans de Si et d'Er (c'est à dire perpendiculaire à la surface) dans le siliciure. Des calculs préliminaires (L. Magaud) sur YSi₂ stœchiométrique ont en effet démontré l'existence probable de telles bandes. A ce stade, nous ne pouvons pas vraiment comparer ces résultats théoriques avec ceux obtenus sur ErSi_{1.7} non-stœchiométrique.

La deuxième hypothèse des structures stationnaires est que ces structures stationnaires soient dues à des transitions indirectes. Dans ce cas, les structures seraient anormalement fines et intenses.

(ii) *La recherche des états de surface :*

Une autre origine possible des structures stationnaires se trouve dans les états (ou les résonances) de surface. Ainsi, pour vérifier ce point, nous avons exposé les surfaces des siliciures d'erbium (ErSi_{1.7}) et de terbium (TbSi_{1.7}) à des doses croissantes d'oxygène moléculaire (O₂) à température ambiante. (Les états de surface sont généralement beaucoup plus sensibles à l'adsorption de gaz que les états de volume). Dans un premier temps, on a constaté que les surfaces de ces siliciures étaient relativement inertes en contact avec l'oxygène : on n'observait des modifications dans les spectres d'UPS que pour des expositions au-delà de 100 Langmuirs (1 L = 10⁻⁶ Torr s). La surface du siliciure d'erbium est donc beaucoup moins sensible à l'adsorption de l'oxygène que celle de l'erbium polycristallin [66]. Les spectres qui correspondent à 600 L

d'O₂ / ErSi_{1.7} et 1800 L d'O₂ / TbSi_{1.7} sont représentés sur les figures VI.12.a et b. Un pic très large de contamination d'oxygène apparaît à 6 eV du niveau de Fermi après l'adsorption. A ces expositions d'oxygène, les diffractions DEL ne font apparaître que la structure (1 x 1), la structure R3 étant très fortement atténuée. On constate, à partir des figures VI.10, que la plupart des structures qui dispersent très peu avec l'énergie des photons (celles indiquées par les traits verticaux) sont nettement atténuées par rapport aux autres structures après l'adsorption. Ces structures stationnaires sont donc probablement dues à des états de surface (ou à des résonances de surface). Les autres structures stationnaires semblent être peu sensibles à l'adsorption d'oxygène (cf. figures IV.13 et IV.14) ; leur origine reste indéterminée. Signalons que les structures stationnaires sont également très sensibles à l'absorption d'hydrogène. (Elles sont presque totalement absentes après une exposition de 400 L d'hydrogène atomique), ce qui renforce l'interprétation en terme d'états de surface que nous avons donnée ci-dessus.

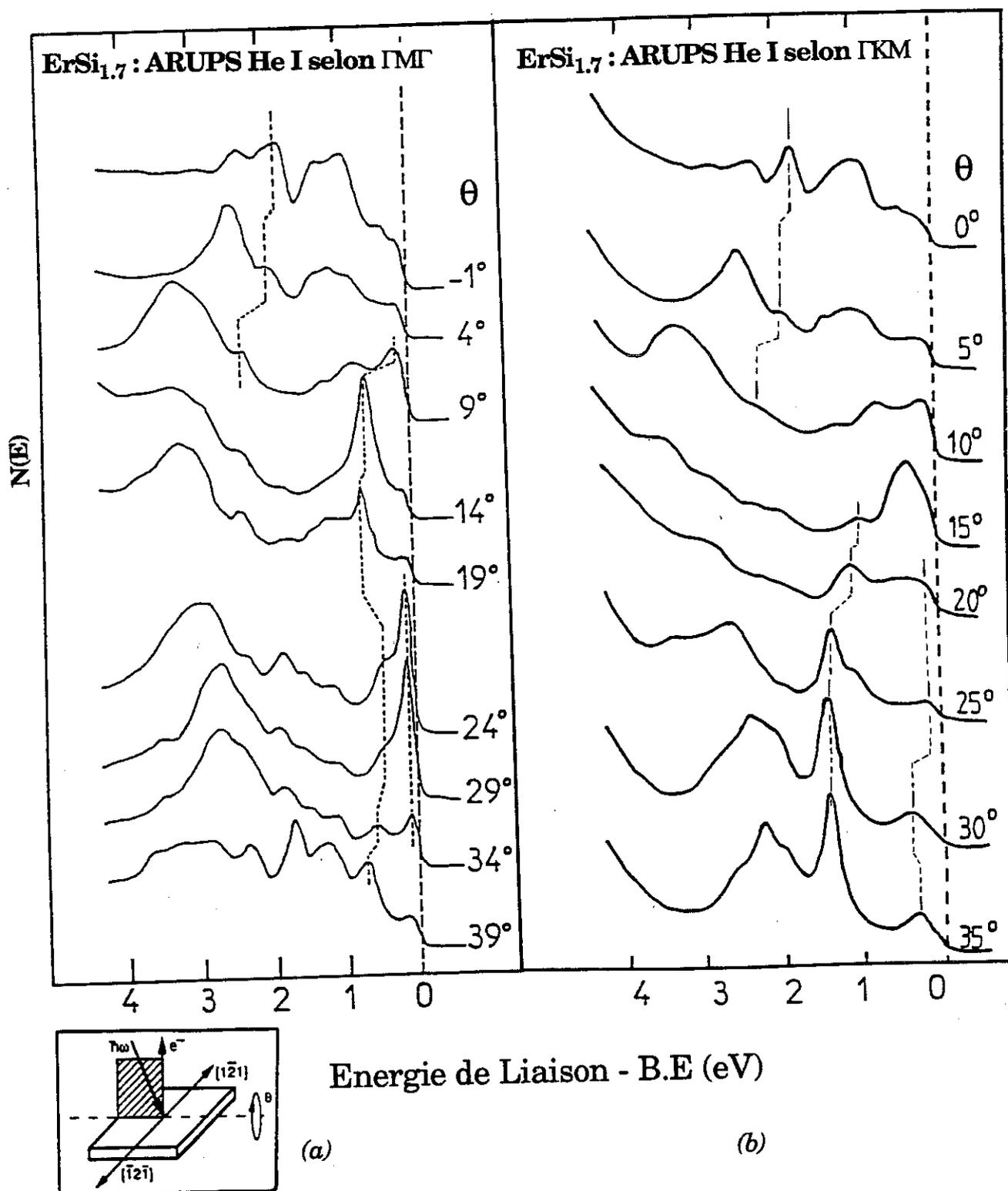
3.1.b La dispersion parallèle à la surface : $E(k_{||})$

A partir de spectres collectés à différents angles θ , on peut tracer la relation de dispersion $E(k_{||})$ dans la ZBS pour les structures stationnaires repérées par des barres verticales sur les figures VI.10, 11 et 12 par la procédure suivante :

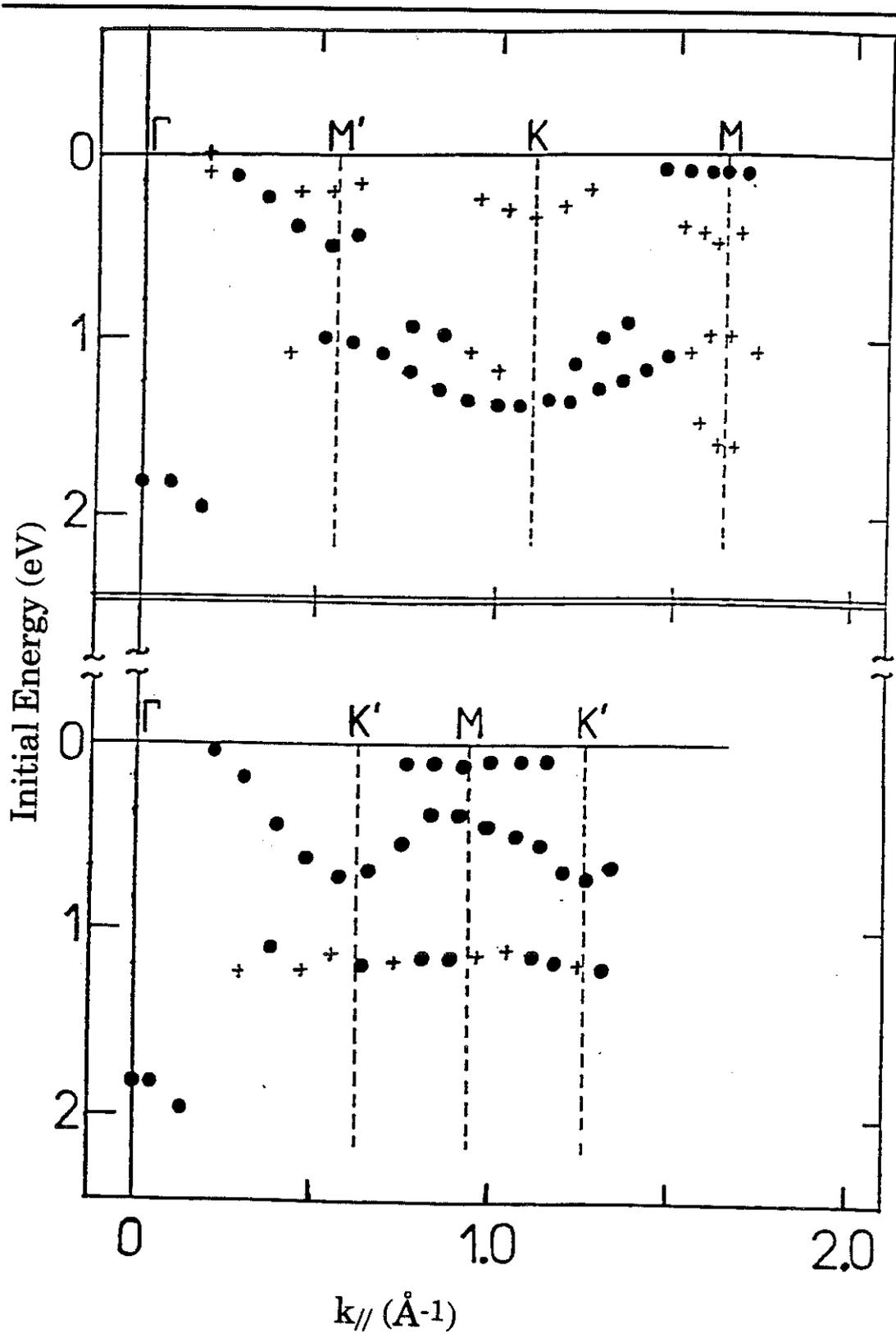
Les composantes parallèles à la surface ($k_{||}$) des vecteurs d'onde \vec{k} des photoélectrons correspondant aux structures observées sont calculées pour chaque valeur d'angle de collection θ par la relation classique [67] citée dans le chapitre II :

$$k_{||} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E_c} \sin \theta = 0.51 \sqrt{E_c} \sin \theta \quad (5)$$

Ainsi, la dispersion parallèle est obtenue en reportant les positions énergétiques des structures à partir des spectres d'ARUPS expérimentaux en fonction de $k_{||}(\theta)$.



Figures VI.13 : ARUPS sur ErSi_{1.7} (0001) suivant les directions ΓM (a) et $\Gamma K M$ (b) de la zone de Brillouin.



Figures VI.14 : Relations de dispersion $E(k_{||})$ de la bande de valence de $\text{ErSi}_{1.7}$.

Nous avons exploré successivement les deux azimuts particuliers qui correspondent aux deux directions ΓKM ($\Phi = 0^\circ$) et $\Gamma\text{M}\Gamma$ ($\Phi = 30^\circ$) de la zone de Brillouin de surface - ZBS (voir figure V.11). Les figures VI.13.a et 13.b illustrent deux séries de collections de quelques spectres UPS excités par la raie He I et détectés aux angles θ variables respectivement dans les directions $\Gamma\text{M}\Gamma$ et ΓKM de la zone de Brillouin. Nous constatons que la forme et les positions des structures varient très rapidement avec θ . D'une manière générale, une variation de 2° en θ change complètement les spectres. Ainsi, la dispersion énergétique dans le plan parallèle à la surface est visiblement très forte.

Les dispersions $E(k_{//})$ selon les directions $\Gamma\text{M}\Gamma$ et ΓKM sont reportées sur la figure VI.14, avec l'origine des énergies au niveau de Fermi. Rappelons toutefois que cette relation de dispersion n'a de sens que pour des bandes qui présentent peu de dispersion perpendiculairement à la surface (les structures stationnaires). On remarque un extremum de dispersion au voisinage des points critiques (Γ , M', K, K', M) et une symétrie attendue par rapport au point M. Il existe également une symétrie additionnelle autour du point K et une certaine équivalence entre les points M et M'. Ces deux caractéristiques ne sont pas attendues dans une structure (1×1) , mais traduisent en effet l'influence de la surstructure $R3$ sur la structure de bandes en surface du siliciure. Ce même résultat a été observé sur le siliciure de terbium étudié au laboratoire [15].

Les tracés expérimentaux sont aussi vérifiés pour les spectres UPS obtenus avec d'autres raies UV (He II et Ne I). On obtient effectivement la même dispersion à ± 0.1 eV près.

3.2 EXPERIENCES AU LURE

La dispersion perpendiculaire à la surface : $E(k_{\perp})$

En connaissant $E(k_{//})$, il faut maintenant déterminer $E(k_{\perp})$ afin de pouvoir remonter à la structure de bandes tri-dimensionnelle définie par $E(\vec{k})$. Or, ceci constitue une limitation problématique : on ne peut pas obtenir directement à partir de l'expérience, la structure de bande tri-dimensionnelle d'un solide cristallin. Cependant, pour simplifier le problème, on étudie l'émission normale des photoélectrons en fonction de l'énergie des photons, qui est en fait la procédure habituelle. Cette technique reflète la dispersion perpendiculaire à la surface (si elle existe) par le principe suivant :

Les photoélectrons émis dans une direction normale à la surface ont leur composante $k_{//}$ nulle. Du fait de la conservation de la composante tangentielle du vecteur d'onde de l'électron au passage de la surface d'un échantillon ($k_{//}^{ext} = k_{//}^{int} = 0$), les électrons émis normalement à la surface proviennent nécessairement, de l'intérieur du cristal, d'états électroniques ne dépendant que de k_{\perp} : $E = f(k_{\perp})$. Ceux-ci sont généralement (pour des faces cristallographiques de bas indices, tels que dans notre cas) distribués sur une ligne de haute symétrie de l'espace réciproque. Ainsi, en mesurant l'émission normale en fonction de l'énergie des photons $h\nu$, on peut analyser l'influence de la dispersion perpendiculaire : tout changement dans la position en énergie des structures ne peut provenir que d'une dispersion de bandes suivant k_{\perp} .

Les expériences de photoémission à énergies d'excitation variables effectuées au LEPES semblent indiquer une dispersion faible (ou nulle) suivant l'axe \vec{c} de la maille hexagonale du siliciure (direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon). En effet, les positions énergétiques de certaines structures (pics et épaulements) de la bande de valence restent invariables (à la résolution de nos mesures près) en fonction de l'énergie d'excitation. Ainsi, pour vérifier ce comportement (on pourrait s'attendre à un caractère bidimensionnel vu la structure "en feuillets" de $\text{ErSi}_{1.7}$), nous avons effectué des mesures de photoémission en utilisant les énergies de photon $h\nu$ variables du rayonnement synchrotron de LURE (dans la gamme de l'ultra-violet) en maintenant

l'angle de collection θ fixe (perpendiculaire à la surface de l'échantillon). Ce type de mesure nous permet d'explorer la dispersion énergétique de la bande de valence selon la direction ΓA de la zone de Brillouin (cf. fig. V.7). Le résultat, pour des énergies de photon variant de 23 à 72 eV, est reporté sur la figure VI.15. Cette plage d'énergie a été choisie de façon à traverser au moins une fois la zone de Brillouin selon ΓA , sachant que l'énergie minimum disponible était 23 eV. La polarisation de l'onde incidente est de type *sp* (angle d'incidence 45° ou 60°).

Les spectres sont moins bien résolus que ceux que nous obtenons au laboratoire. Ils sont peu structurés avec un taux de comptage assez faible. Nous y distinguons cependant les particularités suivantes :

- (i) - Les deux seules structures discernables sont à ~ 1 eV et à ~ 2.5 eV et elles apparaissent en forme de pics intenses pour certaines $h\nu$ à cause de la modulation de la section efficace de photoionisation ;
- (ii) - Le pic à 1 eV ne présente pas de dispersion, alors que pour la structure à ~ 2.5 eV, il semble y avoir une bande présentant une assez forte dispersion visible dans l'intervalle d'énergie 23 - 33 eV seulement, et atteignant son maximum vers 29 eV. L'existence d'un grand nombre de bandes (dispersées ou non) selon ΓA (que l'on ne peut pas résoudre individuellement) n'est pas à exclure.

Il est, dans ces conditions, difficile de se prononcer quant à la dispersion de bandes selon ΓA .

* *Les points critiques M, K, M' et K' en dispersion perpendiculaire :*

Nous avons d'autre part effectué des mesures d'UPS au voisinage des points critiques (M, K, M' et K') pour des énergies de photon situées entre 21.2 eV (énergie de la raie He I) et 40.8 eV (He II). L'idée était de vérifier le caractère stationnaire des structures observées au LEPES dans les figures IV.12 et 13.

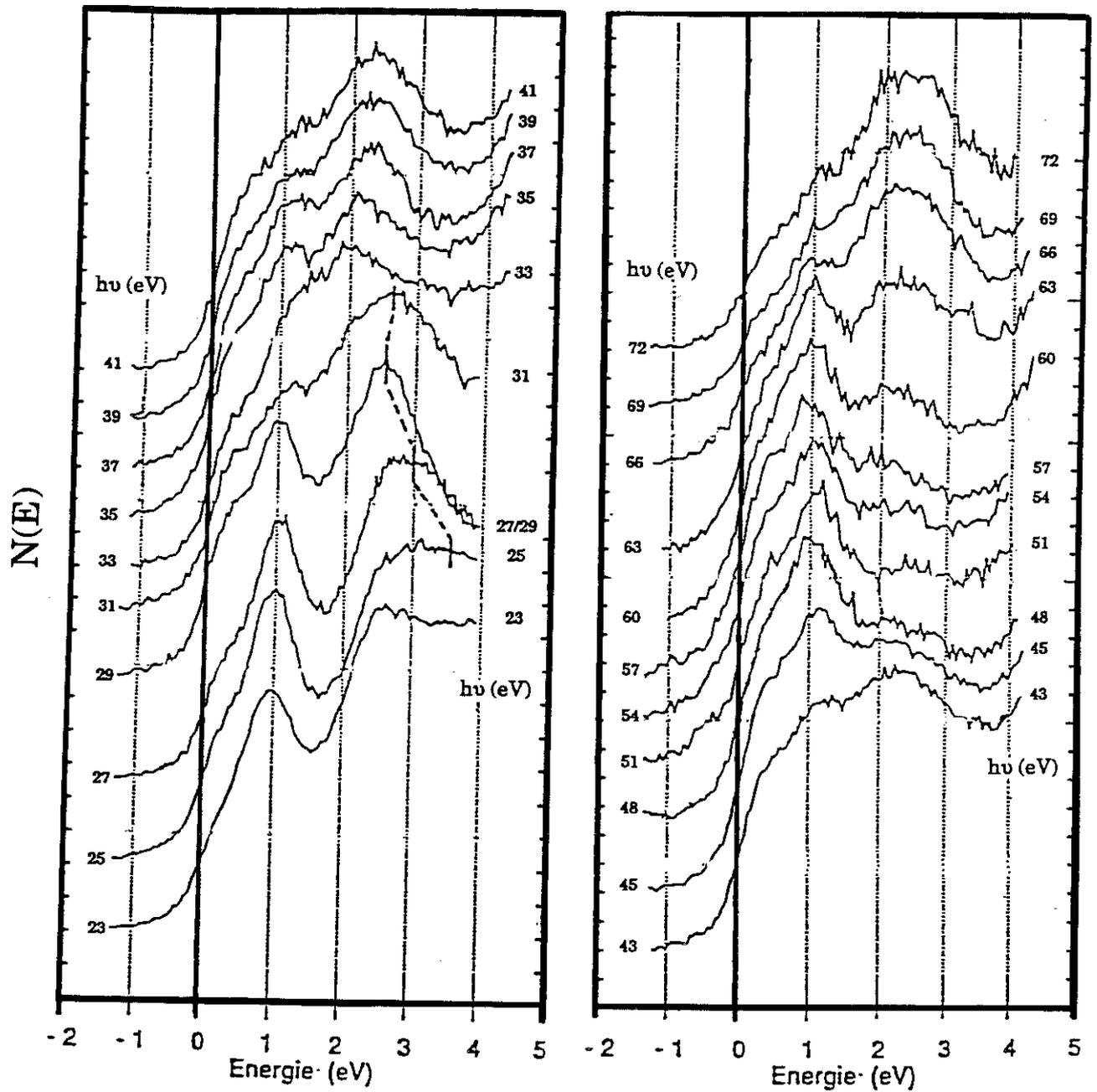


Figure VI.15 : Spectres UPS angulaire obtenus au LURE (photoémission normale, polarisation sp) sur $ErSi_{1.7}$ en fonction d'énergies de photon $h\nu$. Une structure éventuellement dispersive est indiquée par les pointillés.

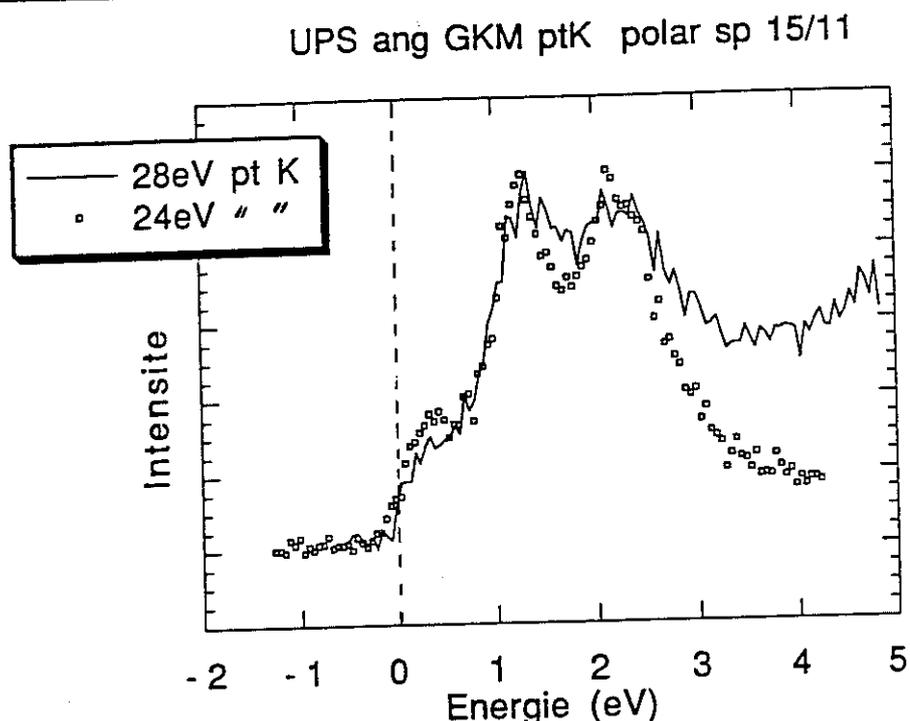


Figure VI.16 : Spectres UPS obtenus au LURE au point K (selon Γ KM) pour des énergies de photon de 24 et 28 eV. Ces spectres sont semblables à ceux de la figure VI.11, avec une résolution inférieure.

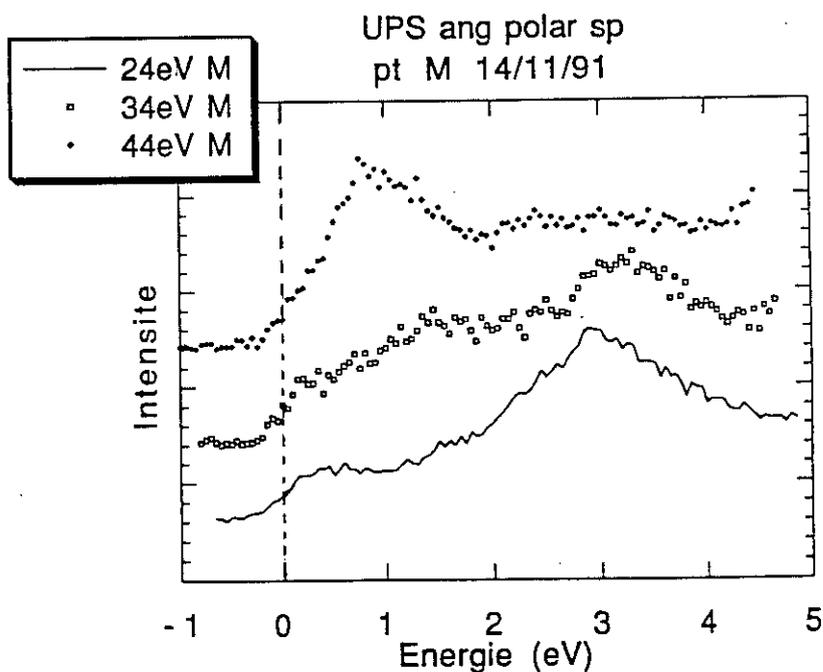


Figure VI.17 : Spectres UPS (LURE) au point M (selon Γ MI) pour 3 énergies de photon (24, 34 et 44 eV). La structure qui apparaît juste au-dessous du niveau de Fermi sur la figure VI.10 est absente ici.

Les résultats (pour les points M et K en première ZBS) sont présentés sur les figures VI.16 et 17. Au point K, les spectres sont semblables à ceux de la figure VI.13, à la résolution expérimentale près, ce qui confirme que notre échantillon est un siliciure standard. Au point M (figure IV.17), en revanche, on n'observe pas la structure fine et intense au voisinage du niveau de Fermi (elle n'apparaît pas non plus sur d'autres spectres enregistrés à $h\nu = 23$ et 40.8 eV). L'explication que nous donnons à ce phénomène est la suivante : les plans d'émission définis par la normale à la surface et les directions ΓK et ΓM (respectivement ΔK et ΔM) sont des plans de symétrie de la structure AlB_2 . Dans nos conditions expérimentales, la direction de polarisation du rayonnement (UV) incident est parallèle au plan d'émission, de sorte que nous ne pouvons détecter que des états dont la fonction d'onde est paire par rapport au plan d'émission (ΔK ou ΔM). Nous concluons donc que la fonction d'onde de l'état qui donne la structure stationnaire de 1.3 eV au point K est paire par rapport au plan de symétrie ΔK , alors que celle de l'état donnant la structure stationnaire vers $0 - 0.5$ eV au point M est impaire par rapport à ΔM . Cet effet de symétrie n'apparaît pas dans les spectres enregistrés au LEPES (cf. figures VI.10.a et VI.12) car le rayonnement UV fourni par notre lampe à décharge n'est pas polarisé normalement, contrairement au rayonnement synchrotron.

4. CONCLUSION

En résumé, nous avons effectué une étude approfondie et complète de la structure électronique du siliciure d'erbium. L'étude des niveaux de cœur, des densités d'états électronique et de la structure de bandes nous ont permis de dégager les déductions suivantes :

- La liaison chimique Er-Si est métallique dans le siliciure ErSi_{1.7} (due au faible transfert de charge calculé).
- La bande de valence d'ErSi_{1.7} est formée par l'hybridation des états Si 3s-3p et Er 5d-6s ; l'état Er 4f conservant un caractère quasi-atomique.
- Les lacunes en Si influencent fortement la structure électronique du siliciure en volume. En effet, les calculs théoriques effectués avec un modèle de siliciure lacunaire sont en meilleur accord avec les résultats expérimentaux.
- Les structures stationnaires dans les spectres de photoémission UV sont très probablement dues à des états de surface du siliciure.
- Les relations $E(k_{//})$ selon les deux directions Γ KM et Γ M Γ montrent des symétries de dispersion au voisinage des points Γ et M pour la structure (1 x 1). La symétrie additionnelle observée par rapport au point K et l'équivalence obtenue entre les points M et M' se traduisent par l'influence de la surstructure R3 observée en DEL.
- La dispersion est très forte dans le plan parallèle à la surface du film épitaxié, mais "semble" être très faible dans la structure perpendiculaire. Les expériences menées au LURE ne nous permettent pas de nous prononcer quant au caractère bi-dimensionnel éventuel du siliciure.

Chapitre VII :

LES INTERFACES Er/Si(111) ET ErSi_{1.7}/Si(111)

1. L'interface Er / Si(111)
2. L'interface ErSi_{1.7} / Si(111)
 - 2.1 Les niveaux de cœur
 - 2.2 La diffraction d'électrons lents
 - 2.3 La photoémission UV
 - 2.4 Récapitulatif sur les études XPS, AES, UPS et DEL
 - 2.5 Discussion (Les états d'interfaces et les états des films minces)
 - 2.6 Conclusion

VII - LES INTERFACES Er / Si(111) ET ErSi_{1.7} / Si(111)

Après les propriétés de volume du siliciure d'erbium, nous avons étudié celles des interfaces Er / Si(111) et ErSi_{1.7} / Si(111). Nous commencerons (sous forme de publication) par l'étude des jonctions Er / Si(111). Celles-ci étaient obtenues par évaporation sous ultra-vide du métal, à partir de quelques centièmes de monocouche (MC), sur un substrat propre de Si(111) 7 x 7 maintenu à température ambiante. Le but visé est la réaction interfaciale pendant le dépôt du métal. Ensuite, en deuxième partie de ce chapitre (§ VII.2), nous examinerons les interfaces "recuites", obtenues par recuit à haute température des dépôts d'erbium pour fabriquer de très faibles épaisseurs de siliciure, des sous-monocouches à quelques monocouches. L'objectif était l'étude de la structure électronique de l'interface siliciure / silicium.

1. L'INTERFACE Er / Si(111)

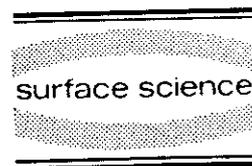
Nous avons utilisé la même procédure expérimentale que pour le siliciure : étude cristallographique par DEL et étude électronique par photoémission directe et par spectroscopie Auger. Ces études nous permettent de distinguer trois phases différentes lors de la "réaction" interfaciale :

- (i) *Entre 0 et ~ 0.8 MC :* Une couche d'Er chimisorbée se forme sur le Si(111), la raie Si 2p présentant une décroissance exponentielle (cf. fig. 3) en intensité et une faible structure aux basses énergies de liaison. En DEL, le diagramme (7 x 7) du Si(111) du départ diminue rapidement en intensité avec le dépôt d'Er. Elle est encore distinguable à $\Theta_{Er} \sim 0.7 MC$ (Θ_{Er} étant la couverture d'erbium).

- (ii) A partir de ~ 0.8 MC : L'interdiffusion prend place pour former un composé proche du siliciure. Ceci est indiqué à la fois par une baisse moins rapide de l'intensité du signal Si 2p et par une position énergétique de ce dernier voisine de celle du siliciure (*cf. fig. 1*). En DEL, on voit apparaître un diagramme (1×1) flou au détriment de la (7×7).
- (iii) Au delà ~ 2.5 MC : Il se forme sur le "siliciure de surface" un dépôt d'erbium métallique dans lequel est dissous du silicium : il n'y a plus de diffraction en DEL. Le Si 2p amorce alors une décroissance exponentielle mais avec un facteur exponentiel plus faible que pour la première phase ≤ 0.85 MC (*cf. fig. 3*). De plus, son déplacement est plus important (*cf. fig. 2*), dénotant un environnement plus riche en atomes d'Er que dans le siliciure.

En conclusion, l'interface Er / Si(111) est très réactive. La réaction d'interdiffusion démarre après que le dépôt atteint une épaisseur critique ~ 0.8 MC pour donner un siliciure de surface. A partir de ~ 2.5 MC, la couche supérieure est de l'Er "métallique" avec un enrichissement de Si diffusé.

Surface Science 269/270 (1992) 959-963
North-Holland



A photoemission study of the interdiffusion of Si in Er films deposited on Si(111)(7 × 7) at room temperature

D.B.B. Lollman, T.A. Nguyen Tan and J.-Y. Veuillen
LEPES / CNRS *, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France

Received 27 August 1991; accepted for publication 10 September 1991

Er metal has been evaporated on clean Si(111)(7 × 7) substrates at room temperature and the Er-Si interaction at the interface studied by low energy electron diffraction (LEED). X-ray photoemission spectroscopy (XPS) and X-ray induced Auger electron spectroscopy (XAES). The use of the low and high energy X-ray lines given by the Zr anode (Zr M ξ and L α) have allowed us to detect respectively the surface sensitive Si 2p core-level and the chemical state sensitive Si KLL Auger transition, and hence, to evidence the inter-diffusion and to determine the nature of the reacted phase(s). A three-step mechanism has been found: formation of a chemisorbed layer until a critical coverage $\theta_c \approx 0.8$ ML (monolayer) is attained, inter-mixing reaction in the ~ 0.8 -2.5 ML range giving a silicide-like layer, and growth of a nearly pure Er upper layer.

1. Introduction

The rare-earth (RE) metal/silicon interfaces have recently taken a wide scope in the study of metal/semiconductor contacts in the fields of microelectronics technology. From a fundamental point of view, they present numerous interesting peculiarities which tender them particularly attractive for a better understanding of the metal/semiconductor interface formation mechanism. Perhaps, the most salient feature of these materials is their strikingly low Schottky barrier heights (0.3-0.4 eV) [1,2] with n-type silicon, rendering them potentially tempting for numerous device applications. Their high electrical and thermal conductivity [3] would undoubtedly make them good ohmic contacts, the silicide of erbium being the least resistive [2,4]. Moreover, the high reactivity of the RE metals at low temperature with silicon [5], and the very low lattice mismatch of their silicides with silicon [6] (-1.22% for Er) lead to elaborate epitaxial growth of the silicide on Si(111).

In the present work, we report a study of the Er/Si(111)(7 × 7) interface at room temperature by low energy electron diffraction (LEED), X-ray photoemission spectroscopy (XPS) and X-ray generated Auger electron spectroscopy (XAES). The electronic properties of epitaxial erbium silicide on Si(111)(7 × 7) have been described in a previous paper [7].

2. Experimental

Experiments were carried out in situ in an ultra-high vacuum (base pressure $\sim 1 \times 10^{-10}$ mbar) VSW multitechnique system, consisting of a preparation chamber and an analysis chamber equipped with photoelectron spectroscopies and LEED. An Mg source ($h\nu = 1253.64$ eV) was used for routine XPS measurements, while the Auger signal Si KLL was excited by the Zr L α ray ($h\nu = 2042.4$ eV). For a better surface sensitivity, the low-energy Zr M ξ ($h\nu = 151.4$ eV) was used to evidence the change in the Si 2p line at very low Er coverages. As the mean free path of photoelectrons at this energy lies in the ~ 5 Å

* Associated with Université J. Fourier (Grenoble 1), France.

range [8,9], the $Zr M\xi$ ray is far more perceptible to minute surface alterations than the $Mg K\alpha$.

Si(111) (p-type, $\rho = 7 \Omega \text{ cm}$) substrates were degreased and chemically etched by the Shiraki method [10] before being loaded into the UHV preparation chamber. They were then degassed by intensive heating $\sim 700^\circ\text{C}$ and the protective oxide removed by annealing for a few minutes at 850°C . A very slow cooling ($\leq 2^\circ\text{C/s}$), to avoid the quenching-in of defects and strains due to temperature gradients, gave us the (7×7) reconstruction of the substrate surface. Heating was carried out by electron bombardment of the sample and temperatures measured directly with an optical pyrometer. Sharp (7×7) LEED pattern diffraction was indicative of a clean reconstructed Si(111)(7 × 7) surface.

Erbium was evaporated from a home-made electron bombardment source. The latter was thoroughly degassed prior to evaporation so as to obtain Er films as contamination-free as possible. Evaporation rate, monitored by an oscillating quartz frequency microbalance and cross-checked by XPS, was 0.5 \AA/min . One monolayer (ML) is taken to have $7.8 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2$, a same surface population as Si(111), and is equal to 2.6 \AA . Precautions were taken in order to carry out all necessary characterizations of the interface right after each evaporation in a least lapse of time possible so as to avoid any contamination (usually oxidation of the erbium film) during experiments.

3. Results and discussion

3.1. LEED observations

The surface of the Si(111) substrate, prior to any deposition, exhibits a clear (7×7) pattern. The latter progressively dims out to blurred spots in the submonolayer range of Er coverage until a total disappearance for depositions $\geq 2 \text{ ML}$. Only a strong diffuse background subsists henceforth, manifesting the formation of either amorphous or polycrystalline phases at the surface.

A subsequent anneal for a few minutes at a temperature as low as 400°C makes appear a

faint (1×1) diffraction pattern which slowly improves upon increasing temperature.

However, at 550°C a $(\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ)$ pattern (R3) manifests which is superimposed to the (1×1) one. The former, characteristic of the RE silicides, sustains itself to sharper spots with increasing temperature of anneal until 850°C . Beyond this temperature, the R3 and (1×1) diffraction patterns start to faint out until the extinction of the R3 accompanied by a mild appearance of the (7×7) structure. We hence deduced that the silicide layer gets cracked out to islands.

3.2. XPS and XAES analysis

In fig. 1 are reported the Si 2p core levels, given by the $Zr M\xi$ exciting source ($h\nu = 151.4 \text{ eV}$) recorded at significant Er deposits. Having a kinetic energy around 50 eV , these spectra are very sensitive to the surface. For clean Si surfaces, the peak of the Si 2p line is found at 99.3

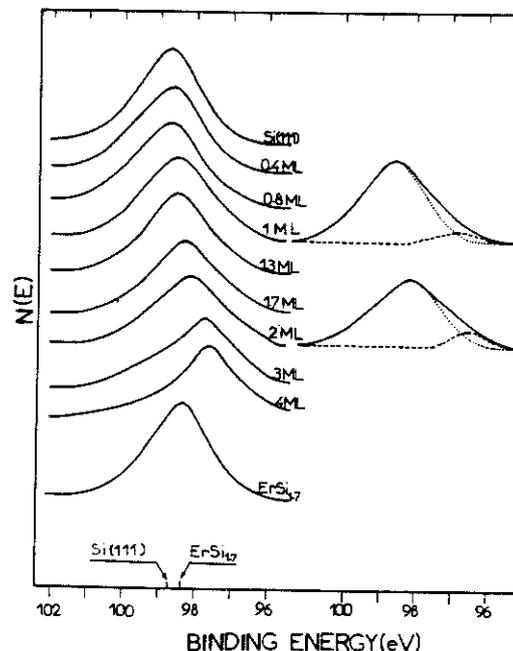


Fig. 1. Si 2p core levels excited by the $Zr M\xi$ X-ray ($h\nu = 151.4 \text{ eV}$) as a function of surface coverage θ_{Er} , in monolayers ML. $1 \text{ ML} = 7.8 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2$. The bottom-most curve is measured on a $\text{ErSi}_{1.7}$ film. Dotted lines reproduce the shape of the Si 2p spectrum of clean Si(111), while dashed lines represent the Si-reacted phase contribution.

eV binding energy (E_b). Its FWHM is equal to ~ 1.6 eV, a little wider than the one we measured using the MgK α line (~ 1.2 eV) in standard experimental conditions. This is attributed to the natural width of the ZrM ξ line (0.77 eV in comparison with 0.7 eV of the MgK α [11]) which is furthermore enlarged when the Zr anode is contaminated by oxygen.

For low Er coverage ($\theta_{Er} \leq 1$ ML), little change is detected in the Si2p core levels. The peaks move very slightly in position and a small broadening is seen on the lower binding energy side evidenced on some curves of the figure by comparison with the shape of the substrate signal drawn in dashed lines (1 and 2 ML curves). This broadening can be attributed to the bonding of the Si surface atoms with Er deposit. For $\theta_{Er} > 1$ ML the Si2p line undergoes a progressive energy shift as a function of θ_{Er} . This shift slows down at $\theta_{Er} \sim 3$ ML for which a ΔE_b of ~ 1.2 eV is detected. This value remains approximately constant afterwards. Beyond $\theta_{Er} \sim 4$ ML, the intensity of the Si2p peak decreases rapidly upon Er deposition and disappears for coverages higher than ~ 10 ML. Upon annealing of the deposit the Si2p reappears indicating the diffusion of Si in the Er film. At an annealing temperature of $\sim 500^\circ\text{C}$, a silicide phase is formed which is characterized by a narrow Si2p spectrum (FWHM ~ 1.5 eV) shifted by -0.3 eV from the binding energy of pure silicon. The energy positions of the Si2p peaks as a function of the deposit thickness θ_{Er} in monolayer (ML), is given in fig. 2. The evolution of the energy positions and the shape of the Si2p levels as a function of the Er thickness indicates the following interfacial reaction. Intermixing between Er and Si starts after the deposition of ~ 1 ML of Er. This intermixing would first give rise to a disilicide-like phase, as indicated by the vicinity of the energy positions of the Si2p in the ~ 1 -2 ML range and the ErSi $_{1.7}$ silicide obtained after annealing the deposit at high temperature [7] (bottom-most curve in fig. 1). The high energy shift detected at $\theta_{Er} \geq 3$ ML would indicate the presence of Si atoms diluted in the Er films. In this dilution phase, these Si atoms are surrounded by a greater number of Er atoms than in the silicide phase ErSi $_{1.7}$, and

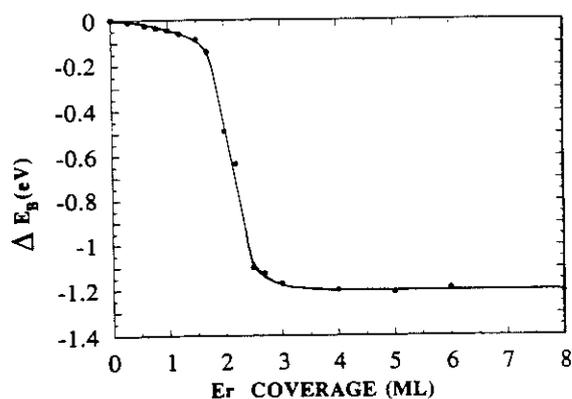


Fig. 2. Variation of the Si2p peak position as a function of the surface coverage θ_{Er} , in monolayers.

hence, the chemical shift is more important. Such a variation of the energy shift has been already observed by Wetzel et al. [12] on amorphous Er $_x$ Si $_{1-x}$ compounds where ΔE_b has been found to vary between 0 and 1.3 eV when x varies between 0 and 0.83. The rapid decrease in intensity of the Si2p signal and the stationary position of its binding energy for $\theta_{Er} \geq 4$ ML indicate that beyond this coverage the upper layer is of pure Er.

A more qualitative characterization concerning the interface formation can be made by the help of the Si2p intensity. Fig. 3 gives the attenuation of the Si2p peak area with increasing Er coverage. This curve presents 3 distinct regions: 0-0.8 ML, 0.8-2.5 ML and beyond ~ 2.5 ML. From

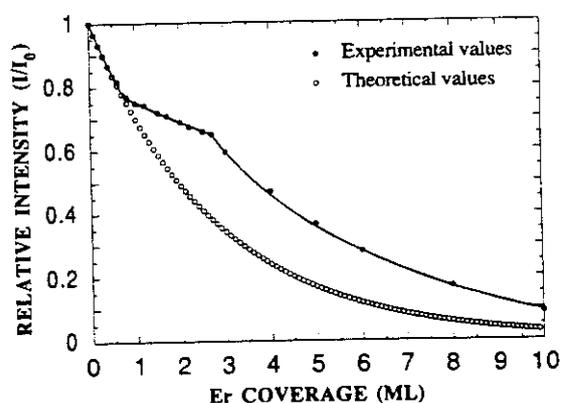


Fig. 3. Variation of the relative intensity of the ZrM ξ excited Si2p as a function of Er thickness, in monolayers.

$\theta_{Er} = 0$ to 0.8 ML the intensity decreases exponentially indicating the formation of an adsorbed layer. The electron mean free path λ then deduced is equal to ~ 7.2 Å, a reasonable value expected for metal in the kinetic energy range of 50 eV [8,9]. At higher θ_{Er} the intensity curve departs from the exponential one, drawn here by a dotted line using $\lambda = 7.2$ Å. From ~ 0.8 to ~ 2.5 ML the Si 2p intensity decreases much more slowly than the theoretical expectation for a layer-by-layer growth of Er. This indicates an enrichment of the deposition by Si atoms. It is interesting to point out here that at $\theta_{Er} = 2.5$ ML the relative intensity of the Si 2p signal is equal to ~ 0.65 , a value fairly near to the ratio of the concentration of Si atoms in pure silicon (5×10^{22} atoms/cm³) and in ErSi_{1.7} silicide (3.29×10^{22} atoms/cm³). Due to multiple possible contributions to the Si 2p emission in the actual case, this comparison is only for indicative purpose. However, it supports the hypothesis of the formation of a surface silicide layer deduced above from the variation of the Si 2p binding energy in this θ_{Er} region. Beyond 2.5 ML, the intensity curve regains an exponential form, but with an exponential factor slightly smaller than the one for the first part of the curve. This would indicate the formation of Er layer with small concentration of silicon, at least in the ~ 3 –5 ML range. At higher coverages, due to the slow variation of the intensity of the Si 2p signal with θ_{Er} , the information given by such a curve is not precise.

The formation of the surface silicide phase is better revealed by the Si KLL spectra. These Auger transitions generally present a higher energy shift than the Si 2p core level [7], the extra-atomic relaxation energy difference being important between semiconductor state and metallic state. For erbium silicide ErSi_{1.7}, the energy shift is equal to 1.3 eV, in comparison with about -0.3 eV of the Si 2p line. We have found that the Zr L α X-ray line ($h\nu = 2042.4$ eV) is much more efficient to excite the Si KLL than the Mg K α source with its bremsstrahlung. In same experimental conditions (same source power, same pass energy of the analyzer, etc.) the first source gives a signal about 5 times more intense than the second. Fig. 4 presents the evolution of the

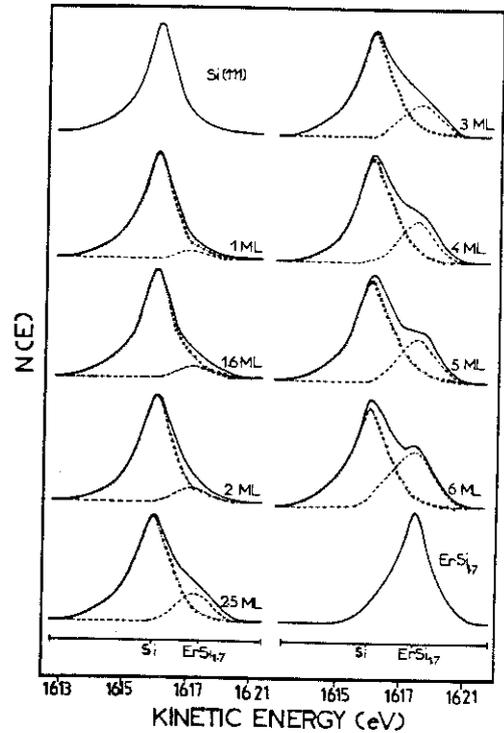


Fig. 4. Si KLL Auger spectra measured on clean Si(111), at increasing Er thickness (in monolayers, ML) and on ErSi_{1.7} thin films. Grazing detection angle (70° from the surface normal). The spectra are decomposed into substrate contributions (dotted curves) and Si-reacted phases (dashed curves). Note the larger FWHM of the reacted component in comparison with the silicide. The kinetic energy of photoelectrons is given with respect to the Fermi level.

Zr L α -excited Si KLL spectra upon Er coverage taken at grazing detection (70° from the surface normal) in order to enhance the surface emission. The spectrum given by an ErSi_{1.7} film is also given for comparison. Afterwards, we have subtracted the substrate contribution, by using a peak synthesis program (VSW). This contribution, drawn in dotted lines, is represented by a peak occupying the same energy position and having the same shape as the signal given by the Si(111) substrate. The differences, drawn by a dashed line, correspond to the Si atoms in the reacted phases. No noticeable change is observed below the monolayer deposition here. The first appearance of a reacted phase is seen for 1 ML by a broadening of the Si KLL signal at the right-hand foot (towards higher kinetic energy). The

corresponding reacted Si atoms give a broad structure centered at about 1.2 eV from the substrate peak. Upon further Er deposition, the reacted phase component of the Si KLL signal stems up rapidly and its centroid tends to the energy position of the ErSi_{1.7} peak, at 1.3 eV off the substrate signal, indicating the formation of a silicide-like phase. A minute inspection of the reacted Si component shows that its FWHM is broader than both the Si substrate and the silicide ones. This is indicative of the presence of Si atoms in chemical states other than the surface silicide. This remark is to be related to the hypothesis we made above on the existence of Si atoms diluted in the Er film above the silicide-like phase.

4. Conclusion

Taking into account the whole XPS and XAES results, we can propose the following mechanism for the formation at room temperature of the Er/Si(111) interface. A chemisorbed Er layer is first formed until $\theta_{\text{Er}} \approx 0.8$ ML. Intermixing reaction between Er and Si takes place at this critical coverage and continues to $\theta_{\text{Er}} \approx 2.5$ ML. The reacted phase presents silicide-like (most probably ErSi_{1.7}) chemical state. Small amount of Si atoms are diluted in the Er deposit immediately above the surface silicide layer. The upper part of the deposit is of pure Er.

Our present results are in agreement with the other rare-earth/silicon interfaces studied so far (Ce/Si [13], Sm/Si [14], Gd/Si [15], Tb/Si [16], and other systems given in refs. [14,15]). All of these systems are reactive and have the same sequence of the interface formation: chemisorbed layer until a critical coverage ≤ 1 ML, intermixing reaction giving an interfacial silicide and an upper layer of nearly pure rare earths. We have

also shown that the Zr X-ray source with its two lines 2042.4 eV and 151.4 eV is very convenient for the silicon interface studies.

Acknowledgements

This work is supported by the CNET (Centre National d'Etudes des Télécommunications) and the DRET (Direction des Recherches, Etudes et Techniques).

References

- [1] Y. Duboz, P.A. Badoz, F. Arnaud d'Avitaya and E. Rosencher. *Phys. Rev. B* 40 (1989) 10607.
- [2] F. Arnaud d'Avitaya, P.A. Badoz, Y. Campidelli, J.A. Chroboczek, J.Y. Duboz, A. Perio and J. Pierre. *Thin Solid Films* 184 (1990) 283.
- [3] R.D. Thompson and K.N. Tu. *Thin Solid Films* 93 (1985) 1.
- [4] J. Pierre, E. Siaud and D. Franchon. *J. Less-Common. Met.* 139 (1988) 321.
- [5] L.J. Brillson. *Surf. Sci. Rep.* 2 (1982) 123.
- [6] J.A. Knapp and S.T. Picraux. *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986) 277.
- [7] J.Y. Veuillen, T.A. Nguyen Tan, D.B.B. Lollman, N. Guerfi and R. Cinti. *Surf. Sci.* 251/252 (1991) 432.
- [8] S. Tamma, C.J. Powell and D.R. Penn. *J. Vac. Sci. Technol. A* 8 (1990) 2213.
- [9] C. Powell. *J. Vac. Sci. Technol. A* 3 (1985) 1338.
- [10] A. Ishizaki and Y. Shiraki. *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 666.
- [11] VSW technical brochure, Twin anode X-ray source for ESCA.
- [12] P. Wetzel, L. Haderbache, C. Pirri, J.C. Peruchetti, D. Belmont and G. Gewinner. *Phys. Rev. B* 43 (1991) 6620.
- [13] M. Grioni, J. Joyce, M. del Giudice, D.G. O'Neill and J.H. Weaver. *Phys. Rev. B* 30 (1984) 7370.
- [14] J. Onsgaard, M. Christiansen, F. Orskov and P.J. Godowski. *Surf. Sci.* 247 (1991) 208.
- [15] W.A. Henle, F.P. Netzer, R. Cimino and W. Braun. *Surf. Sci.* 221 (1989) 131.
- [16] S. Kennou, J.Y. Veuillen and T.A. Nguyen Tan. *Appl. Surf. Sci.* 56-58 (1992) 520.

LES INTERFACES
Et Si_{1.7}/Si(111)

2. LES INTERFACES $ErSi_{1.7}$ /Si(111)

Dans l'étude de la formation du siliciure d'erbium (*voir chapitre IV*), nous avons observé qu'il suffisait de recuire les dépôts d'erbium aux températures supérieures à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour obtenir du siliciure. Cette observation nous sert pour élaborer des films ultra-minces de siliciure d'erbium nécessaires pour l'étude de leur interface avec le silicium. Nous avons effectué de très faibles dépôts d'erbium que nous soumettons ensuite aux recuits d'environ 2 - 5 minutes à $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. La gamme d'épaisseurs de dépôt d'erbium varie entre ~ 0.2 à 5 MC ($1\text{ MC} \equiv 1\text{ plan d'Er dans }ErSi_2$).

Nous présenterons tout d'abord les résultats obtenus sur les niveaux de cœur (XPS) et les raies Auger (AES), ensuite ceux de DEL et enfin les résultats de photoémission UV.

2.1 LES NIVEAUX DE CŒUR

2.1.a Si 2p

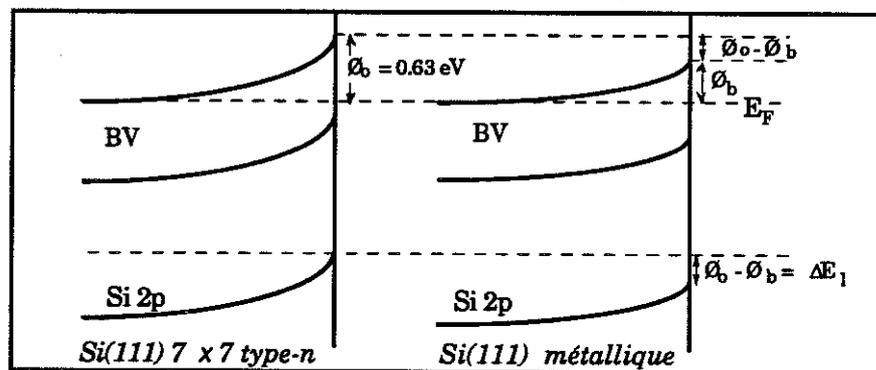
Quelques spectres de Si 2p obtenus avec la raie $Al\text{ K}\alpha$ monochromatisée sont représentés sur la figure VII.5 (l'origine des énergies est à E_F). Dès les premiers stades de dépôt d'Er ($\Theta = 0.2, 0.3$ et 0.4 MC ; $\Theta =$ le recouvrement du siliciure), on observe un décalage du maximum du spectre vers les fortes énergies de liaison, d'environ 0.3 eV . Pour $\Theta \geq 1\text{ MC}$, deux composantes deviennent clairement visibles : l'une, située vers 99.45 eV en moyenne, est la composante substrat et l'autre vers 98.8 eV est attribuée au silicium présent dans la phase réagie. Son intensité augmente avec Θ croissant (par rapport à la composante substrat) et son énergie de liaison est très proche ($\pm 0.1\text{ eV}$ près) de celle du Si 2p dans $ErSi_{1.7}$ (*voir § VI.1.2*).

La variation de l'énergie de liaison de la composante substrat est représentée sur la figure VII.6.a. Nous estimons l'incertitude de la mesure à $\pm 0.15\text{ eV}$. Il est clair que :

- La composante substrat se décale vers les fortes énergies de liaison dès les premiers stades de dépôt. Ceci indique une modification de la courbure de bande du silicium dès la sous-monocouche.
- L'énergie de liaison de la composante substrat change peu pour $\Theta \geq 1$ MC ($BE = 99.45$ eV). (Nous avons vérifié que la soustraction de la composante de dépôt ne modifiait pas le résultat). La courbure de bande dans le silicium change donc peu au-delà de 1 MC.

L'évolution de la courbure de bande au cours du dépôt d'erbium résulte de la formation de la barrière de Schottky (HBS) à l'interface silicium-siliciure. On peut estimer la variation d'énergie de liaison du Si 2p qui en résulte en sachant que pour la surface Si(111) 7×7 , le niveau de Fermi se trouve à environ $0.63 \pm 0,05$ eV du maximum de la BV [68] et qu'à l'interface $\text{ErSi}_{1.7} / \text{Si}(111)$, il est situé à $1.12 - 0.29 = 0.88$ eV du maximum de la BV (d'après les mesures électriques). On s'attend donc à un décalage d'environ 0.2 eV vers les fortes énergies de liaison de la composante substrat de la raie Si 2p lors de la formation de la barrière de Schottky. Nous trouvons expérimentalement un décalage de $+0.25$ eV vers les fortes énergies de liaison de cette raie entre la surface de Si(111) 7×7 et les couches ultra-minces pour $\Theta \geq 1$ MC. Vue la précision de nos mesures, l'accord est relativement satisfaisant, et nous pouvons conclure que la hauteur de barrière à l'interface est pratiquement établie pour 1 MC de siliciure sur silicium.

* Calcul de la Hauteur de Barrière de Schottky (HBS) :



$$\phi_0 - \phi_b = \Delta E_1(\text{Si } 2p) = \sim 0.25 \text{ eV} \Rightarrow \boxed{\text{HBS}(\text{ErSi}_{1.7} / \text{Si-n}) = \phi_b = \sim 0.38 \text{ eV}}$$

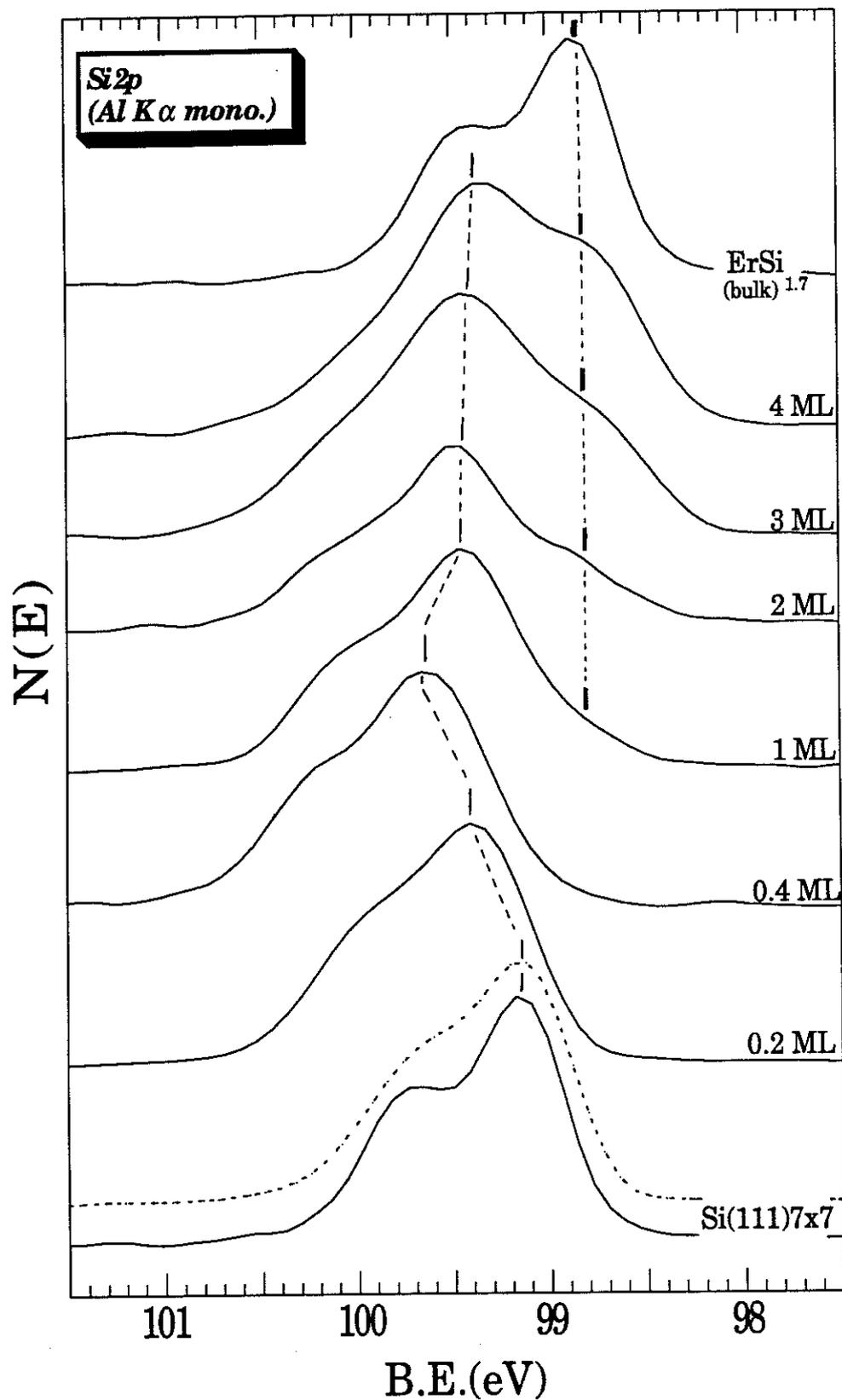


Figure VII.5 : Déplacement chimique du niveau de cœur Si 2p en fonction de la couverture Θ du siliciure $\text{ErSi}_{1.7}$.

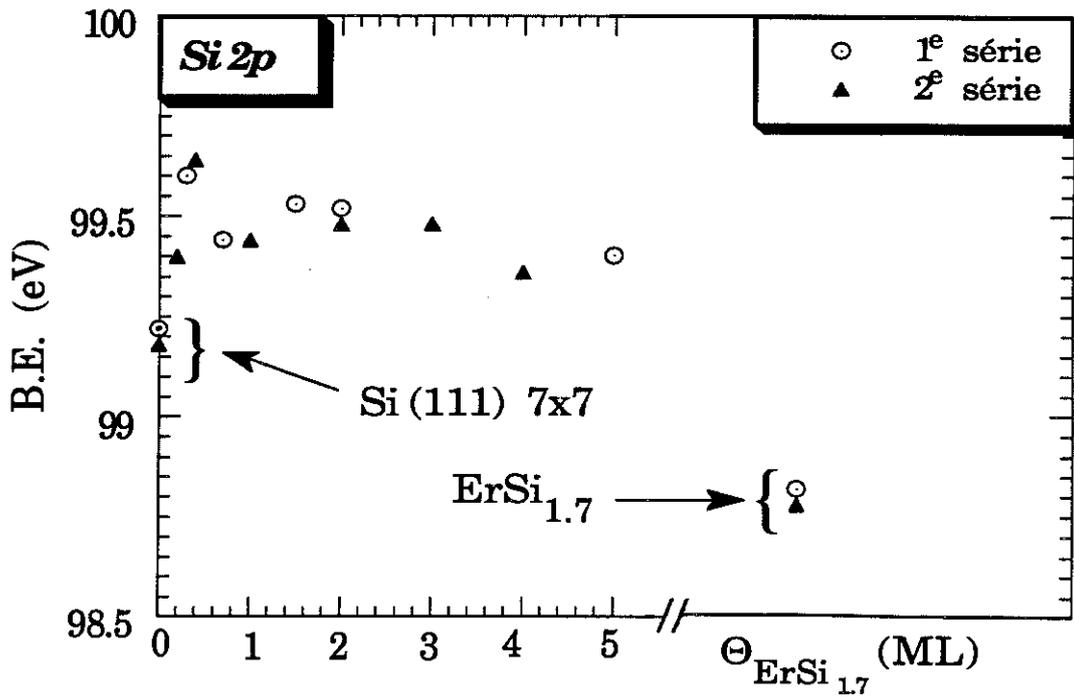


Figure VII.6.a : Variation de l'énergie de liaison de Si 2p de la composante substrat en fonction de la couverture du siliciure.

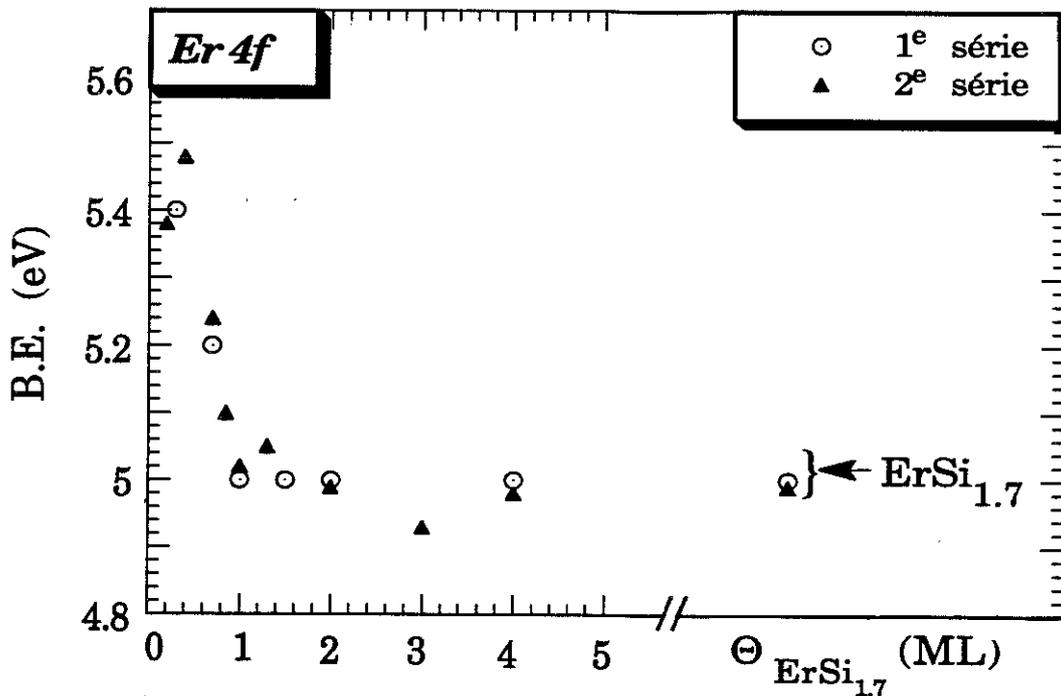


Figure VII.6.b : Le déplacement chimique de la raie Er 4f en fonction de $\Theta_{\text{ErSi}_{1.7}}$ (cf. fig. VII.9).

2.1.b Si $KL_{23}L_{23}$

Les spectres Si KLL (excités par la raie Zr L_{α} en détection perpendiculaire) obtenus pour des épaisseurs déposées croissantes sont représentées sur la figure VII.7. Pour plus de clarté, ces spectres ont été alignés en énergie. On remarque de nouveau deux composantes dans la raie Si KLL : une composante substrat à environ 1616 eV d'énergie cinétique (KE) et une composante caractéristique de la phase réagie à 1617.3 eV KE (bien visible pour $\Theta \geq 0.7 MC$), valeur très proche de celle obtenue pour le siliciure massif (1617.4 eV). (L'énergie cinétique est mesurée par rapport à E_F). L'énergie de liaison de la raie Si 2p et l'énergie cinétique de la raie Si KLL dans la couche de dépôt sont donc très voisines de celles du siliciure massif, ce qui montre que le transfert de charge, l'énergie de relaxation au site du Si, etc..., dans les couches ultraminces ($\Theta \geq 1 MC$) sont les mêmes que celles du siliciure.

Bien que la mesure soit peu précise dans ce cas, nous avons observé sur la composante substrat de la raie Si KLL un décalage d'environ 0.2 - 0.3 eV vers les faibles énergies cinétiques par rapport à la surface du Si(111) 7 x 7, que nous attribuons comme précédemment à un changement de courbure de bande lors de la formation de l'interface.

2.1.c Si $L_{23}VV$

Après dépôt et recuit d'épaisseurs croissantes d'erbium sur Si(111) 7 x 7, on observe un décalage progressif du front montant de la raie Si LVV (ainsi qu'un changement de forme de cette raie). Pour $\Theta \geq 2 MC$, le spectre est quasi-identique à celui d'une couche épaisse de siliciure, ce qui montre que la densité d'états partielle du silicium dans la couche réagie est très semblable à celle du silicium au voisinage de la surface du siliciure. Pour des épaisseurs plus faibles, la contribution du substrat demeure importante et nous ne pouvons pas en tirer de conclusion. Nous avons cependant remarqué que l'épaule visible à 93 - 93.5 eV sur les spectres des couches épaisses devient clairement visible pour $\Theta \geq 0.7 MC$, ce qui indique la présence d'états à caractère Si 3s-3p au voisinage du niveau de Fermi dans les couches réagies (voir figure VII.8). Le fait que pour $\Theta \geq 2 MC$, la raie Si LVV devienne pratiquement identique à celle d'une couche épaisse de siliciure montre d'autre part que le dépôt couvre une fraction importante du substrat de Si, au moins pour $\Theta \geq 2 MC$.

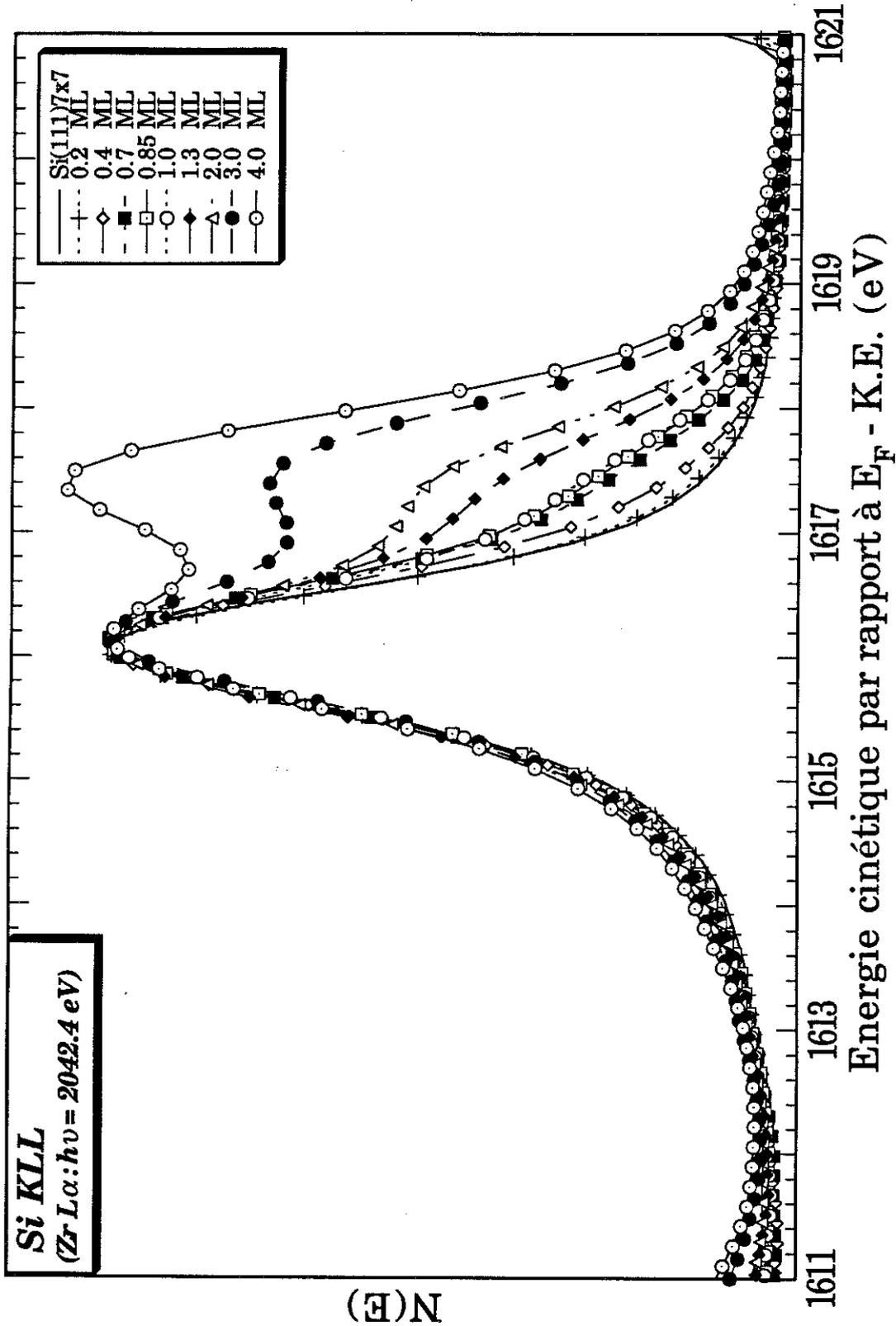
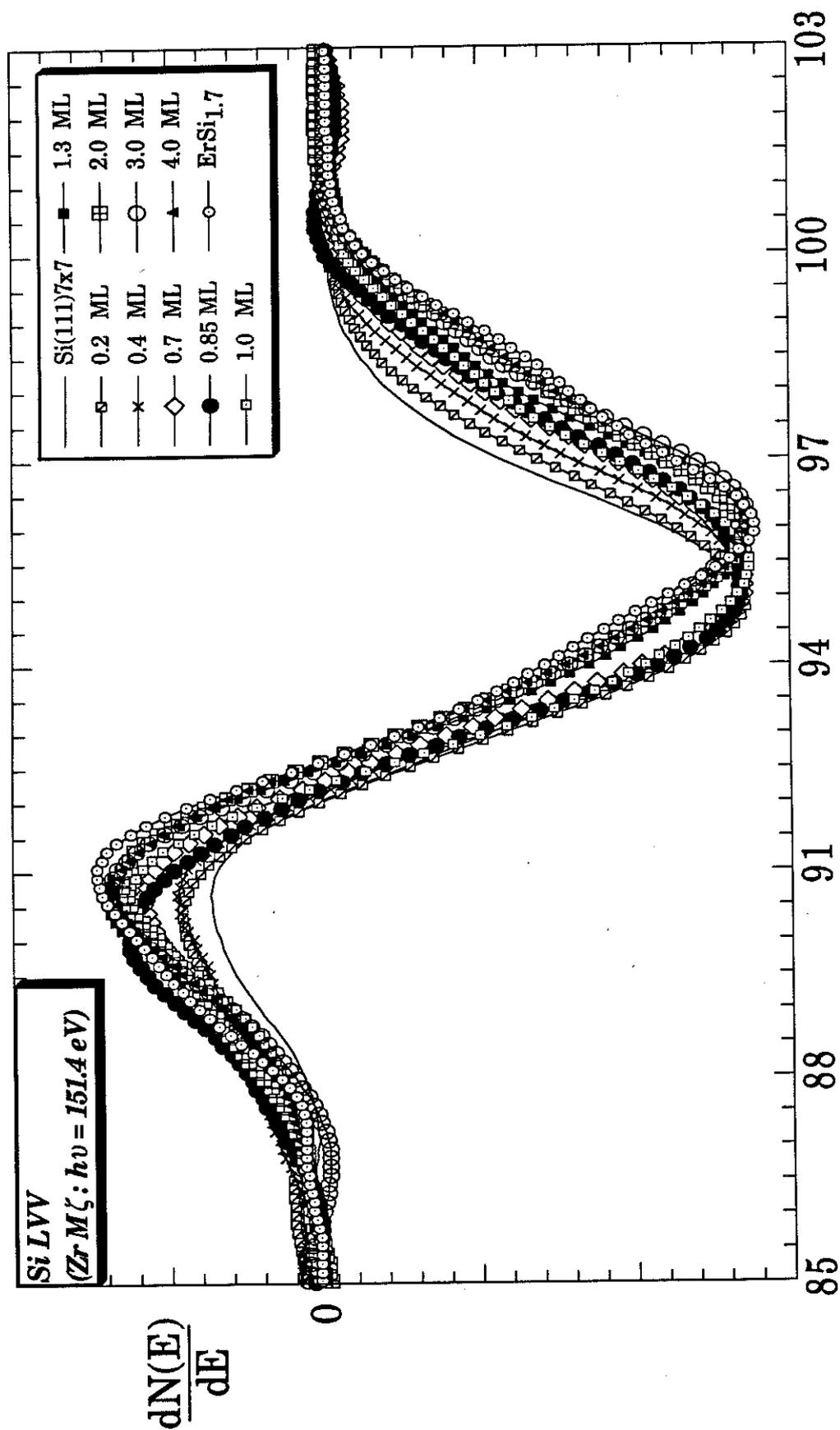


Figure VII.7 : L'accroissement de la composante "siliciure" de l'Auger Si KLL par rapport à celle du "substrat" en fonction de la couverture Θ de $ErSi_{1.7}$.



Energie cinétique par rapport à E_F - K.E. (eV)

Figure VII.4 : Mise en évidence d'un peuplement progressif au niveau de Fermi en fonction de la couverture Θ du siliciure.

2.1.d Er 4f

Nous avons enregistré le niveau de cœur Er 4f avec la raie He II, dans des conditions de très grande sensibilité à la surface. Quelques spectres sont représentés sur la figure VII.9. L'énergie de liaison du pic principal du multiplet Er 4f est représenté sur la figure VII.6.b. On remarque une variation importante de cette quantité avec l'épaisseur du dépôt. Pour $\Theta < 0.7 MC$, le pic est décalé de $0.5 eV$ vers les fortes énergies de liaison par rapport à sa position dans le siliciure, qui est atteinte pour $\Theta \geq 0.85 MC$. Pour $\Theta = 0.7 MC$, la position moyenne du pic est intermédiaire entre celle obtenue pour $\Theta \leq 0.85 MC$ et celle relevée pour $\Theta \geq 0.85 MC$. De plus, la raie semble plus large et moins bien définie que pour les autres épaisseurs. Nous avons vérifié sur les spectres étendus en He I que cet effet n'était pas dû à une contamination par l'oxygène. Il est probable que pour $\Theta = 0.7 MC$, nous observons la superposition de spectres caractéristiques de dépôts d'épaisseurs plus importantes ($\Theta \geq 0.85 MC$).

2.1.e Récapitulatif sur la spectroscopie des niveaux de cœur

L'étude des niveaux de cœur et des raies Auger du Si nous a permis de montrer que :

- Au-delà de 1 ou $2 MC$, la structure électronique du film est très proche de celle de couches épaisses de siliciure d'erbium ;
- Les propriétés du film semblent différentes de part et d'autre de $\Theta = 0.7 MC$. Ceci est clairement visible sur les spectres Er 4f (§ VII.2.1.d) et se devine dans les spectres Si $L_{23}VV$ (§ VII.2.1.e) ;
- La couche réagie (type siliciure) recouvre probablement une fraction importante du substrat pour $\Theta \geq 2 MC$, au-moins d'après la spectroscopie Auger (Si $L_{23}VV$) ;
- La barrière de Schottky à l'interface semble pratiquement établie (à la précision de nos mesures près) au-delà de $\Theta = 1 MC$ de dépôt.

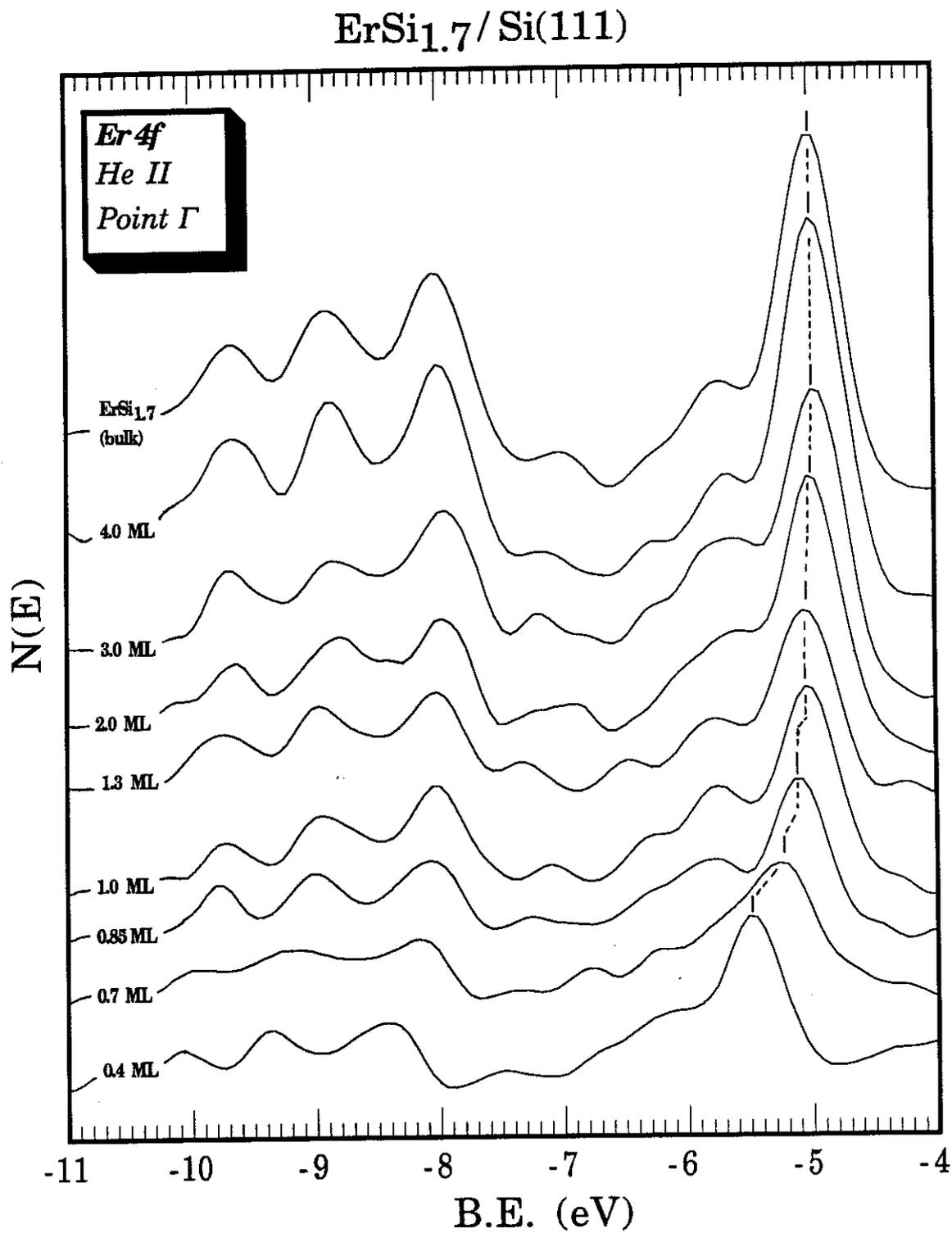


Figure VII.9 : L'évolution de la bande 4f de l'Er en fonction de $\Theta_{\text{ErSi}_{1.7}}$

2.2 LA DIFFRACTION D'ELECTRONS LENTS

Les couches recuites que nous avons étudiées présentent toutes un diagramme en DEL. Trois types de structures ont été observées :

- (i) - Pour $\Theta = 0.2, 0.3$ et 0.4 MC, on observe un diagramme type (1×1) superposé à la (7×7) du silicium qui reste très clairement visible (Cf. *photo VII.10.a*). Les taches de la (1×1) présentent une symétrie d'ordre 3 bien marquée à certaines énergies et non pas une symétrie d'ordre 6 comme celles du siliciure. Il n'y a pas de trace de la surstructure $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^\circ (R3)$.
- (ii) - Pour $\Theta = 0.7$ MC et 0.85 MC, on observe un diagramme de type $R3$. Les taches de (1×1) ont toujours une symétrie d'ordre 3 (*photo VII.10.b*). Des taches caractéristiques de la reconstruction (7×7) du Si(111) demeurent visibles, avec une intensité à peine supérieure à celle du fond continu (ces taches sont néanmoins visibles sans ambiguïté sur les négatifs des photos de DEL).
- (iii) - Pour $\Theta \geq 1$ MC, le diagramme est de type $R3$, avec toujours une symétrie d'ordre 3 pour les taches de la (1×1) . Dans ce domaine, il n'y a plus de trace de la structure (7×7) . [Pour une des couches correspondant à $\Theta = 4$ MC (épaisseur nominale), on a observé un diagramme présentant une symétrie d'ordre 6 pour la (1×1)].

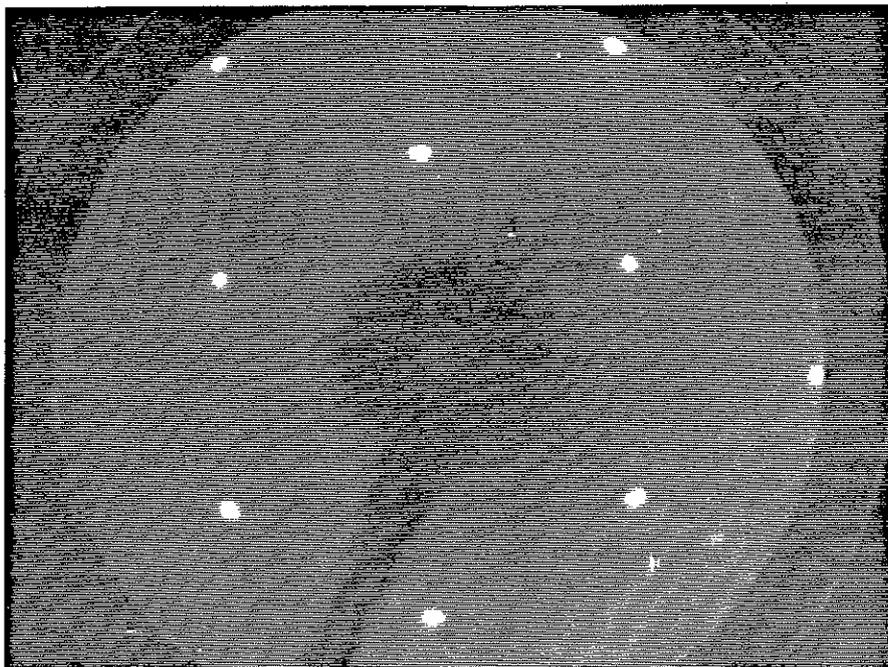


Photo DEL VII.10.a : ($E_p = 65 \text{ eV}$) : Structures (1×1) et (7×7) superposées pour 0.3 ML d' $\text{ErSi}_{1.7} / \text{Si}(111)$.

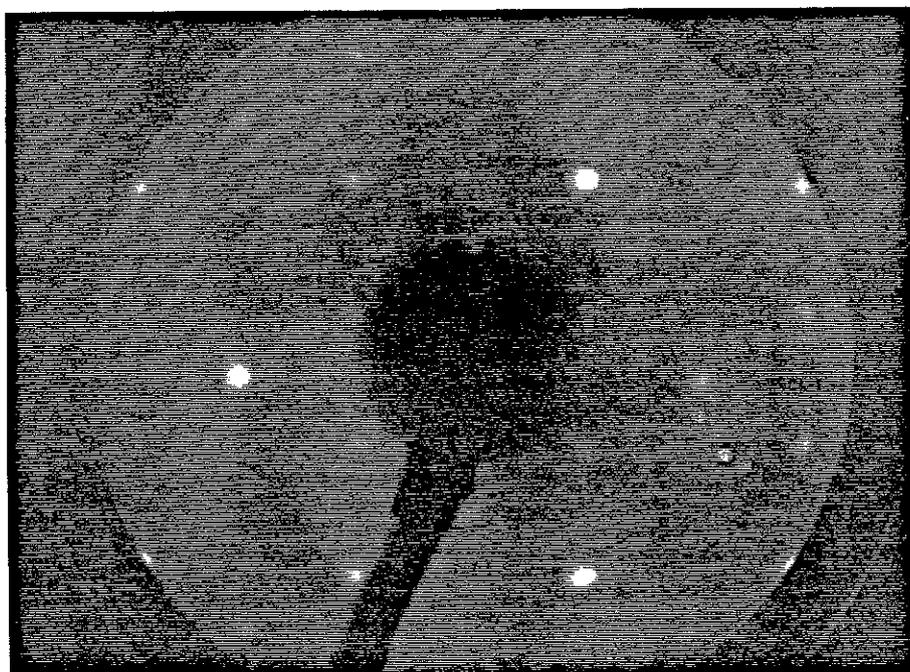


Photo DEL VII.10.b : ($E_p = 48 \text{ eV}$) : Apparition de la structure R3 avec symétrie d'ordre 3 pour 0.7 ML d' $\text{ErSi}_{1.7} / \text{Si}(111)$.

Les conclusions que l'on peut tirer de cette étude DEL sont les suivantes :

- On passe d'une structure (1×1) à faible recouvrement à une structure $R3$ au-delà de $0.7 MC$. La reconstruction $R3$ commence avant que le substrat ne soit totalement recouvert par le siliciure (une structure (7×7) faible subsiste).
- La structure cristalline de la surface du film pour $0.7 < \Theta \leq 4 MC$ doit être différente de celle de la surface du siliciure, car il existe une symétrie d'ordre 3 pour les taches de la (1×1) que nous n'avons jamais observée sur les couches plus épaisses.
- Au-delà de $1 MC$, la couche réagie recouvre une grande partie de la surface du substrat, et éventuellement tout le substrat (plus de (7×7) visible en DEL). Ceci corrobore les résultats obtenus par spectroscopie Auger.

D'autre part, le changement de structure vers $0.7 MC$ semble s'accompagner d'un changement de la structure électronique du dépôt, qui se traduit entre autre par un décalage de $- 0.4 eV$ de l'énergie de liaison du niveau Er 4f.

2.3 LA PHOTOEMISSION UV

Nous avons étudié la structure électronique des films ultra-minces en photoémission UV résolue en angle dans les deux directions $\Gamma M \Gamma$ et $\Gamma K M$ de la ZBS pour différentes épaisseurs variant de 0.2 à $4 MC$. Il existe deux régimes, correspondant aux observations en DEL :

- (i) - Pour $\Theta \leq 0.7 MC$, les spectres sont dominés par des structures remarquablement fines et intenses, présentant une forte dispersion dans le plan de la surface (Figs. VII.11). La bande correspondante présente une dispersion expérimentale de type (1×1) , sans "anomalies" aux points M' et K'.

- (ii) - Pour $\Theta \geq 0.85 MC$, le nombre de structures observées devient beaucoup plus important (*Figure VII.12*). Les spectres ressemblent globalement à ceux obtenus sur la surface du siliciure. Les relations de dispersion expérimentales ont la symétrie $R3$ (ici, M' et K' deviennent des points critiques).

Nous présenterons séparément les résultats obtenus dans ces deux régimes, suivis d'une discussion plus générale. Remarquons dès maintenant que l'existence de ces deux régimes est en bon accord avec les résultats de DEL et de spectroscopie de niveaux de cœur. En particulier, on observe bien pour $0.7 MC$ la coexistence d'une structure $R3$ (DEL) et (1×1) (UPS), correspondant à la raie Er 4f anormalement large (discutée auparavant).

Les spectres obtenus aux différents points "critiques" Γ , M' , K , M , K' et M sont représentés sur les figures VII.13 à VII.18, en He I et éventuellement en He II. Les relations de dispersion pour quelques épaisseurs sont représentées sur les figures VII.19 à VII.24.

2.3.a *Domaine de faibles couvertures* ($\Theta \leq 0.7 MC$)

Dans ce régime, les spectres sont dominés par des structures fines et intenses, représentées sur les figures VII.11. Ces états induits par le métal présentent une forte dispersion dans le plan de la surface. Ils ont la même énergie de liaison en He I et en He II au voisinage des points critiques, ce qui montre qu'ils n'ont pas de dispersion en k_{\perp} (ce à quoi on pouvait s'attendre à priori pour des états d'adsorption - voir § VI.3.1.a). Du fait de ce caractère bidimensionnel, nous avons pu tracer la relation de dispersion complète $E_i(k_{\parallel})$ de ces états dans la zone de Brillouin de surface (ZBS) pour les différentes épaisseurs Θ représentées par les figures VII.19 et VII.20. On voit que ces relations de dispersion sont totalement indépendantes de Θ (pour $\Theta \leq 0.7 MC$), et qu'elles ont clairement la symétrie de la ZBS (1×1) . En particulier, les points K' et M' ne sont pas des points critiques pour ces bandes, car il n'existe ni extrema

ni symétrie par rapport à ces points. Cette symétrie (1×1) est tout à fait cohérente avec nos observations en DEL.

De nos mesures de photoémission, on peut tirer des informations sur le mode de croissance des couches dans ce régime. Les relations de dispersion étant indépendantes de Θ , la structure cristalline du dépôt ne doit pas changer en fonction de la quantité d'erbium déposée jusqu'à $0.7 MC$. Nous interprétons ceci comme étant dû à la formation d'îlots bidimensionnels (2D) de la phase réagie à la surface du Si(111). Le dépôt d'épaisseurs croissantes d'erbium entraînerait alors seulement une augmentation de la taille des îlots (parallèles à la surface) ou de leur nombre, en laissant leur structure inchangée. Le caractère bidimensionnel des îlots (du point de vue de leur structure électronique) est attesté par l'absence de dispersion en fonction de l'énergie de photon. D'autre part, on remarque sur la figure VII.13.b que les trois états caractéristiques de la surface Si(111) 7×7 (notés S_i : $S_1 = 0.2 eV$, $S_2 = 0.8 eV$ et $S_3 = 1.9 eV$) disparaissent au-delà de $0.2 MC$ (ils sont encore visibles pour $0.2 MC$), ce qui indique une bonne couverture de la surface du substrat compatible avec des îlots 2D. (Rappelons qu'en DEL la (7×7) , bien visible pour $0.2 MC$, est très atténuée pour $0.7 MC$).

Enfin, on remarque que les structures principales aux points K et M selon ΓKM ont la même forme générale que celles relevées sur la surface du siliciure. Il n'en est pas de même au point Γ , ni au point M selon $\Gamma M \Gamma$ (ou la structure dominante à $1.6 eV$ pour $\Theta \leq 0.2 MC$ est peu visible sur le siliciure). Ceci suggère que l'arrangement atomique dans ces îlots 2D présente une certaine analogie avec celui de la surface du siliciure, mais que cette analogie n'est pas totale. D'autre part, les structures qui existent à 1.4 et $2.3 eV$ au point K, au niveau de Fermi (ainsi qu'à $2.7 eV$) et au point M à la surface de couches "épaisses" de siliciure ne semblent pas être liées à l'existence (ou non) de la structure $R3$, ni à la formation de couches épaisses, puisqu'on les observe pour $\Theta \leq 0.7 MC$ en structure (1×1).

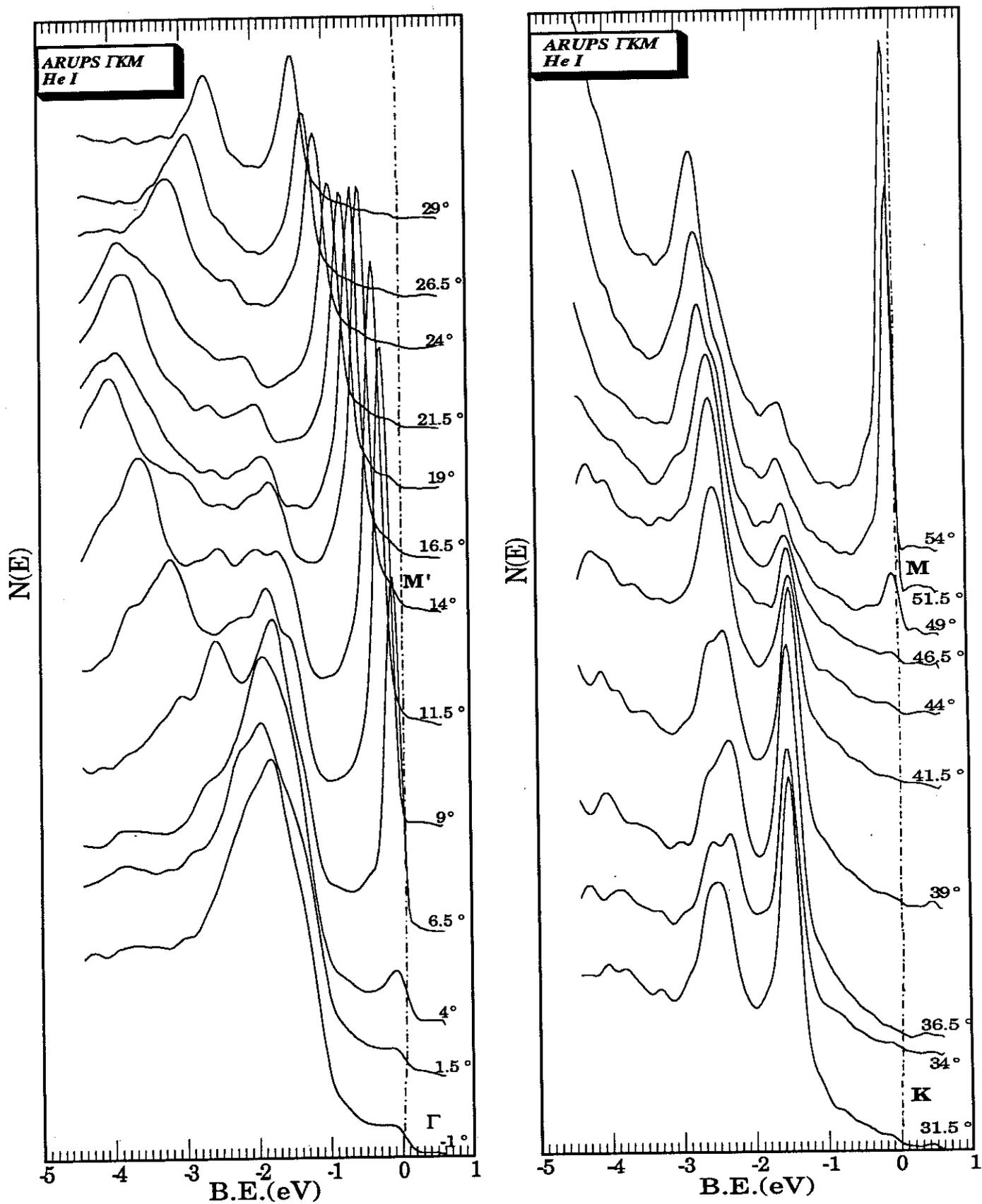


Figure VII.11.a : UPS angulaire sur 0.3 MC ErSi_{1.7} selon Γ KM.

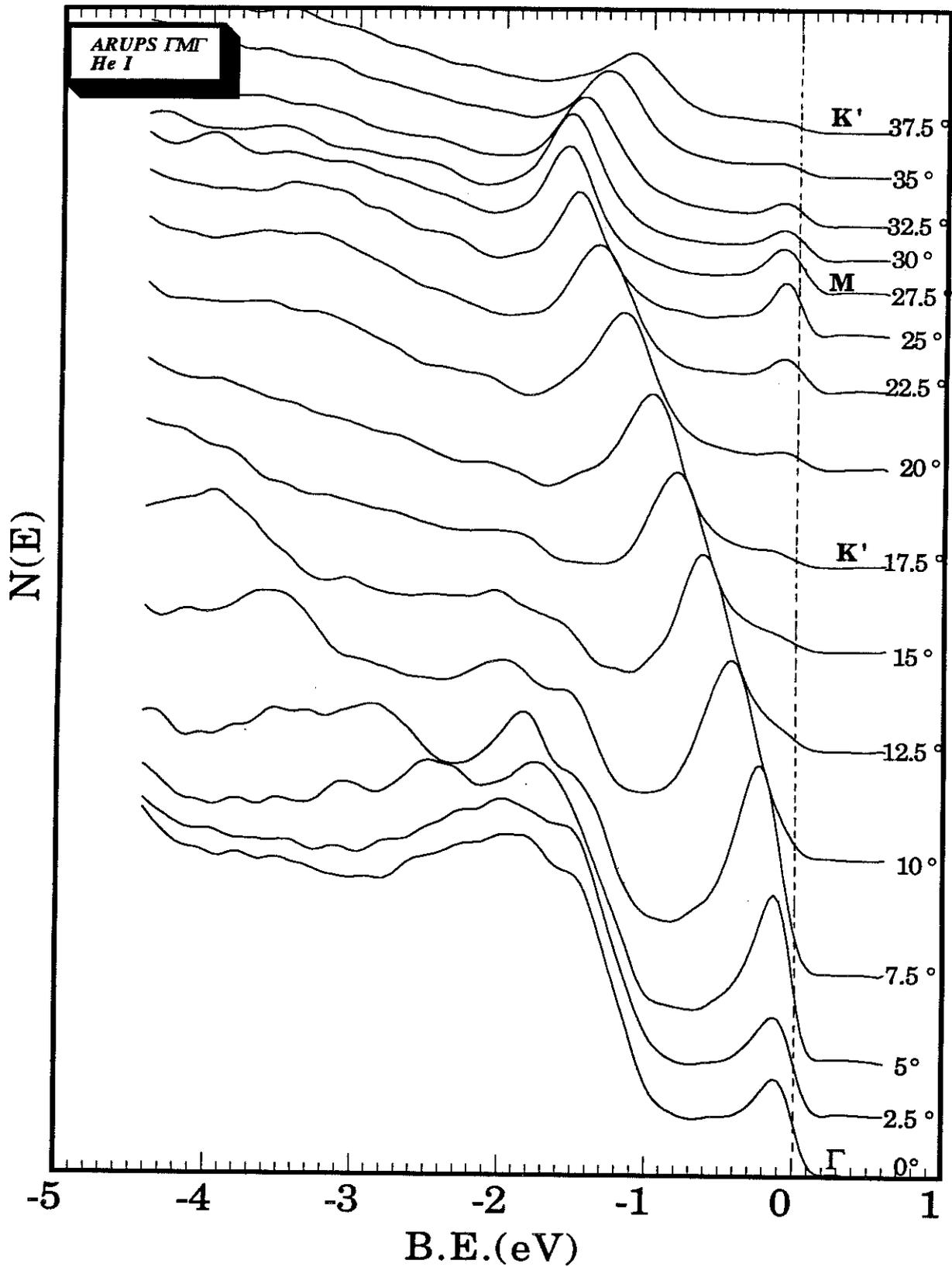


Figure VII.11.b : 0.4 ML $\text{ErSi}_{1.7}$ - ARUPS $\Gamma M \Gamma$ (He I)

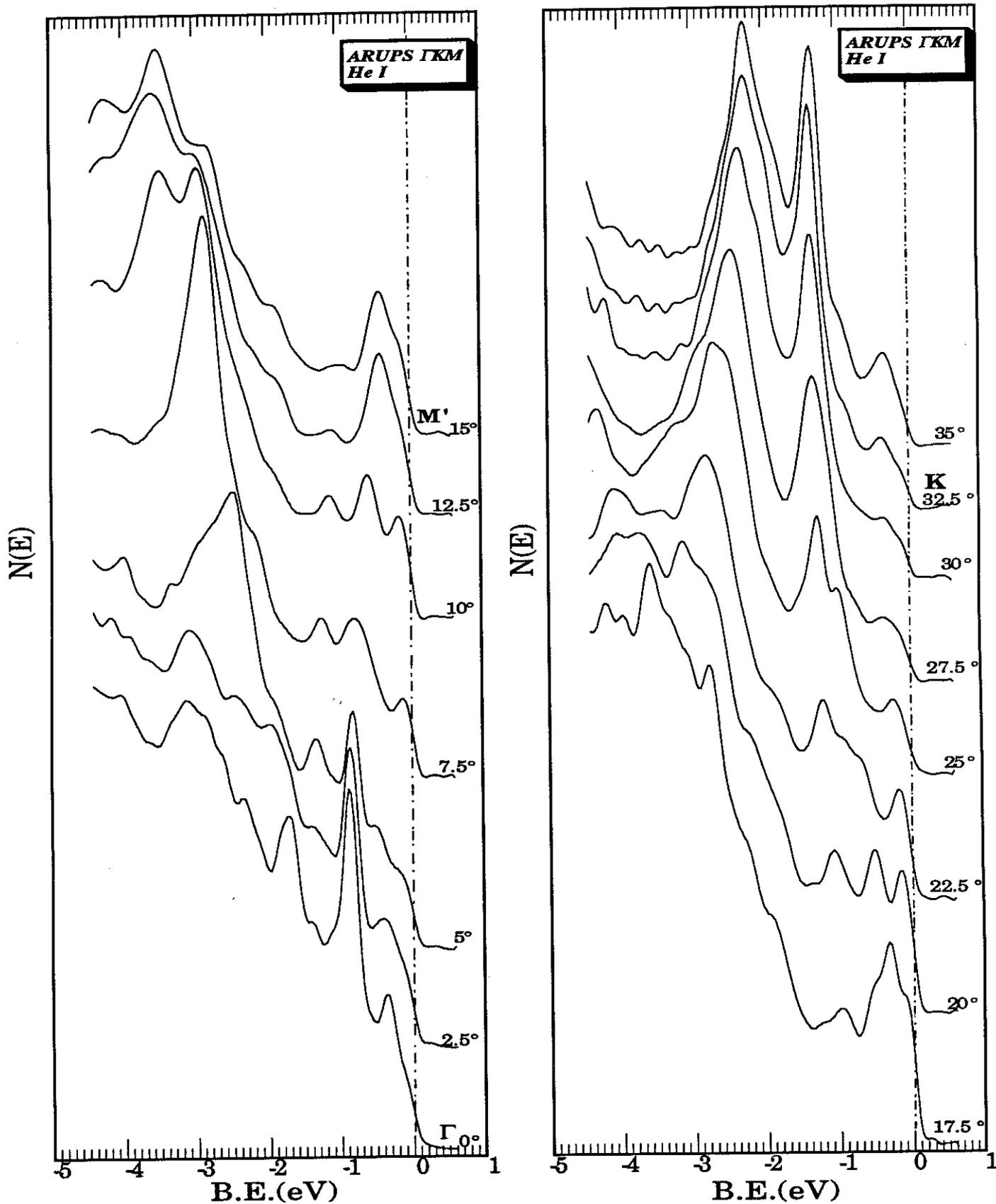


Figure VII.12.a : UPS angulaire sur 1.0 MC $\text{ErSi}_{1.7}$ selon ΓKM .

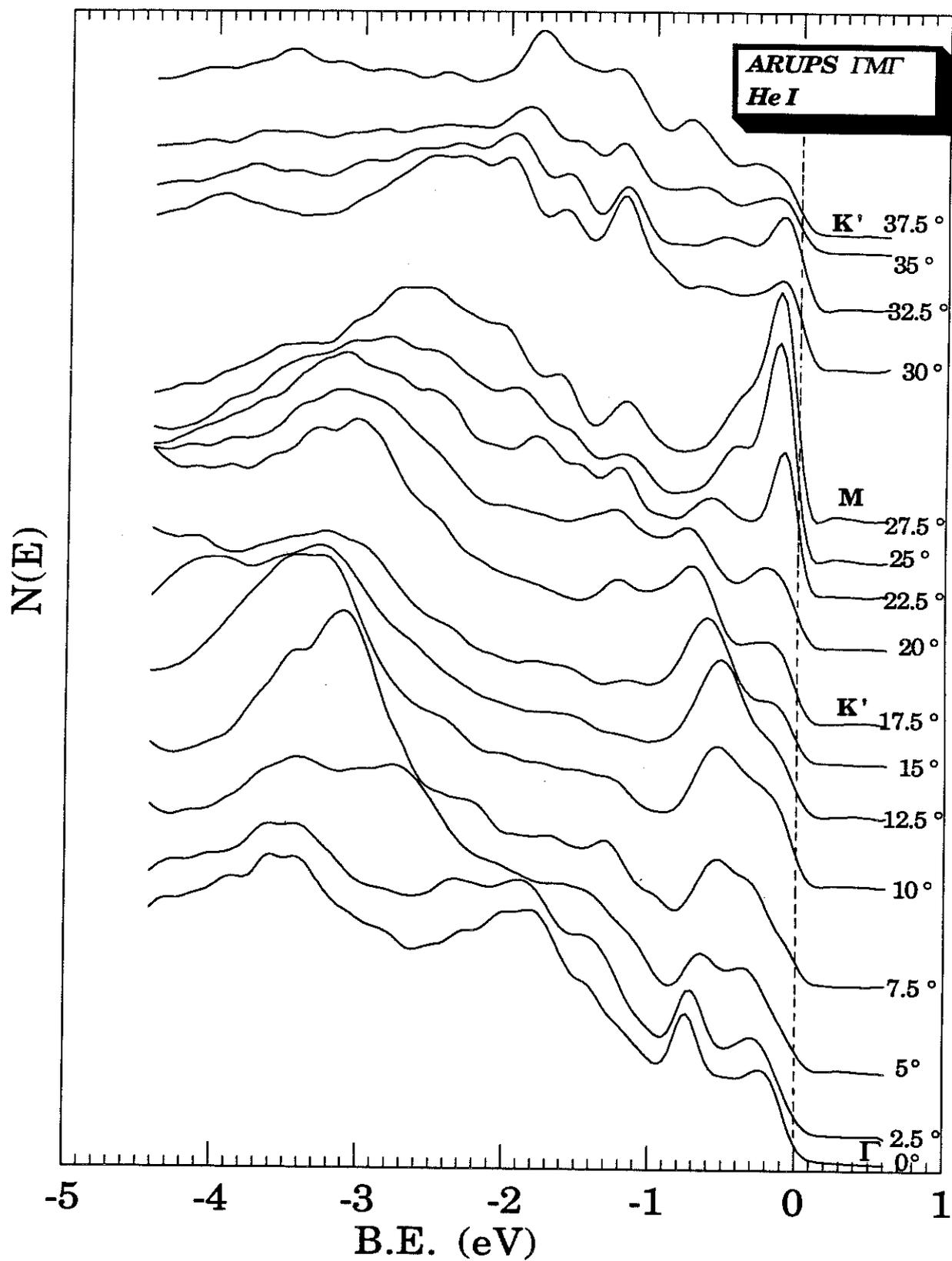


Figure VII.12.b : 1.0 ML $\text{ErSi}_{1.7}$: ARUPS Γ M Γ (He I)

2.3.b Domaine de fortes couvertures ($\Theta \geq 0,85 MC$)

Dans ce régime, le diagramme de DEL est clairement de type *R3* et les niveaux de cœur, ainsi que les spectres Auger, de la phase réagie suggèrent la formation d'une phase de type siliciure. De fait, sauf au point Γ , les spectres UPS (figures VII.14 à VII.18) deviennent très semblables à ceux des couches épaisses de siliciure aussi bien en He I qu'en He II. Les points les plus affectés par l'apparition de la surstructure *R3* sont K' et M' qui deviennent des points critiques en ZBS, ainsi que M (selon $\Gamma M \Gamma$) où l'on remarque une forte atténuation de la structure à 1.6 eV. Il est facile de vérifier sur les figures VII.14 à VII.18 qu'aux points M et M' selon $\Gamma M \Gamma$, et M selon $\Gamma M \Gamma$, on retrouve des structures aux mêmes énergies de liaison, et qu'il apparaît des extrema dans la dispersion (ou des apparitions / disparitions de structures) au voisinage de M' et K' (cf. fig. VII. 12). Tous ceci traduit l'influence de la reconstruction *R3* sur les spectres et le fait que M' et K' deviennent des points critiques (voir § VI.3.1.b).

Nous avons vu lors de l'étude UPS de couches épaisses que la position en énergie des structures dominantes des spectres (structures "stationnaires") était indépendante de l'énergie de photon. Nous retrouvons ce résultat sur les figures VII.13 à VII.18 pour $\Theta \geq 1 MC$ (comparer les spectres relevés en He I et en He II). Ceci nous permet de tracer les relations de dispersion $E_i(k_{//})$ pour ces structures stationnaires, qui sont représentées figures VII.19 à VII.24.

Le point le plus surprenant, à priori, est que les spectres UPS des couches ultra-minces ($\Theta \sim 1 MC$) ressemblent déjà beaucoup à ceux des couches épaisses (sauf au point Γ) alors que la structure de bande du siliciure n'est certainement pas établie pour ces épaisseurs (correspondant à une maille dans la direction \vec{c}). Bien que la structure cristalline du siliciure d'erbium soit anisotrope (les liaisons Si-Si et Er-Er $\perp \vec{c}$ et Er-Si $\parallel \vec{c}$), il est difficile d'admettre qu'il soit strictement lamellaire, car on a environ $d_{Si-Er} \approx \frac{d_{Si-Si} + d_{Er-Er}}{2}$. Nous avons en fait montré précédemment que les structures les plus intenses des spectres UPS des couches épaisses - les structures dites stationnaires - au points

K', M', K et M correspondaient très probablement à des états de surface (§ VI.3.1.a). Il apparaît donc que ces états de surface sont établis dès que 1 MC de "siliciure" est formée sur Si(111). Dans le cas d'Ag(111) en épitaxie sur Si(111), il a été montré (Wachs ^[77]) que l'état de surface de dépôt n'était observé que pour $\Theta \geq 2 MC$, et qu'il n'atteignait la position (et la forme) de l'état de surface de Ag(111) que pour $\Theta = 6 MC$, épaisseur correspondant à l'extension moyenne de sa fonction d'onde perpendiculaire à la surface. Il est donc possible que les fonctions d'ondes des "états de surface" du silicium soient fortement localisées dans le plan de la surface (couplage faible avec plan autre que le plan premier voisin du plan de surface).

Accessoirement, et si l'on ne croit pas aux "états de surface" pour les structures stationnaires :

- On peut éliminer l'origine de type transitions indirectes à partir d'éventuels extrema de bandes fortement dispersées parallèle à \vec{c}^*) par ces transitions, car la structure de bande n'est probablement pas établie pour 1 MC.
- Si l'on tient à une interprétation en termes d'états (de bandes) quasi-bidimensionnelles liés à la structure très anisotrope du matériau (bandes Si sp^2 par exemple) pour ces structures stationnaires, on doit admettre que ces états (bandes) sont fortement localisés dans les plans correspondants du matériau (plans Si ou Er) et sont peu sensibles à l'établissement de la périodicité tridimensionnelle parallèle à \vec{c} (faible couplage avec plans autres que premiers voisins, et éventuellement même couplage faible avec plans premiers voisins).

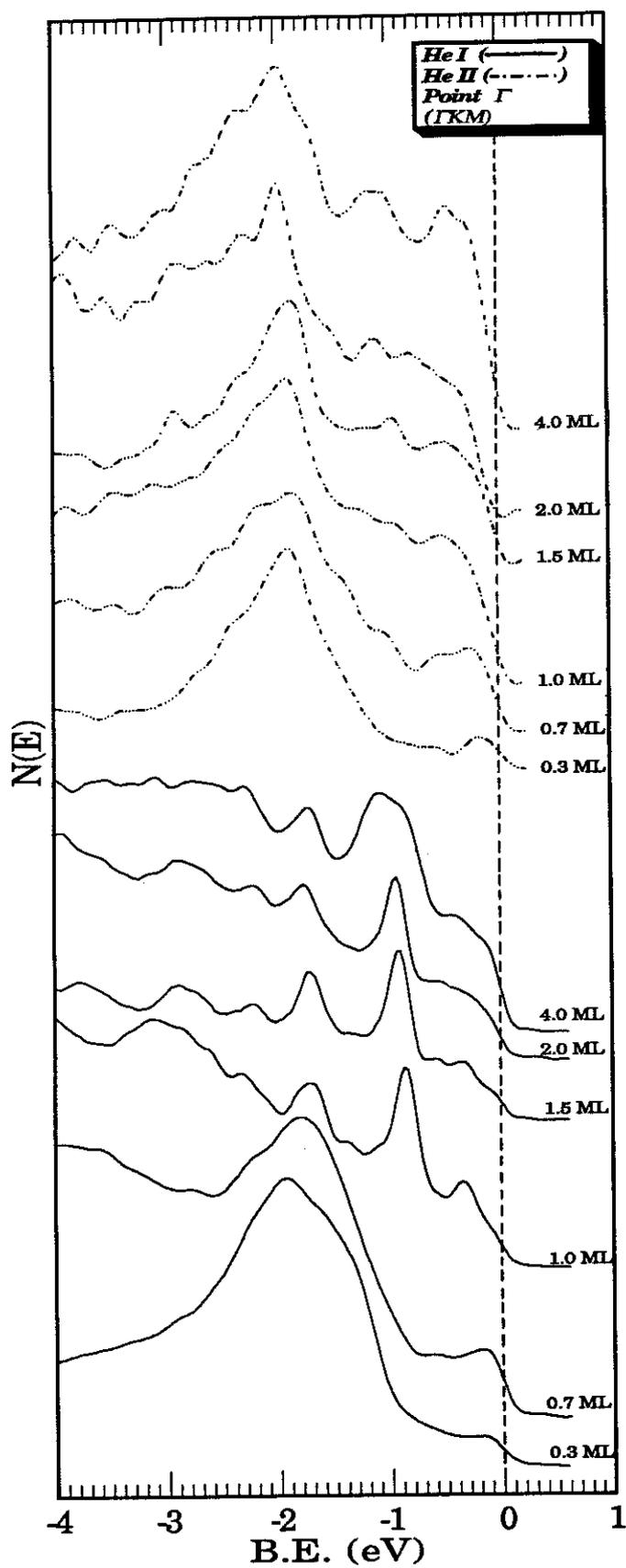


Figure VII.13.a

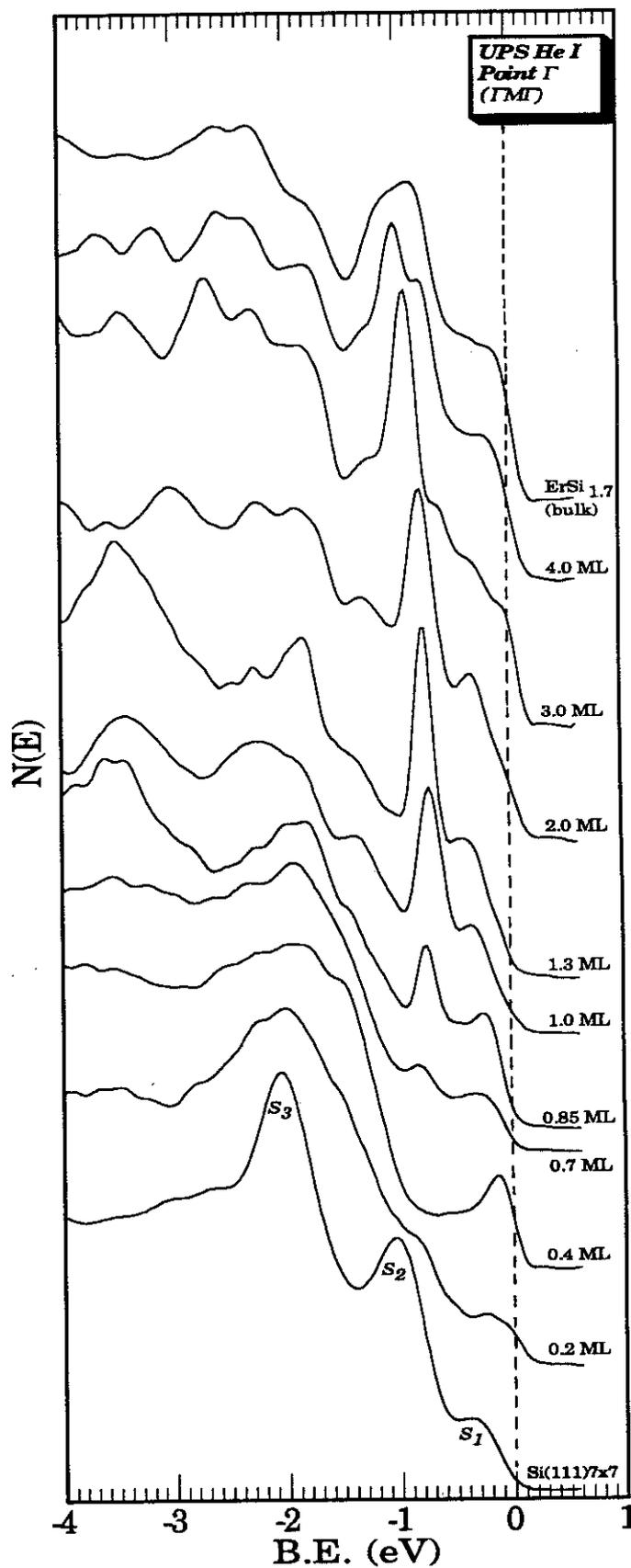


Figure VII.13.b

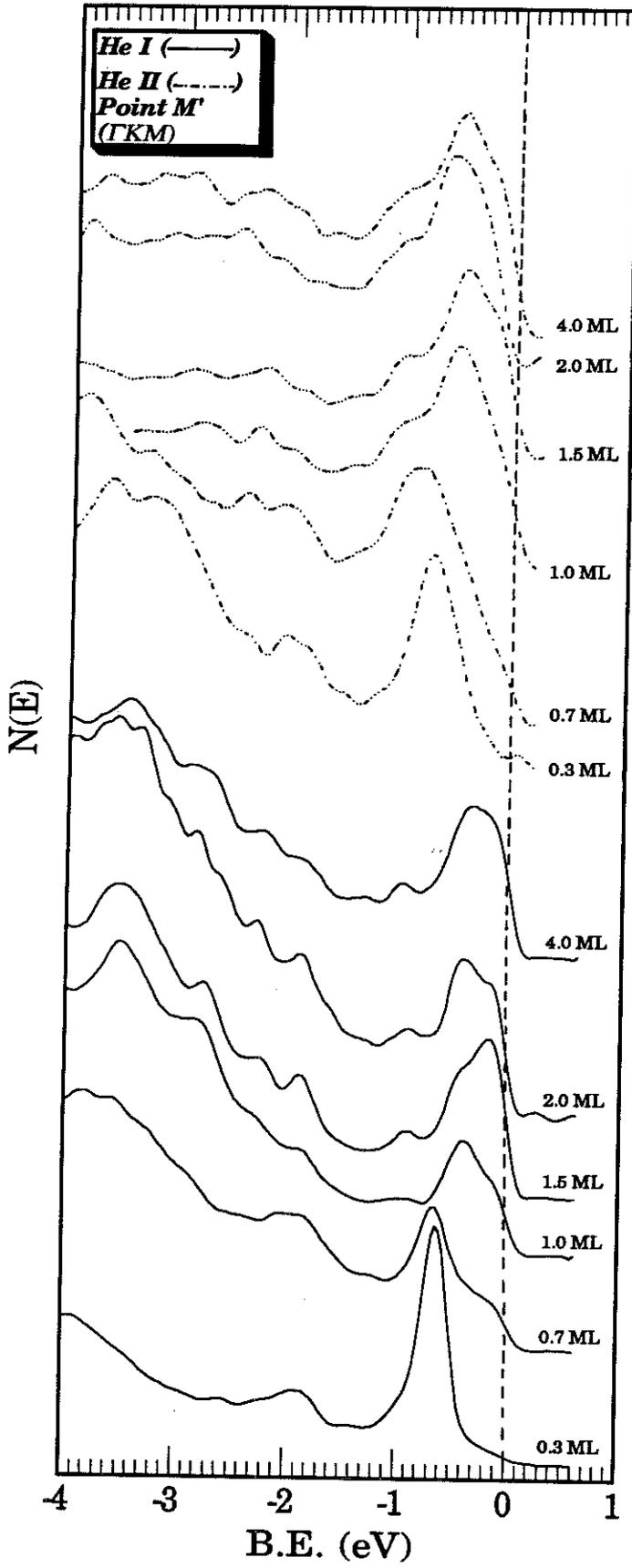


Figure VII.14

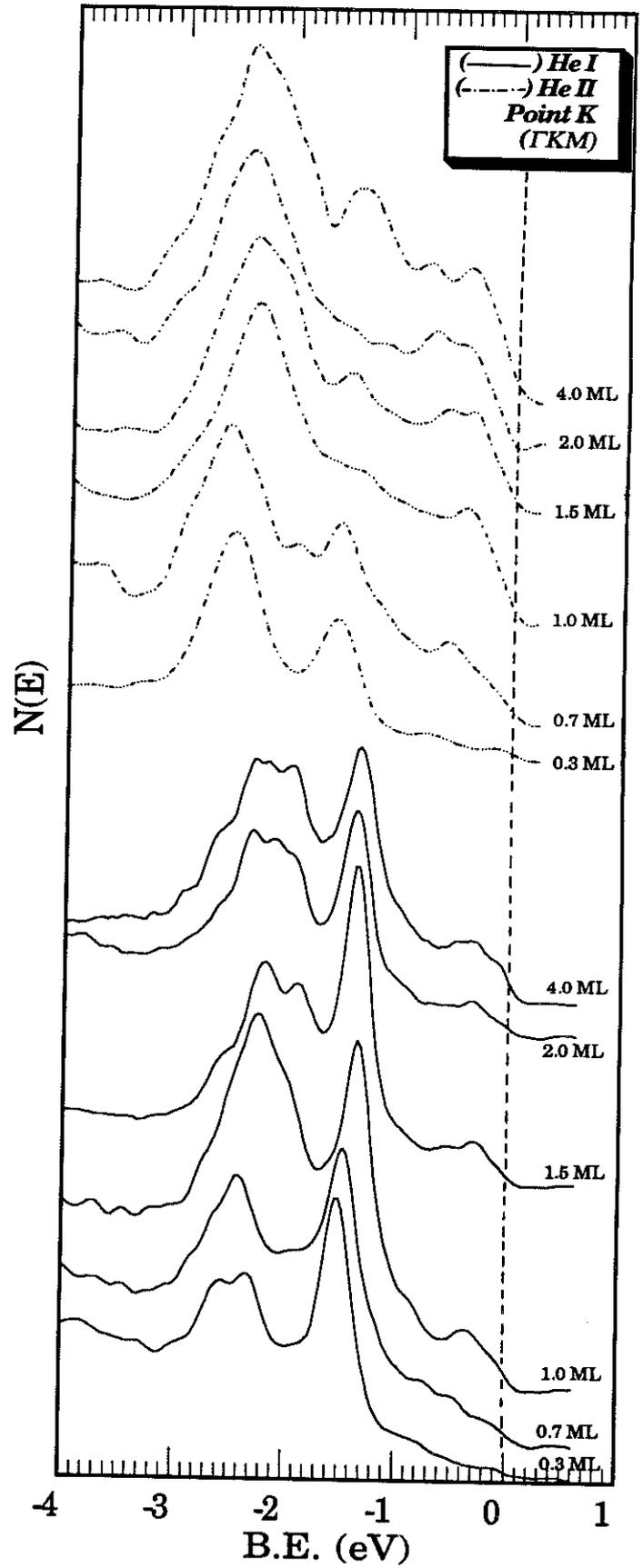


Figure VII.15

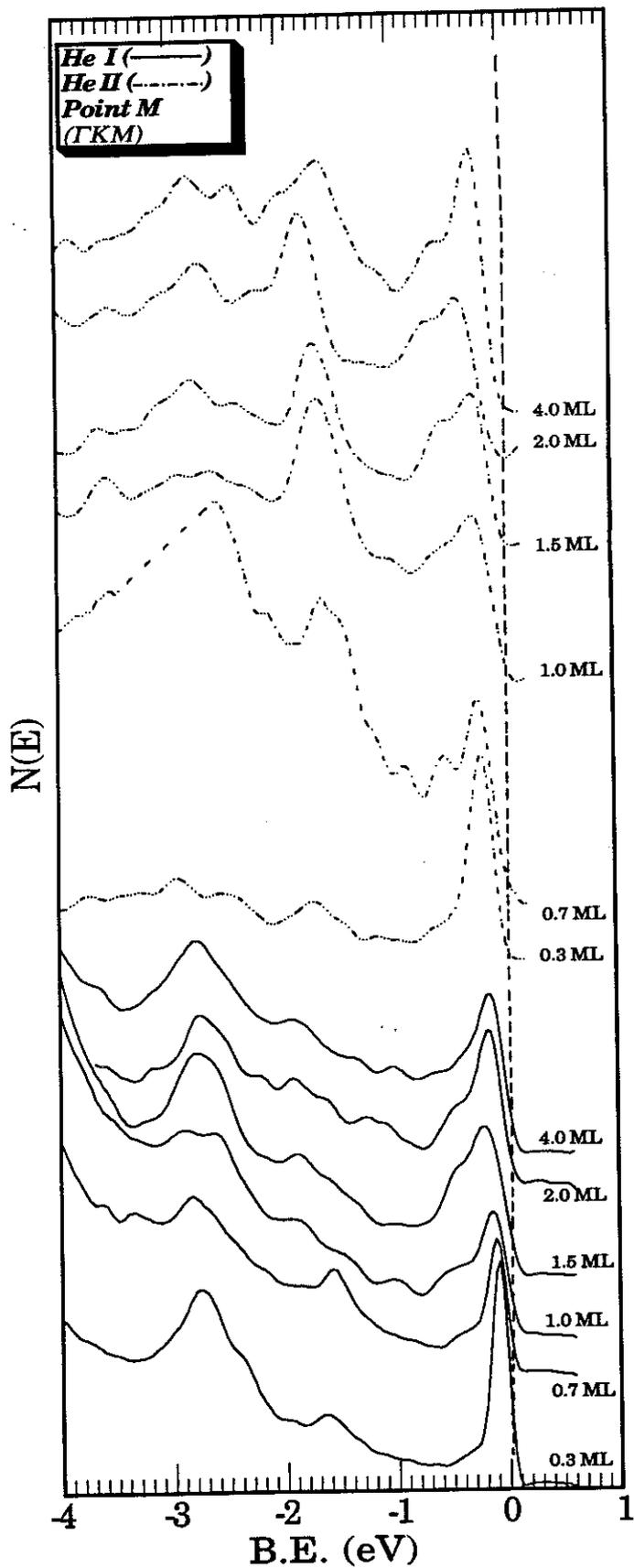


Figure VII.16

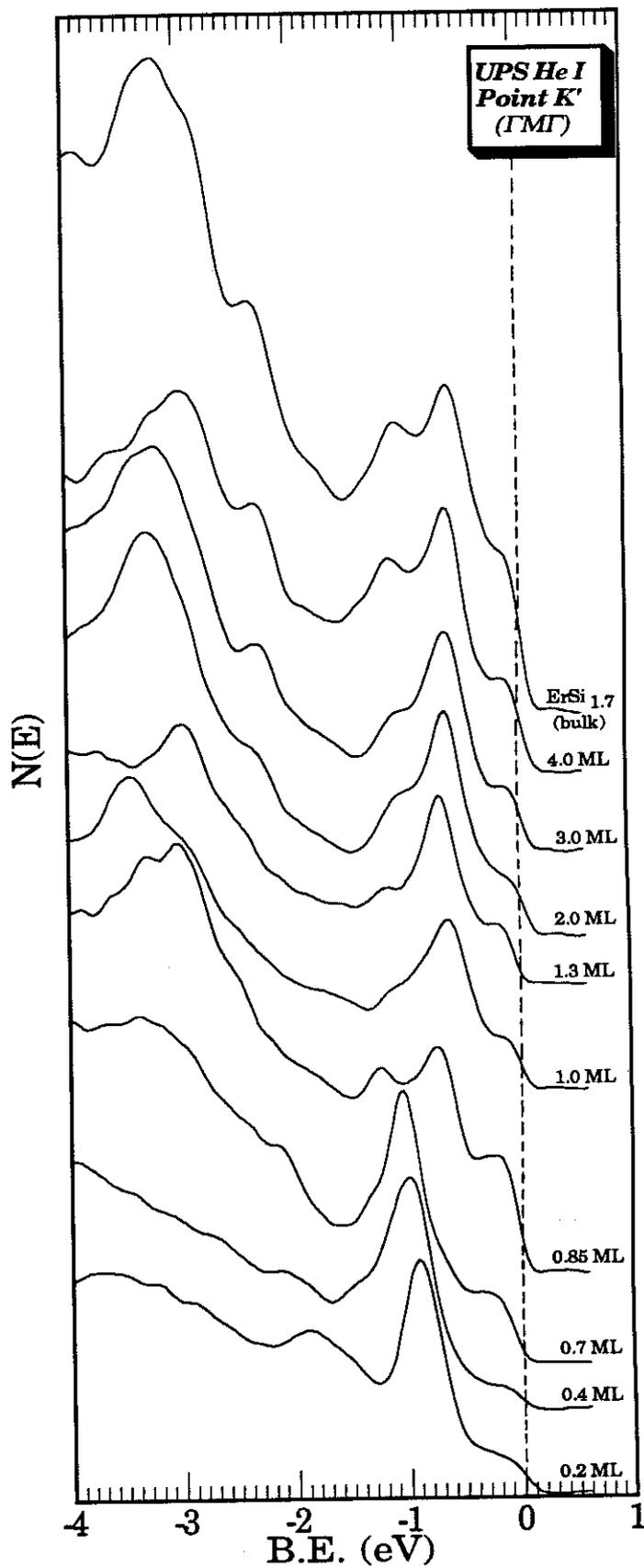


Figure VII.17

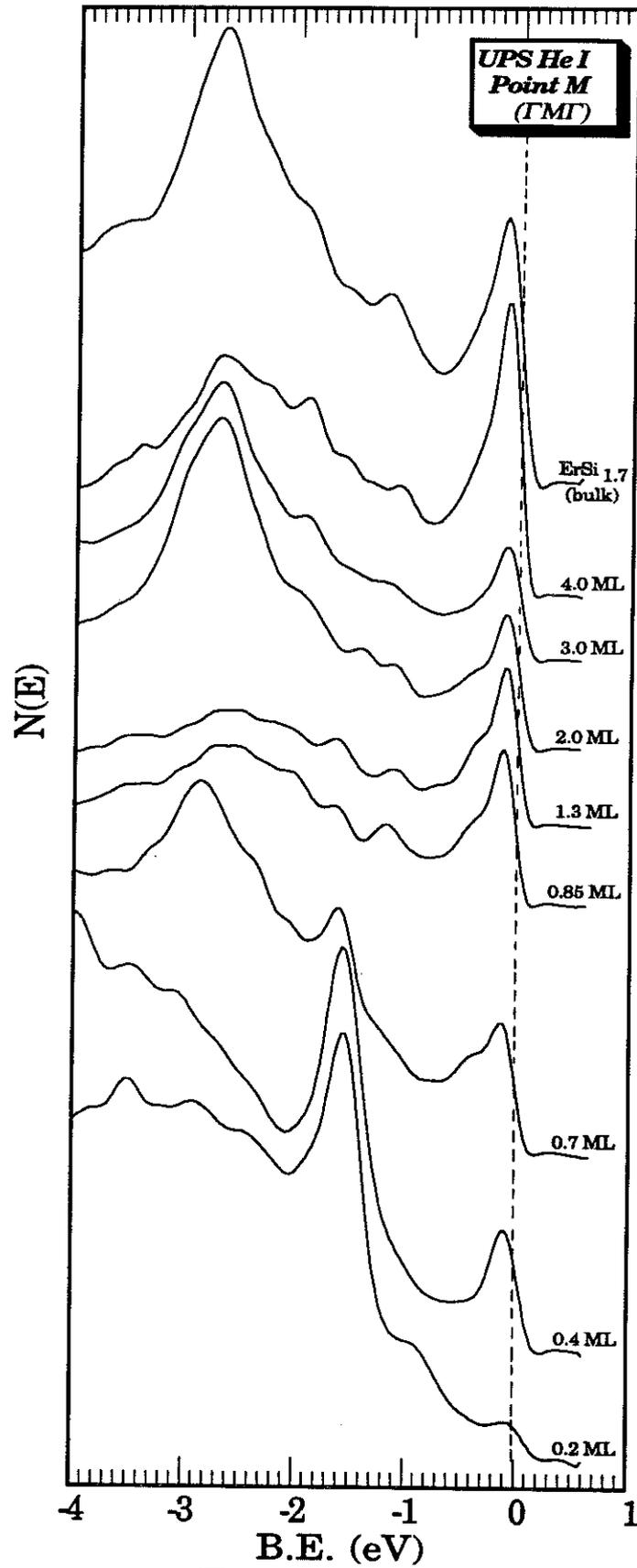


Figure VII.18

2.4 RECAPITULATIF SUR LES ETUDES XPS, AES, UPS ET DEL

L'étude des niveaux de cœur, des diagrammes DEL et des spectres UPS nous a permis de dégager les conclusions suivantes :

- Le dépôt a une structure (1×1) à faible couverture ($\Theta \leq 0.7 MC$) et présente une surstructure $R3$ pour des dépôts plus importants ($\Theta > 0.7 MC$). Les propriétés électroniques du dépôt sont différentes de part et d'autre de cette transition.
- Dans ces deux régimes, le dépôt semble recouvrir une fraction importante du substrat. Pour $\Theta \leq 0.7 MC$, on aurait une croissance sous forme d'îlots 2D.
- Au delà d'environ $1 MC$, la structure électronique du dépôt ressemble déjà beaucoup à celle du siliciure, y compris en ce qui concerne les états de surface.
- La hauteur de la barrière de Schottky pour $\Theta \geq 1 MC$ est proche de celle qui existe à l'interface enterrée siliciure / silicium.

2.5 DISCUSSION

Dans ce paragraphe, nous examinerons les points qui ont motivé l'étude de l'interface recuite, à savoir :

- la recherche d'états d'interface,
- l'existence d'états spécifiques aux films ultra-minces.

L'origine de la transition $(1 \times 1) \rightarrow R3$, et l'interprétation des phénomènes qui lui sont associés ne seront pas discutées ici.

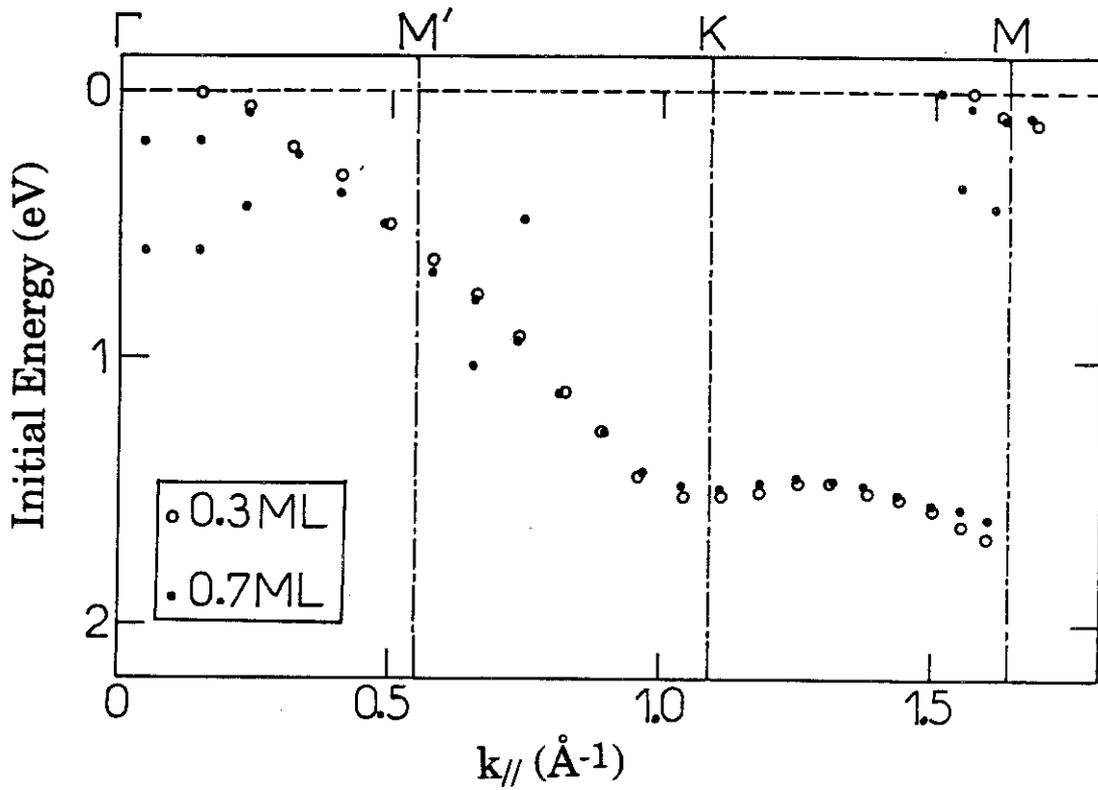


Figure VII.19 : Relation de dispersion de 0.3 et 0.7 MC d' $\text{ErSi}_{1.7}$ selon ΓKM .

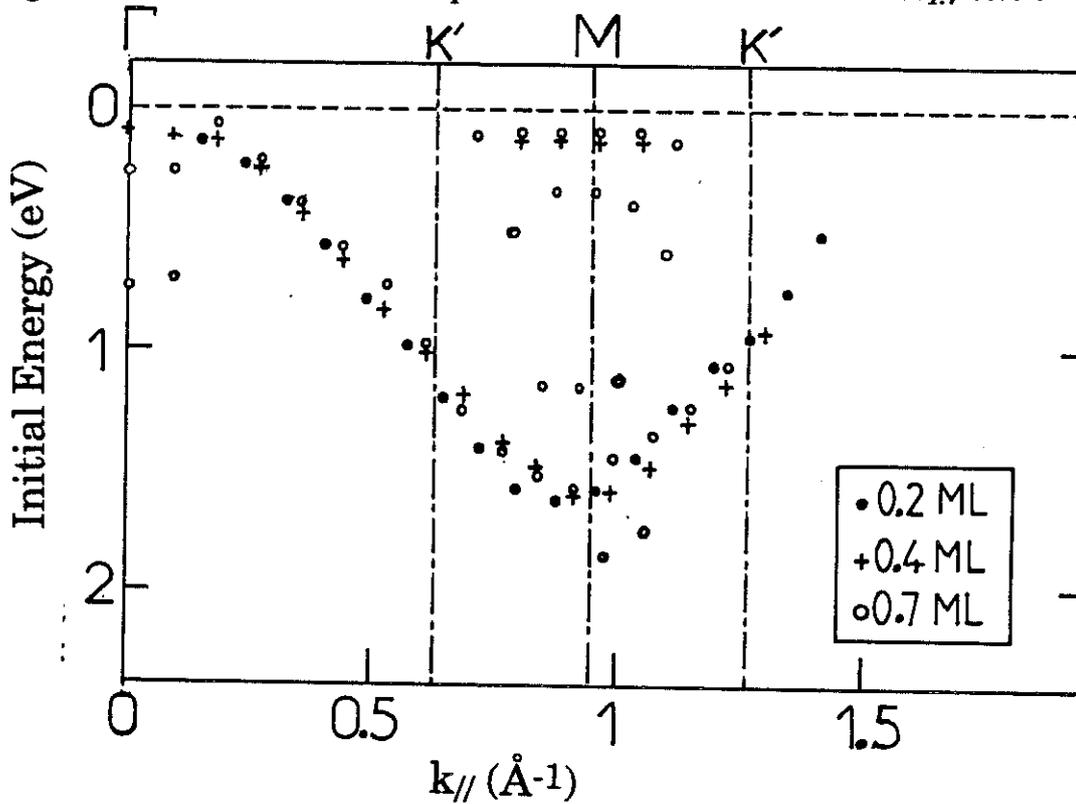


Figure VII.20 : Relation de dispersion de 0.2, 0.4 et 0.7 MC d' $\text{ErSi}_{1.7}$ selon ΓMK .

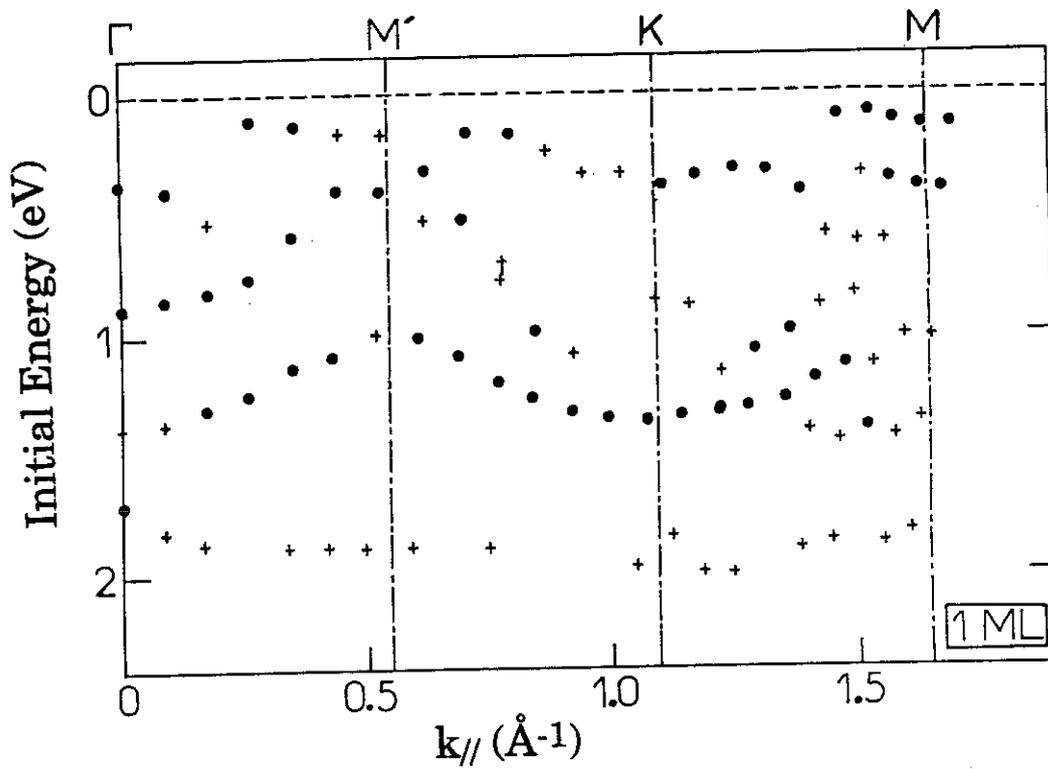


Figure VII.21 : Relation de dispersion de 1.0 MC d'ErSi_{1.7} selon $\Gamma K M$.

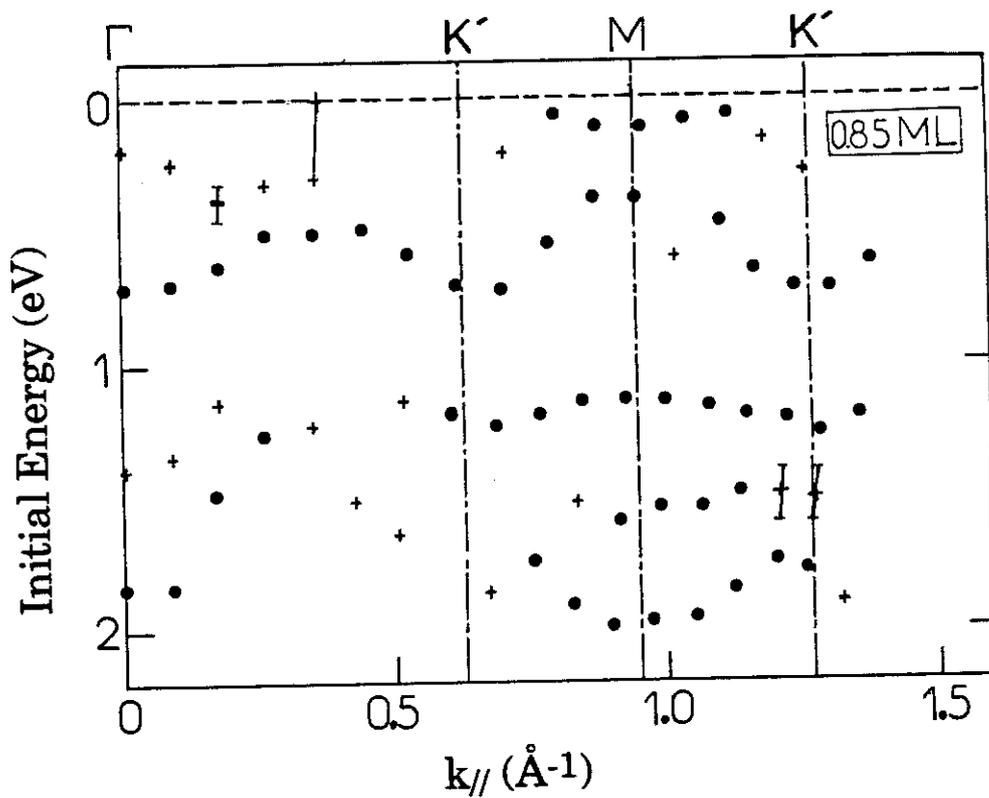


Figure VII.22 : Relation de dispersion de 0.85 MC d'ErSi_{1.7} selon $\Gamma M \Gamma$.

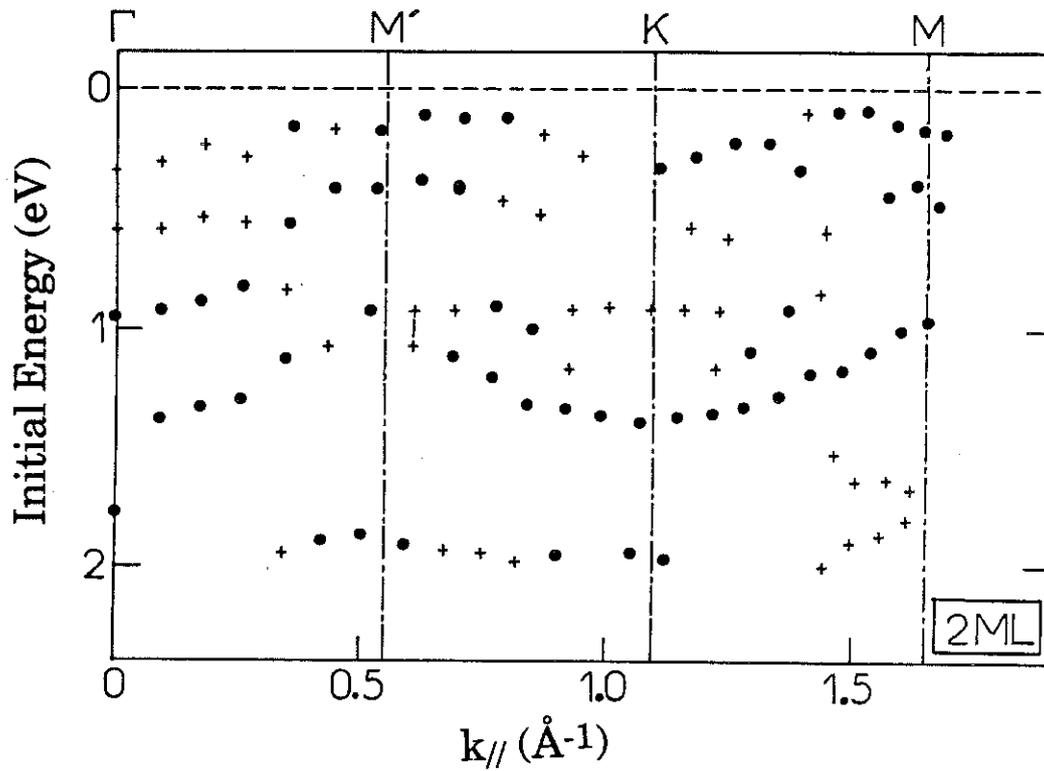


Figure VII.23 : Relation de dispersion de 2.0 MC d' $\text{ErSi}_{1.7}$ selon $\Gamma K M$.

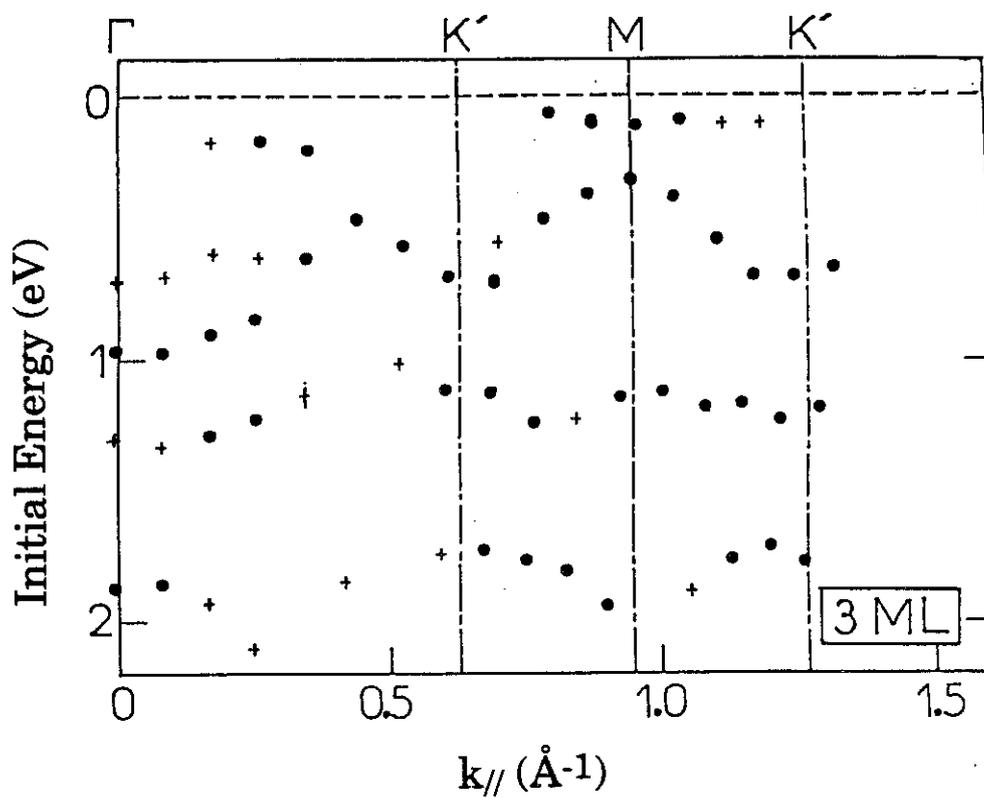


Figure VII.24 : Relation de dispersion de 3.0 MC d' $\text{ErSi}_{1.7}$ selon $\Gamma M \Gamma$.

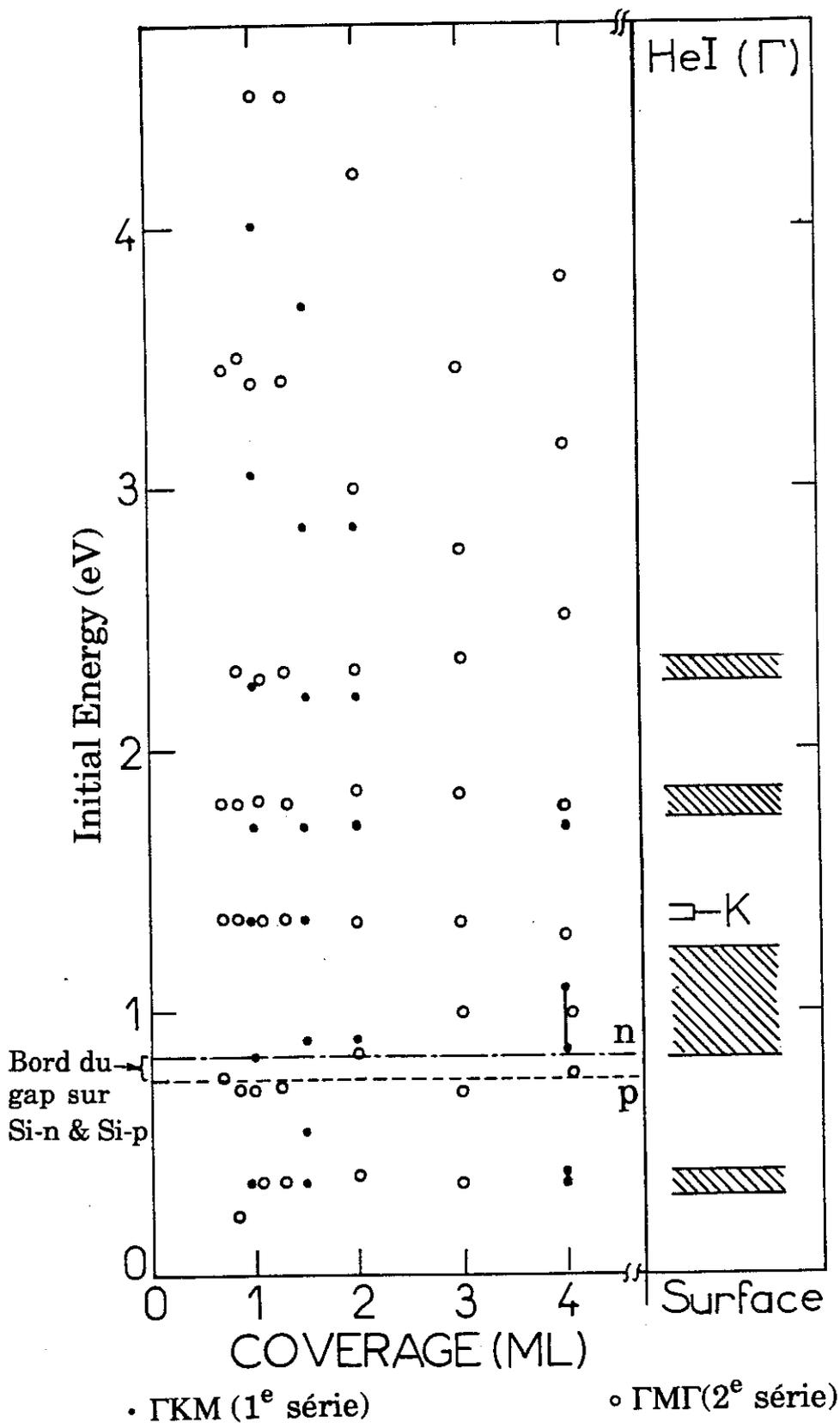


Figure VII.25 : Positions des structures au point Γ en fonction de $\Theta_{ErSi_{1.7}}$

2.5.a Les états d'interfaces

L'identification d'états d'interface en UPS est relativement délicate et peu de résultats concluants ont été obtenus jusqu'à présent à notre connaissance. Le critère d'identification que nous avons retenu, à la suite d'autres auteurs, est le suivant :

"L'intensité de cet état doit augmenter sensiblement par rapport à celle du substrat jusqu'à $\Theta = 1 MC$ et rester constante (toujours par rapport à celle du substrat) pour $\Theta \geq 1 MC$, l'énergie de liaison de cet état étant indépendante de Θ ."

Ce critère a l'avantage de permettre d'identifier sans ambiguïté des états d'interface. Cependant, ceci présente plusieurs difficultés :

- (i) - Il suppose une croissance couche par couche (2D) sans changement de structure du dépôt.
- (ii) - Il ne permet d'identifier que les états d'interface "vrais", c'est-à-dire qui n'existent pas dans les matériaux formant l'interface pris séparément (états spécifiques de l'interface).
- (iii) - Il suppose que les états d'interface sont formés dès la sous-monocouche de dépôt et qu'ils ne sont pas influencés par les couches suivantes.

En conséquence, ce critère ne permet sans doute pas d'identifier tous les types d'états d'interface. (Par exemple, il est douteux que l'on puisse l'utiliser pour des états MIGS). Dans la mesure où la HBS semble pratiquement établie dès $1 MC$, on peut penser que les états d'interface qui la fixent pourraient être formés dans les premiers stades du dépôt et ne plus changer ensuite. Si, de plus, nous nous restreignons aux états d'interface vrais, seul le point (i) pose réellement problème. En effet, nous observons un changement de structure autour de $0.7 MC$, accompagné d'un changement important dans la structure de bandes. La question est de savoir si les états qui existent à $\Theta \leq 0.7 MC$ sont à prendre en considération avec le critère précédent. Comme nous le verrons par la suite, ce point n'est pas réellement gênant.

Avec ce critère, le seul point de la ZBS où des états d'interface peuvent être cherchés est le point M. En Γ , la forme et la position des pics semblent évoluer avec Θ sans que l'on note une atténuation systématique au-delà de 1 MC. Aux points K', M' et K on observe seulement un changement brutal des spectres à la transition $(1 \times 1) \rightarrow R3$, les spectres restant essentiellement identiques de part et d'autre de 0.7 MC. (Vus les faibles libres parcours moyens en UPS, un état d'interface vrai devrait être à peu près totalement écrasé pour $\Theta = 4$ MC, correspondant à ~ 16 Å de siliciure).

Au point M selon $\Gamma M \Gamma$, la structure dominante située à 1.6 eV pour $\Theta \leq 0.7$ MC est fortement atténuée à la transition $(1 \times 1) \rightarrow R3$. Sa dispersion autour du point M change également, mais semble ensuite subsister de 0.85 à 1.3 MC, puis disparaître à 2 et 3 MC. Le même comportement est observé au point M de la deuxième ZBS selon $\Gamma K M$ en He I. Cependant :

- Il existe une structure bien marquée à 1.6 eV au point M selon $\Gamma K M$ en He II, très visible jusqu'à 4 MC. On l'observe également sur les couches épaisses.
- Nous avons observé une structure faible à cette énergie en He I au point M (selon $\Gamma M \Gamma$ ou $\Gamma K M$) sur certaines couches épaisses. Nous l'observons d'ailleurs aussi pour 4 MC selon $\Gamma M \Gamma$ (cf. fig. VII.18).

Pour ces deux raisons, nous doutons que l'état à 1.6 eV au point M soit réellement un état d'interface. Nous n'avons donc pas pu identifier en UPS d'états caractéristiques de l'interface ErSi_{1.7} / Si. En fait, vus :

- le poids important des états de surface en UPS,
- la forte épaisseur d'1 MC de siliciure (4 Å, comparable au libre parcours moyen en UPS), et
- l'apparition d'un changement de structure au voisinage de 1 MC,

l'identification de tels états en UPS paraît assez difficile.

2.5.b Les états de films ultra-minces

Nous avons vu que les spectres UPS aux points M', K, K' et M sont pratiquement indépendante de Θ au-delà de 1 MC. Au point Γ , en revanche, on remarque une évolution continue de la forme des spectres avec Θ jusqu'à 4 MC. Ce genre d'effet est souvent observé lors de la croissance de films ultra-minces epitaxiés (Ag / Si(111) [77], Ag / Au(111) [82], Ni / W(110) [78,79], Cu / W(110) [80], Cu / Ru(0001) [81], Ag / Fe(001) [83], etc...). Différentes explications ont été proposées pour cet effet :

- (i) - Etats "quantiques" dus au confinement des électrons dans le films [Ag / Si(111), Ag / Au(111)] ;
- (ii) - Interaction avec le substrat [Ag / Fe(001)] ;
- (iii) - Changement de structure ou de distances interatomiques avec Θ dans le film [Ni / W(110)].

En l'absence de données fiables sur la structure de bande de volume et sur l'arrangement atomique dans le siliciure et les films ultra-minces, nous ne chercherons pas à attribuer une origine précise aux variations des spectres avec Θ . Nous utiliserons simplement le fait que chaque nouvelle couche qui se forme possède sa signature propre en UPS dans le cas d'une croissance bi-dimensionnelle (qui généralement remplace la signature de la couche sous-jacente).

Nous avons reporté sur la figure VII.25 les positions des structures présentes dans les spectres de la figure VII.13 (He I), ainsi que celles observées des couches épaisses. On voit que certains états caractéristiques des couches épaisses apparaissent dès $\Theta \sim 1$ MC (à 0.35 - 0.4 eV, 1.8 et 2.2 eV). L'état à 1.35 eV - 1.4 eV est la symétrie au point Γ du pic fin et intense observé à la même énergie au point K (une certaine symétrie est attendue entre les points Γ et K en présence d'une surstructure R3). Il est peu intense en Γ et apparaît mieux hors normale. On voit sur les figures VII.21 et 24 qu'il peut être suivi de Γ et K et qu'il présente la symétrie attendue autour du point M'. Les autres structures sont différentes de celles observées sur les couches épaisses, et changent avec Θ . Il s'agit de celles situées au-delà de 2.5 eV et des pics bien marqués situés entre 0.7 et

1.2 eV. Ces dernières se confondent pour les couches épaisses dans la structure large, éventuellement double, qui se trouve entre 0.8 et 1.2 eV (et qui englobe probablement le symétrie du point K sur le front descendant) ; elles ont probablement la même origine.

On voit sur les figures VII.13.b et VII.25 que la structure fine située à 0.7 eV apparaît pour 0.7 MC et augmente ensuite pour 0.85, 1.0 et 1.3 MC, et subsiste seulement comme un épaulement pour $\Theta = 2$ MC. Elle est donc caractéristique d'une nouvelle phase qui croît de 0.7 à 1.3 MC et disparaît progressivement au-delà. Rappelons que 0.7 MC est l'épaisseur à laquelle on commence à observer la surstructure R3, ainsi que le décalage de l'énergie de liaison des niveaux Er 4f et accessoirement l'épaulement à 99 eV du Si L₂₃VV. Toutes nos mesures spectroscopiques tendent donc à montrer un changement dans la structure cristalline et électronique du film au voisinage de 0.7 MC. L'interprétation que l'on peut donner de l'apparition d'une nouvelle phase au-delà de 0.7 MC dépend de façon critique de l'exactitude de la mesure de Θ et du mode de croissance précis de la couche de siliciure. Si l'on suppose que les mesures de Θ sont exactes et que la croissance du film est strictement 2D (c'est-à-dire que la deuxième couche ne commence à croître que lorsque la première est complète), alors nos mesures indiquent une évolution rapide (entre 0.7 et 1 MC environ) de la première monocouche d'une structure (1 x 1) à une structure R3, accompagnée du décalage du niveau Er 4f, de l'apparition de la structure à 0.7 eV en Γ et éventuellement d'un changement de la densité d'états partielle Si. Si, par contre, l'on suppose que la croissance n'est pas idéalement 2D (ou que nos épaisseurs sont sous-estimées de 30 % environ), on peut penser que la surstructure R3 est liée à la croissance de la seconde couche de siliciure, avant que la première couche n'ait totalement recouvert le substrat. Nous ne discuterons pas davantage ce point, car les résultats expérimentaux que nous avons ne sont pas assez nombreux et sont de plus dispersés (comparer les figures VII.13.a et 13.b : les positions des structures sont différentes pour des épaisseurs nominales identiques et pour des températures de recuit voisines de 600 °C dans les deux séries d'expériences). Le résultat pourrait donc dépendre de façon critique des conditions de préparation.

2.6 CONCLUSION

Les conclusions essentielles que nous avons tirées de nos expériences sur l'interface recuite sont :

- La courbure de bande dans le silicium change dès les premiers stades de dépôt et la HBS pour $\Theta > 1 MC$ est voisine de celle qui existe à l'interface enterrée siliciure - silicium.
- La structure du dépôt change au voisinage de $\Theta \sim 0.7 MC$ et est de type $R3$ pour $\Theta > 0.7 MC$. La structure de bande est nettement différente de part et d'autre de cette transition.
- Pour $\Theta \leq 0.7 MC$, le dépôt croîtrait sous forme d'îlots plats. Pour $\Theta > 0.7 MC$ le mode de croissance est moins clair, mais le dépôt semble couvrir une fraction importante du substrat pour $\Theta > 2 MC$.
- Au-delà de $1 MC$, la structure électronique du dépôt ressemble beaucoup à celle de couches épaisses de siliciures, y compris en ce qui concerne les états de surface. Ceci montre que la terminaison de surface des couches ultra-minces doit être semblable à celle des couches épaisses.
- Nous n'avons pas pu mettre en évidence d'états d'interface expérimentalement.

Un certain nombre de questions cependant restent sans réponse :

- L'origine de la transition $(1 \times 1) \rightarrow R3$;
- La raison des différences observées au point Γ en UPS, ainsi qu'en diffraction d'électrons lents, entre les couches ultra-minces ($\Theta \geq 1 MC$) et les couches épaisses. Elles sont certainement liées à des changements de la structure (éventuellement en surface seulement) des films, mais il est surprenant qu'elles se reflètent seulement au point Γ et UPS.

Chapitre VIII :

CONCLUSION GENERALE

VIII - CONCLUSION GENERALE

Avec l'avènement de l'intégration à grande échelle de la microélectronique au silicium, les siliciures métalliques s'imposent de plus en plus comme matériaux pour contacts électriques, interconnexions, grilles de transistors à effet de champ, diodes Schottky... Dans cette optique, nous avons abordé l'étude des propriétés physico-chimiques et structurales du système Er / Si à un moment où très peu d'informations étaient disponibles sur le sujet. Les techniques utilisées ont été la diffraction d'électrons lents (DEL), la photoémission X et UV (XPS & UPS) et la spectroscopie Auger (AES) pour les analyses *in-situ*. Elles ont été complétées par des analyses *ex-situ* principalement par microscopie électronique à balayage (MEB) et aussi par diffraction des rayons X-rasants, SIMS et mesures de résistivité.

Le choix de ce système a été motivé par les trois raisons principales :

- La particularité électrique des jonctions de Schottky siliciures de terres rares / silicium (type n) les plus faibles connues actuellement (~ 0.3 eV au lieu de $0.6 - 0.7$ eV avec les autres types de siliciures). De plus, les siliciures des TR forment des fortes HBS avec le Si-p (~ 0.8 eV) ;
- La bonne épitaxie prévue pour le siliciure de structure hexagonale AlB₂ sur le Si(111) ;
- Les travaux au CNET - Meylan qui laissent prévoir des applications intéressantes en microélectronique.

Le premier travail a été l'élaboration des couches épitaxiales non contaminées et de bonne qualité cristallographique sur lesquelles nous avons pu effectuer des mesures des propriétés électroniques. Une des difficultés rencontrées a été l'extrême réactivité de la terre rare avec l'oxygène qui a nécessité une amélioration de l'ultra-vidé du bâti expérimental.

La méthode classique de réaction directe entre le dépôt métallique et le substrat au cours des recuits sous ultra-vidé a été choisie au début car

elle était employée au laboratoire avec succès, pour préparer des couches minces de siliciure de métaux de transition sur silicium. Pendant le dépôt, le substrat de silicium a été soit maintenu à température ambiante, soit chauffé à 300 - 400 °C pour amorcer l'interdiffusion. Un recuit ultérieur à haute température (> 600 °C) a donné inmanquablement un beau diagramme DEL $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^\circ (R3)$, caractéristique d'un siliciure de TR hexagonal en épitaxie sur le Si(111). Mais en même temps, la transition Auger Si KLL a indiqué la présence, à côté du pic "siliciure" attendu, d'un pic "silicium" laissant soupçonner qu'une partie de la surface n'était pas recouverte par le siliciure. Ceci a été vérifié par MEB qui a effectivement montré que ces films étaient parsemés de trous.

Pour améliorer la morphologie des films, nous avons eu recours ensuite à la technique de dépôts alternés qui consiste à déposer successivement des empilements de ~ 4 monocouches (MC) d'Er - 8 MC de Si... Un recuit à haute température a conduit à une nette amélioration : la surface a été plus plane, les trous plus petits et moins nombreux.

Finalement, des couches sans trou et de bonne qualité cristalline ont été obtenues par coévaporation. L'Er et le Si ont été évaporés simultanément dans la proportion d'environ 1 : 2 sur des substrats de Si à température ambiante et l'ensemble recuit à haute température. Cette méthode a été adoptée dans la suite du travail, en particulier pour préparer des couches utilisées pour les mesures *ex-situ* (électriques et structurales notamment).

Le siliciure d'erbium, comme la plupart des siliciures de terres rares, est sous-stœchiométrique. Sa formule empirique est ErSi_{1.7}, au lieu d'ErSi₂ dans la structure AlB₂ idéale. Elle correspond approximativement à un atome de Si manquant par maille hexagonale, mais ni la composition exacte ni les positions des lacunes ne sont connues à l'heure actuelle. Un modèle de lacunes ordonnées a été proposé dans la littérature. Le diagramme DEL R3 que nous avons observé en serait une signature pour la surface, mais il ne constitue pas une preuve suffisante pour soutenir cette hypothèse. Nous n'avons pas trouvé de telle preuve pendant notre travail.

Quelques expériences de diffraction de photoélectrons ont été effectuées dans le but d'obtenir des renseignements sur la terminaison de la surface du siliciure. Les résultats indiquent que la surface ne présente par un plan (0001) idéal, mais serait terminée par un bi-plan d'atomes de Si, de la même manière que ce qui a été trouvé auparavant par Baptist et al (LETI [6]) pour le $\text{YSi}_{1.7}$.

Les propriétés électroniques des couches d' $\text{ErSi}_{1.7}(0001) / \text{Si}(111)$, objet principal de l'étude, ont été explorées par les spectroscopies de photoélectrons (XPS et UPS) et d'électrons Auger (AES) au LEPES, et à l'aide du rayonnement synchrotron au LURE. Nous avons étudié les niveaux de cœur, la bande de valence et les transitions Auger Si KLL et Si LVV. Nos résultats ont été comparés aux calculs de densités d'états et de structure de bande, effectués en parallèle au laboratoire par L. Magaud.

L'étude des niveaux de cœur du silicium (Si 2p) et de l'erbium (Er 4d et Er 4f) et de l'Auger Si KLL nous a permis d'établir que le transfert de charge entre Er et Si est pratiquement nul et que la liaison chimique Er-Si est métallique, comme pour les siliciures de métaux de transition.

La bande de valence est principalement formée par l'hybridation des états Si p - Er d. Les mesures expérimentales se sont effectuées entre le niveau de Fermi et - 4.5 eV car au-delà de cette énergie des états 4f de l'Er sont dominants. A cause de la forte section efficace de photoionisation des états Er d par rapport aux états Si p, les spectres expérimentaux de la bande de valence ont été comparés à la DOS partielle de Er d calculées pour les deux compositions de siliciure, stœchiométrique et sous-stœchiométrique. L'accord a été obtenu seulement pour ce dernier cas. La comparaison entre les spectres mesurés et calculés de l'Auger Si LVV, dont la forme est donnée en première approximation par l'auto-convolution de la densité d'états partielle Si 3p, a aussi démontré le rôle important des lacunes de Si sur la structure électronique du siliciure.

La relation de dispersion parallèle à la surface $\text{ErSi}_{1.7}$, $E = f(k_{\parallel})$, a

été établie au laboratoire à l'aide de l'UPS angulaire (énergie du photon $h\nu$ fixe et angle de détection θ variable) alors que la dispersion perpendiculaire a été faite au LURE ($h\nu$ variable et θ fixe). Nous avons pu mettre en évidence l'existence des structures stationnaires, celles dont les positions énergétiques ne varient pas en fonction de $h\nu$. Elles sont très probablement dues à des états ou des résonances de surface. La dispersion est très forte dans le plan parallèle à la surface du siliciure epitaxié, mais semble être très faible dans la direction perpendiculaire. Bien que le siliciure ait une structure hexagonale formée d'une alternance de plans Er et de plans Si (structure en "feuillets"), il reste encore à établir si ce composé serait bi-dimensionnel : les études menées au LURE ne nous permettant pas d'en tirer une conclusion précise.

La dernière partie du travail a été consacrée aux interfaces Er / Si et ErSi_{1.7} / Si. La première, fabriquée à température ambiante par dépôts de très faibles quantités d'Er (à partir des fractions de monocouches) est très réactive. Une phase mélangée de composition proche du siliciure se forme dès qu'une couverture critique de surface $\sim 0.8 MC$ est atteinte et continue jusqu'à $\sim 2.5 MC$. Ensuite, le dépôt métallique contient un gradient croissant de Si dissous.

L'interface siliciure / Si, fabriquée par recuit des faibles dépôts d'Er à 600 °C, semble très intéressante car nous y avons observé des états électroniques qui n'ont pas été vus auparavant avec les autres types de siliciure. La courbure de bande dans le silicium change dès les premiers stades de dépôt ($\Theta \sim 0.2 MC$) et la hauteur de la barrière de Schottky pour $\Theta \geq 1 MC$ est voisine de celle qui existe pour l'interface enterrée siliciure-silicium. Il existe, ici aussi, une couverture de surface de transition égale à $\sim 0.7 MC$. Au-delà de cette couverture critique Θ_c , le dépôt a le caractère d'un filot métallique bi-dimensionnel avec son diagramme DEL (1×1) et surtout sa structure de bande bien définie. Au-dessus de Θ_c , la structure de bande change complètement et se rapproche rapidement de celle de siliciures épais. En même temps la structure $R3$ apparaît progressivement, superposée au diagramme (1×1) de la DEL ; le mode de croissance semble être moins clair que pour les faibles dépôts. Cependant, nous n'avons pas trouvé la manifestation d'états d'interface.

ANNEXES

ANNEXE 1

CANONS ET TUBES

PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT DES CANONS A RX

| | Résolution | V_{anode}^{HT} | I_e |
|---|------------|------------------|-------|
| Mg K_{α} (1253.64 eV) | 0.70 eV | 10 kV | 10 mA |
| Zr L_{α} (2042.4 eV) | 0.60 eV | 10 kV | 10 mA |
| Zr M_{ζ} (151.4 eV) | 0.77 eV | 5 kV | 8 mA |
| Al K_{α} (1486.65 eV) monochromatisée | 0.20 eV | 12 kV | 20 mA |

Tableau A1.1

PARAMETRES DE FONCTIONNEMENTS DE LA LAMPE UV

| | |
|--|------------------------------|
| Pression d'He en flux laminaire (Pression secondaire) | 2×10^{-6} mbar |
| Pression primaire | $\sim 7 \times 10^{-2}$ mbar |
| Tension de décharge (en fonctionnement) | 500 V |
| Courant de décharge (I_e) | ~ 100 mA |
| Résolution | ~ 0.02 eV |

Tableau A1.2

PARAMETRES DE FONCTIONNEMENTS DU CANONS A ION

| | |
|---------------------------------------|-------------------------|
| Pression d'Ar en flux laminaire | 1×10^{-5} mbar |
| Tension accélératrice (V_{anode}) | 500 - 600 V |
| Courant ionique (I_i) | $\sim 1 - 5 \mu A$ |
| Vitesse d'abrasion | 1 - 2 Å/mn |

Tableau A1.3

ANNEXE 2

CELLULES D'EVAPORATION

Les valeurs des paramètres d'évaporations dans les conditions normales de fonctionnement sont les suivantes :

| <i>Cellule Knudsen</i> | <i>Er</i> |
|---|-----------|
| <i>Tension filament (V_f)</i> | 4.5 V |
| <i>Courant filament (I_f)</i> | 15.5 A |
| <i>Température d'évaporation (T_e)</i> | ~ 1000 °C |
| <i>Vitesse de dépôt.</i> | 0.5 Å/min |

Tableau A2.1

| <i>Cellule à bombardement électronique</i> | <i>Er</i> | <i>Si</i> |
|--|-----------------|---------------|
| <i>HT source (V_A)</i> | + 1.5 kV | + 1.5 kV |
| <i>HT Wehnelt (V_W)</i> | - 0.5 kV | - 1 kV |
| <i>Courant filament (I_f)</i> | 0.7 - 0.8 A | 1.1 - 1.2 A |
| <i>Courant d'émission (I_e)</i> | 6 - 12 mA | 15 - 21 mA |
| <i>Température de sublimation (T_s)</i> | ~ 900 °C | ~ 1200 °C |
| <i>Vitesse de dépôt.</i> | 0.5 - 3.5 Å/min | ~ 1 - 2 Å/min |

Tableau A2.2

Le tableau ci-dessous regroupe les températures de fusion et de sublimation de l'erbium et du silicium [42]:

| | | <i>Er</i> | <i>Si</i> |
|----------------------|----------------|-----------|-----------|
| <i>Fusion</i> | | 1497 °C | 1410 °C |
| <i>Sublimation :</i> | | | |
| <i>Pression</i> | 10^{-4} mbar | 930 °C | 1337 °C |
| <i>de</i> | 10^{-6} mbar | 775 °C | 1147 °C |
| <i>vapeur</i> | 10^{-8} mbar | 650 °C | 992 °C |

Tableau A2.3

ANNEXE 3

LECTURE DE TEMPERATURE

La puissance reçue $P = V_{HT} I_e$ suit une loi en puissance 4 de T :

$$P = \sigma T^4 \quad (A3.1)$$

où T est exprimée en Kelvin et σ est proportionnel à l'émissivité de l'échantillon (*dans le cas du silicium, $\sigma = 3 \times 10^{-11} \text{ W K}^{-4}$*)

La lecture de températures se fait directement par un pyromètre optique monochromatique à infra-rouge (IRCON UX20, de longueur d'onde 1 μm). L'émissivité effective affichée au pyromètre ($\epsilon_{eff} = 0.6$; $\epsilon_{Si} = 0.9$) tient compte de l'atténuation de l'infra-rouge subie par l'absorption du hublot.

Pour les mêmes paramètres de chauffage, la température de l'échantillon dépend en fait de la nature (inox, tantale, molybdène ...) et de la géométrie du porte-échantillon (plate-forme trouée ou pleine : voir fig. III.2). Les tableaux ci-dessous donnent quelques valeurs typiques des températures en fonction des paramètres* utilisés pour un porte-échantillon en molybdène.

| V_{HT} | V_f | I_f | I_e | T |
|----------|-------|-------|-------|--------|
| - | 6.5 V | 7.5 A | - | 500 °C |
| - | 7.0 V | 11 A | - | 600 °C |
| + 1 kV | 7.5 V | 12 A | 11 mA | 700 °C |
| + 1 kV | 7.5 V | 12 A | 14 mA | 800 °C |
| + 1 kV | 7.5 V | 12 A | 21 mA | 900 °C |

Tableau A3.1 : Porte-échantillon muni d'une plateforme pleine.

| V_{HT} | V_f | I_f | I_e | T |
|----------|-------|--------|-------|--------|
| - | 6.5 V | 6 A | - | 500 °C |
| - | 6.5 V | 7.5 A | - | 600 °C |
| - | 7.0 V | 9 A | - | 700 °C |
| - | 7.5 V | 11.5 A | - | 800 °C |
| + 1 kV | 7.5 V | 12 A | 4 mA | 900 °C |

Tableau A3.2 : Porte-échantillon muni d'une plateforme trouée.

On constate que pour les même températures, le deuxième type de plateforme requiert une puissance nettement plus faible.

* V_{HT} = La polarisation appliquée à l'échantillon,

V_f = Tension aux bornes du filament,

I_f = Courant filament,

I_e = Courant d'émission filament-échantillon,

T = Température de l'échantillon.

ANNEXE 4

I. CALCULS D'ÉPAISSEURS

1. LES DENSITÉS VOLUMIQUES DE Si ET D'Er MASSIFS

| | <i>Er</i> | <i>Si</i> |
|---|-----------------------|-----------------------|
| Masse volumique ρ (g / cm ³) | 9.05 | 2.33 |
| Masse molaire M (g) | 167.26 | 28.09 |
| Densité atomique : $n_v = \frac{\rho}{M} \times \mathcal{N}_A$ (atomes / Å ³) $\mathcal{N}_A = nb. d'Avogadro = 6.022 \times 10^{23}$ | 3.26×10^{-2} | 4.99×10^{-2} |

Tableau A4.1

2. LES DENSITÉS SURFACIQUES DE Si ET DU SILICIURE

Le substrat de silicium, monocristallin, est orienté (111). Le silicium, dans son état massif, contient en fait des plans (111) doubles. La succession des plans atomiques dans la direction (111) est représentée sur la figure A4.2. Chaque plan constitue une monocouche (MC) atomique et a la même densité "surfaccique" d'atomes n_s^{Si} . Cette densité sera prise comme référence. Pour simplifier le calcul, on fait l'approximation suivante : les plans d'atomes, successivement espacés de δ et de $D - \delta$, sont modélisés par un empilement régulier de plans de même densité atomique n_s^{Si} et distant de $d_{Si} = \frac{D}{2} = 1.56 \text{ \AA}$.

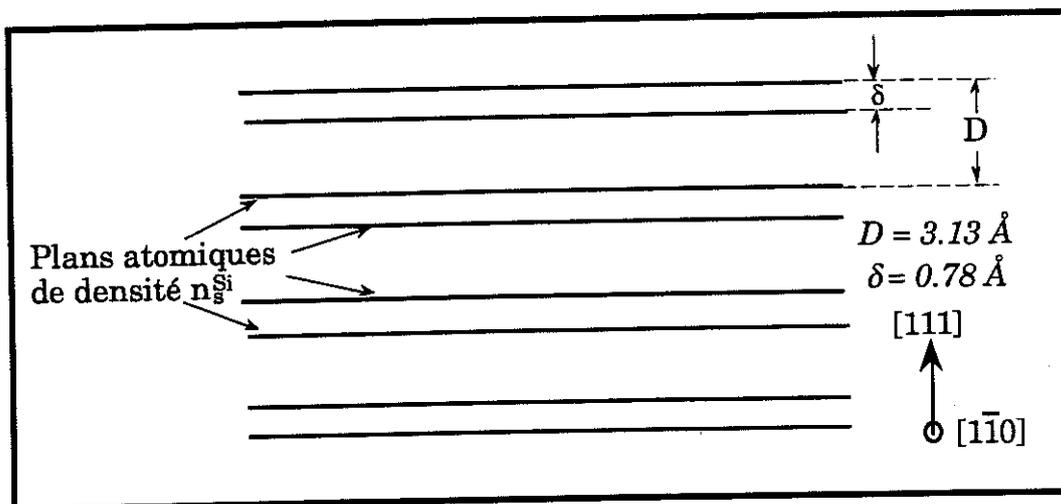


Figure A4.2 : Succession des plans atomiques de Si(111).

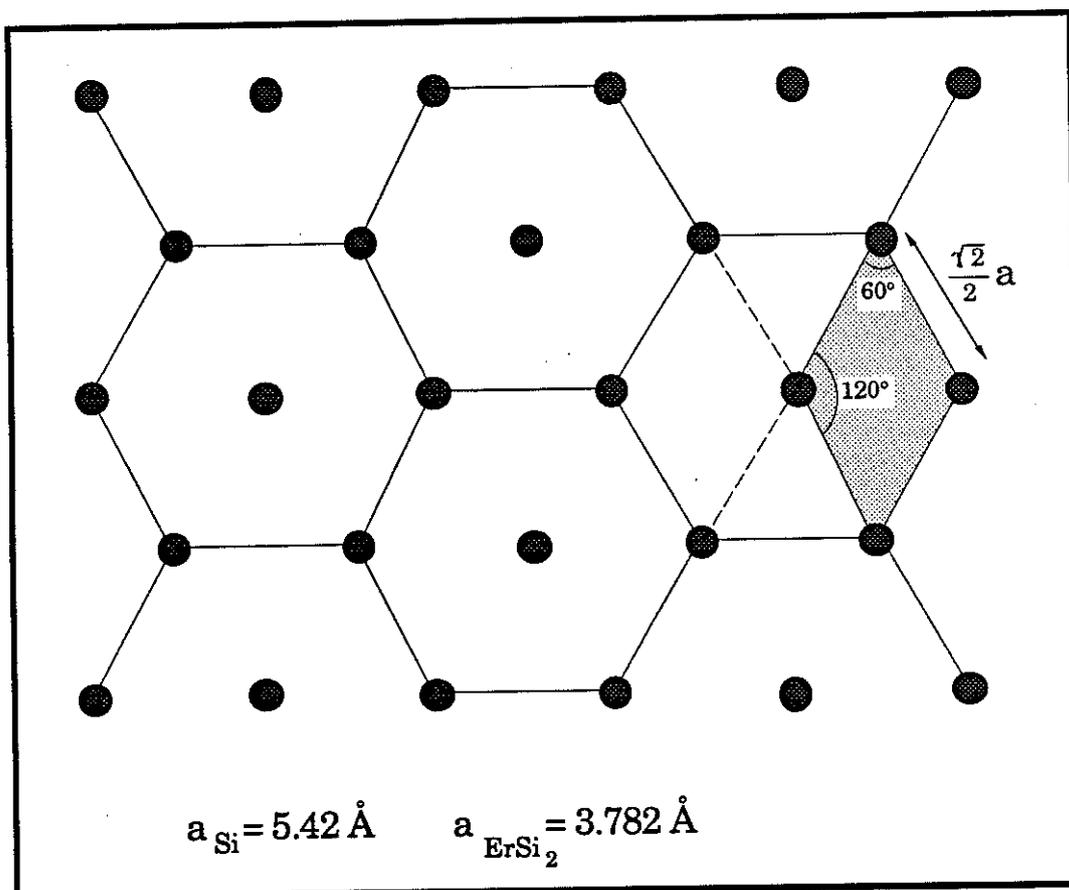


Figure A4.3 : Arrangement atomique dans la maille hexagonale.

Chacun des quatre atomes de la maille élémentaire a un poids $\frac{1}{4}$; il y a donc 1 atome par maille élémentaire (maille hachurée sur la figure A4.3). Soit S la surface de cette maille élémentaire :

$$S = 2 a_0^2 \sin 30^\circ \cos 30^\circ = a_0^2 \sin 60^\circ = \frac{a_0^2}{2} \sin 60^\circ = 12.767 \text{ \AA}^2 \quad (1)$$

Un plan d'atomes de Si a donc une densité surfacique de :

$$n_s^{\text{Si}} = \frac{1}{S} = 7.83 \times 10^{-2} \text{ atomes / \AA}^2 \quad (2)$$

ErSi_2 , cristallisant dans la phase AlB_2 , présente une structure "en feuillets" (cf. fig. A4.4). Dans un plan d'Er du siliciure, les atomes sont arrangés suivant la même structure hexagonale de la figure A4.3.

Le même calcul donne :

$$n_s^{\text{Er}} = 8.07 \times 10^{-2} \text{ atomes / \AA}^2 \quad (3)$$

3. L'ÉPAISSEUR DU SILICIURE FORMÉ

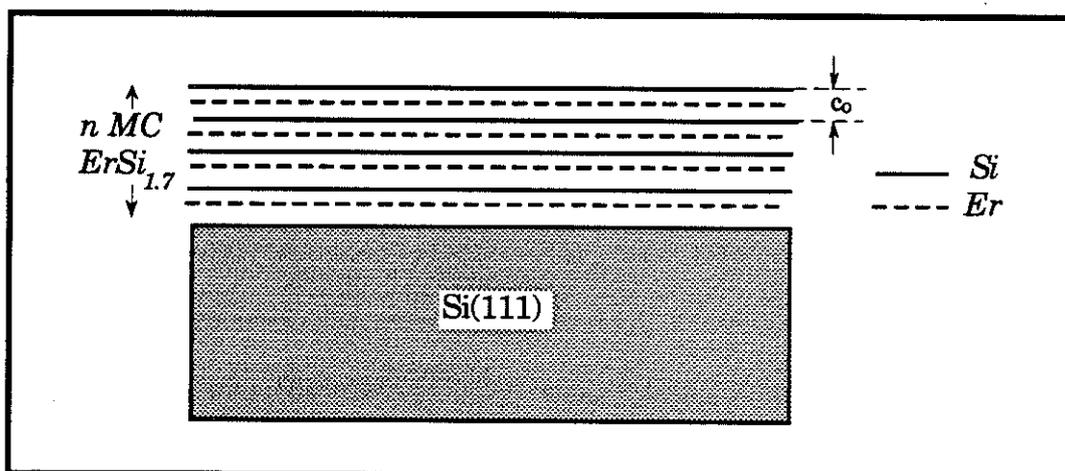


Figure A4.4 : $\text{ErSi}_{1.7}$ (phase AlB_2) épitaxié sur $\text{Si}(111)$.

L'épaisseur du film de siliciure formé est de $nc_0 \text{ \AA}$ avec n = le nombre de plans d'Er (dans ErSi_2).

Un plan d'atomes d'Er dans ErSi_2 a une densité surfacique de $8.07 \times 10^{-2} \text{ atomes / \AA}^2$, ce qui est équivalent à :

$$1 \text{ MC} = \frac{n_{\text{Er}}}{n_{\text{v}}} = 2.475 \text{ \AA} \quad (4)$$

L'épaisseur du siliciure formé par le dépôt 1 \AA d'Er est donc 1.65 \AA .

$$1 \text{ \AA Er déposé} \rightarrow 1.65 \text{ \AA d'ErSi}_{1.7} \quad (5)$$

II. PARAMÈTRES DE MAILLE D' ErSi_2 (maille hexagonale, phase AlB_2)

| | | | |
|-----------|--------------------------|------------------|--------------------------|
| a | 3.782 \AA | ΓM | 0.959 \AA^{-1} |
| b | 3.782 \AA | ΓK | 1.107 \AA^{-1} |
| c | 4.09 \AA | ΓA | 0.768 \AA^{-1} |
| a* | 1.918 \AA^{-1} | KM | 0.554 \AA^{-1} |
| b* | 1.918 \AA^{-1} | | |
| c* | 1.536 \AA^{-1} | | |

ANNEXE 5

TABLEAU RECAPITULATIF DES TRSi_x (1.6 < x < 2)

| TRSi _x | Temp. de Formation (°C) | Phases Cristallines | HBS sur Si-n (eV) | Désaccord de maille* (%) |
|-------------------|-------------------------|---------------------|-------------------|--------------------------|
| YSi _x | 400 | Hexagonal | 0.36 | 0.0 |
| LaSi _x | 275 | Quad. / Ortho. | | |
| CeSi _x | 400 | Quadratique | | |
| PrSi _x | | Quadratique | | |
| NdSi _x | | Orthorhombique | | |
| SmSi _x | 400 | Ortho. / Hexa. | | |
| GdSi _x | 300 | Ortho. / Hexa. | 0.37 | 0.83 |
| TbSi _x | 350 | Hexagonal | | 0.05 |
| DySi ₂ | 350 | Ortho. / Hexa. | 0.37 | - 0.36 |
| HoSi _x | 350 | Ortho. / Hexa. | 0.37 | - 0.75 |
| ErSi _x | 300 | Hexagonal | 0.39 | - 1.22 |
| TmSi _x | | Hexagonal | | - 2.0 |
| YbSi _x | 350 | Hexagonal | | - 1.53 |
| LuSi _x | | Hexagonal | | - 2.55 |

Les désaccords des paramètres de maille sont donnés pour les phases hexagonales de type AlB₂.

ANNEXE 6

PLACE DES TR DANS LE TABLEAU PERIODIQUE

Tableau périodique des éléments indiquant la configuration électronique des couches externes des atomes neutres dans leur état fondamental. Les terres rares (et éléments assimilés) sont encadrées en trait gras.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|--|------------------|--|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------|-------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--|
| H ₁ | | | | | | | | | | | | He ² | | | | | | | | | |
| 1s | | | | | | | | | | | | 1s ² | | | | | | | | | |
| Li ³ | | Be ⁴ | | | | | | | | | | | | B ⁵ | | C ⁶ | N ⁷ | O ⁸ | F ⁹ | Ne ¹⁰ | |
| 2s | | 2s ² | | | | | | | | | | | | 2s ² 2p | | 2s ² 2p ² | 2s ² 2p ³ | 2s ² 2p ⁴ | 2s ² 2p ⁵ | 2s ² 2p ⁶ | |
| Na ¹¹ | | Mg ¹² | | | | | | | | | | | | Al ¹³ | | Si ¹⁴ | P ¹⁵ | S ¹⁶ | Cl ¹⁷ | Ar ¹⁸ | |
| 3s | | 3s ² | | | | | | | | | | | | 3s ² 3p | | 3s ² 3p ² | 3s ² 3p ³ | 3s ² 3p ⁴ | 3s ² 3p ⁵ | 3s ² 3p ⁶ | |
| K ¹⁹ | | Ca ²⁰ | | Sc ²¹ | Ti ²² | V ²³ | Cr ²⁴ | Mn ²⁵ | Fe ²⁶ | Co ²⁷ | Ni ²⁸ | Cu ²⁹ | Zn ³⁰ | Ga ³¹ | Ge ³² | As ³³ | Se ³⁴ | Br ³⁵ | Kr ³⁶ | | |
| 4s | | 4s ² | | 3d | 3d ² | 3d ³ | 3d ⁵ | 3d ⁵ | 3d ⁶ | 3d ⁷ | 3d ⁸ | 3d ¹⁰ | 3d ¹⁰ | 4s ² 4p | | 4s ² 4p ² | 4s ² 4p ³ | 4s ² 4p ⁴ | 4s ² 4p ⁵ | 4s ² 4p ⁶ | |
| Rb ³⁷ | | Sr ³⁸ | | Y ³⁹ | Zr ⁴⁰ | Nb ⁴¹ | Mo ⁴² | Tc ⁴³ | Ru ⁴⁴ | Rh ⁴⁵ | Pd ⁴⁶ | Ag ⁴⁷ | Cd ⁴⁸ | In ⁴⁹ | Sn ⁵⁰ | Sb ⁵¹ | Te ⁵² | I ⁵³ | Xe ⁵⁴ | | |
| 5s | | 5s ² | | 4d | 4d ² | 4d ⁴ | 4d ⁵ | 4d ⁵ | 4d ⁷ | 4d ⁸ | 4d ¹⁰ | 4d ¹⁰ | 4d ¹⁰ | 5s ² 5p | | 5s ² 5p ² | 5s ² 5p ³ | 5s ² 5p ⁴ | 5s ² 5p ⁵ | 5s ² 5p ⁶ | |
| Cs ⁵⁵ | | Ba ⁵⁶ | | La ⁵⁷ | Hf ⁷² | Ta ⁷³ | W ⁷⁴ | Re ⁷⁵ | Os ⁷⁶ | Ir ⁷⁷ | Pt ⁷⁸ | Au ⁷⁹ | Hg ⁸⁰ | Tl ⁸¹ | Pb ⁸² | Bi ⁸³ | Po ⁸⁴ | At ⁸⁵ | Rn ⁸⁶ | | |
| 6s | | 6s ² | | 5d | 5d ² | 5d ³ | 5d ⁴ | 5d ⁵ | 5d ⁶ | 5d ⁹ | 5d ⁹ | 5d ¹⁰ | 5d ¹⁰ | 6s ² 6p | | 6s ² 6p ² | 6s ² 6p ³ | 6s ² 6p ⁴ | 6s ² 6p ⁵ | 6s ² 6p ⁶ | |
| Fr ⁸⁷ | | Ra ⁸⁸ | | Ac ⁸⁹ | Ce ⁵⁸ | Pr ⁵⁹ | Nd ⁶⁰ | Pm ⁶¹ | Sm ⁶² | Eu ⁶³ | Gd ⁶⁴ | Tb ⁶⁵ | Dy ⁶⁶ | Ho ⁶⁷ | Er ⁶⁸ | Tm ⁶⁹ | Yb ⁷⁰ | Lu ⁷¹ | | | |
| 7s | | 7s ² | | 6d | 4f ² | 4f ³ | 4f ⁴ | 4f ⁵ | 4f ⁶ | 4f ⁷ | 4f ⁷ | 4f ⁸ | 4f ¹⁰ | 4f ¹¹ | 4f ¹² | 4f ¹³ | 4f ¹⁴ | 5d | | | |
| | | | | 7s ² | 6s ² | 6s ² | 6s ² | 6s ² | 6s ² | | | |
| | | | | 7s ² | Th ⁹⁰ | Pa ⁹¹ | U ⁹² | Np ⁹³ | Pu ⁹⁴ | Am ⁹⁵ | Cm ⁹⁶ | Bk ⁹⁷ | Cf ⁹⁸ | Es ⁹⁹ | Fm ¹⁰⁰ | Md ¹⁰¹ | No ¹⁰² | Lw ¹⁰³ | | | |
| | | | | 7s ² | - | 5f ² | 5f ³ | 5f ⁴ | 5f ⁶ | 5f ⁷ | 5f ⁷ | 5f ⁷ | 5f ⁷ | 6d | | | |
| | | | | 7s ² | 6d ² | 6d | 6d | 7s ² | 7s ² | 7s ² | 7s ² | 7s ² | | | |

ANNEXE 7

ABBREVIATIONS

| | |
|------------|--|
| AES | Auger Electron Spectroscopy |
| APW | Augmented Plane Wave |
| BIS | Bremsstrahlung Isochromat Spectroscopy |
| BE | Binding Energy |
| ARUPS | Angular Resolved Ultra-violet Photoemission Spectroscopy |
| DOS | Density Of States |
| EELFS | Electron Energy Loss Fine Structure |
| EELS | Electron Energy Loss Structure |
| ESCA | Electron Spectroscopy for Chemical Analysis |
| EXAFS | Extended X-ray Absorption Fine Structure |
| HEED | High Energy Electron Diffraction |
| IPE | Inverse PhotoEmission |
| IR | Infra-Red (Infra-Rouge) |
| ISS | Ion Scattering Spectroscopy |
| KE | Kinetic Energy |
| LEED (DEL) | Low Energy Electron Diffraction (Diffraction d'Electrons Lents) |
| LMTO | Linear Muffin Tin Orbital |
| MBE (EJM) | Molecular Beam Epitaxy (Epitaxie par Jet Moléculaire) |
| MIGS | Metal Induced Gap State |
| ML (MC) | MonoLayer (MonoCouche) |
| PES | PhotoElectron Spectroscopy |
| RE (TR) | Rare Earth (Terre Rare) |
| RHEED | Reflection High Energy Electron Diffraction |
| RBS | Rutherford Back Scattering |
| SBH(HBS) | Schottky Barrier Height (Hauteur de Barrière de Schottky) |
| SEM (MEB) | Scanning Electron Microscope (Microscopie Electronique à Balayage) |
| SEXAFS | Surface Extended X-ray Absorption Fine Structure |
| SPE (EPS) | Solid Phase Epitaxy (Epitaxie en Phase Solide) |
| STM | Scanning Tunnel Microscopy |
| TEM (MET) | Transmission Electron Microscopy (Microscopie Electronique en Transmission) |
| TIPS | Tunable Internal Photoemission Sensor |
| UPS | Ultra-violet Photoemission Spectroscopy |
| UV | Ultra-Violet |
| VSW | Vacuum Science Workshop (ESCA Equipment) |
| XAES | X-ray induced Auger Electron Spectroscopy |
| XPD | X-ray Photoelectron Diffraction |
| XPS | X-ray Photoemission Spectroscopy |
| XRD | X-Ray Diffraction (glancing incidence) |

REFERENCES

-
- [1] J.E. Baglin, F.M. d'Heurle & C.S. Petersson : *Appl. Phys. Lett.* **36** (1980) 594.
- [2] K.N. Tu, R.D. Thompson & B.Y. Tsan : *Appl. Phys. Lett.* **38** (1981) 626.
- [3] R.D. Thompson & K.N. Tu : *Thin Solid Films*, **93** (1982) 265.
- [4] J.A. Knapp & T.S. Picraux : *Appl. Phys. Lett.* **48** (1986) 466.
- [5] A. Pellissier : Thèse de docteur de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 24 mars 1989.
- [6] R. Baptist, S. Ferrer, G. Grenet & H.C. Poon : *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 311.
- [7] W.A. Henle, F.P. Netzer, R. Cimino & W. Braun : *Surface Sci.* **221** (1989) 131.
- [8] W.A. Henle, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, R. Cimino & W. Braun : *Solid State Comm.* **71** (1989) 657.
- [9] G. Molnar, I. Gerocs, G. Peto, E. Zsoldos, E. Jaroli & J. Gynlai : *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 6746.
- [10] G. Rossi, J. Nogami, I. Landau, L. Braicovich, I. Abatti, U. del Pennino & S. Nannarone : *J. Vac. Sci. Technol.* **A1** (1983) 781.
- [11] Par exemple dans G. Rossi : *Surface Sci. Rep.* **7** (1987) 1.
- [12] J. Onsgaard, M. Christiansen, F. Orskov & P.J. Godowski : *Surface Sci.* **247** (1991) 208.
- [13] A. Franciosi, J.H. Weaver, P. Perfetti, A.D. Katiani & G. Margaritondo : *Solid State Comm.* **47** (1983) 427.
- [14] W.A. Henle, M.G. Ramsey, F.P. Netzer & K. Horn : *Surface Sci.* **254** (1991) 182.
- [15] J-Y. Veuillen, S. Kennou & T.A. Nguyen Tan : *Solid State Comm.* **79** (1991) 795.
- [16] F. Arnaud d'Avitaya, P.A. Badoz, Y. Campidelli, J.A. Chroboczek, J.Y. Duboz, A. Perio & J. Pierre : *Thin Solid films*, **184** (1990) 283.
- [17] C. d'Anterroches, P. Perret, F. Arnaud d'Avitaya & J.A. Chrobozeck : *Thin Solid Films* **184** (1990) 349.
- [18] J.Y. Duboz, P.A. Badoz, F. Arnaud d'Avitaya & E. Rosencher : *Phys. Rev. B*, **40** (1989) 10607.
- [19] P. Wetzel, C. Pirri, P. Paki, J.C. Peruchetti, D. Bolmont & G. Gewinner : *Solid State Comm.* **82** (1992) 235.
- [20] P. Paki, U. Kafader, P. Wetzel, C. Pirri, J.C. Peruchetti, D. Bolmont & G. Gewinner : *Phys. Rev. B*, **45** (1992) 8490.
- [21] M.P. Siegal, F.H. Kaatz, W.R. Graham, J.J. Santiago & J. van der Spiegel : *Appl. Surface Sci.* **38** (1989) 162.
- [22] F.H. Kaatz, J. van der Spiegel & W.R. Graham : *Appl. Phys. Lett.* **69** (1991) 514.
- [23] L. Pahun, Y. Campidelli, F. Arnaud d'Avitaya & P.A. Badoz, *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 1166.
- [24] L. Pahun : Thèse de docteur de l'Université Joseph Fourier, Grenoble I, 5 février 1992.
- [25] A. Einstein : *Ann. Physik*, **17** (1905) 132.

- [26] W.E. Spicer : *Phys. Rev. B*, **112** (1958) 114.
- [27] G. Hollinger : *Les techniques de l'ingénieur, Spectroscopies des vibrations et des particules*, Ed. Roth, ISTRAS Strasbourg, Vol P3, 2625.
- [28] J.J. Yeh and I. Landau : *Atomic Data Nucl. Data Tables*, **32** (1985) 1.
- [29] C.R. Brundle : *Surface Sci.* **48** (1975) 99.
- [30] D.R. Penn : *J. Electron. Spect.* **9** (1976) 29.
- [31] N.V. Smith : "Photoémission in Solids", Ed. M. Cardona et L. Ley, **26** (1978) 237 Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- [32] P. Thiry : Thèse de docteur d'état de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris (1981).
- [33] S. Doniach and M. Sunjic : *J. Phys. C*, **3** (1970) 285.
- [34] W.F. Egelhoff, Jr : *Surf. Sci.* **6** (1987) 253.
- [35] J.P. Deville et B. Carrière : *Le vide, les couches minces*, suppl. **215** (1983).
- [36] E. Antonides, E.C. Janse & G.A. Sawatzky : *Phys. Rev. B*, **15** (1977) 1669.
- [37] M. Prutton : "Surface Physics", Oxford University Press 1975.
- [38] B. Henke : *Phys. Rev. A*, **6** (1972) 94.
- [39] C. Fadley, R. Baird, W. Siekhaus, T. Novakov et S. Berskom : *J. Electron. Spect.* **4** (1974) 93.
- [40] W.F. Egelhoff, Jr : *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **16** (1990) 213.
- [41] J.B. Pendry : "Low Energy Electron Diffraction", Ed. Conn & Coleman, Academic Press London, New York, 1974.
- [42] Catalogue technique Kurt J. Lesker Co. : Vacuum Products.
- [43] A. Ishizaka, K. Nakagawa & Y. Shiraki : *Proceeding 2nd International Symposium MBE - CST 2*, p 183 - 185, Tokyo 1982.
- [44] A. Ishizaka & Y. Shiraki : *J. Electrochem. Soc.* **133** (1986) 666.
- [45] R. Bruinsma & A. Zangwill : *Europhys. Lett.* **4** (1987) 729.
- [46] M.P. Siegal, W.R. Graham & J.J. Santiago-Aviles : *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 574.
- [47] F.H. Kaatz, M.P. Siegal, W.R. Graham, J. van der Spiegel & J.J. Santiago : *Thin Solid Films*, **184** (1990) 325.
- [48] M.P. Siegal, F.H. Kaatz, W.R. Graham, J.J. Santiago & J. van der Spiegel : *J. Appl. Phys.* **66** (1989) 2999.
- [49] R.T. Tung & J.L. Batstone : *Appl. Phys. Lett.* **52** (1988) 1611.
- [50] D.B.B. Lollman, J-Y. Veuillen & T.T.A. Nguyen : *Surface Sci.* **269/270** (1992) 959.
- [51] J.E. Baglin, F.M. d'Heurle & C.S. Petersson : *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 2841.

- [52] J.E. Baglin, F.M. d'Heurle & C.S. Petersson : *Appl. Phys. Lett.* **36** (1980) 594.
- [53] R.W. Vook : *Opt. Eng.* **22** (1984) 343.
- [54] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi & S. Takahashi : *J. Vac. Sci. Technol.* **A3** (1985) 1502
- [55] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi & S. Takahashi, *Surf. Sci.* **164** (1985) 367.
- [56] A. Iandelli, A. Palenzona & G.L. Olcese : *J. Less-Common Metals*, **64** (1979) 213.
- [57] F. Arnaud d'Avitaya, A. Perio, J.C. Oberlin, Y. Campidelli & J.A. Chroboczek : *Appl. Phys. Lett.* **54** (1989) 2198.
- [58] J-Y. Veuillen, T.T.A. Nguyen, D.B.B. Lollman, N. Guerfi & R. Cinti : *Surf. Sci.* **251** (1991) 432.
- [59] D.B.B. Lollman, T.T.A. Nguyen, J-Y. Veuillen, P. Muret, K. Lefki, M. Brunel & J.C. Dupuy : *ICSFS - juillet '92, Appl. Surf. Sci.* (à paraître).
- [60] M. Azizan, R. Baptist, T.T.A. Nguyen & J-Y. Veuillen : *Appl. Surf. Sci.* **38** (1989) 117.
- [61] M. Azizan : Thèse de docteur d'état (Université Grenoble I), 16 juillet 1987.
- [62] L. Braicovitch, E. Puppini, I. Lindau, A. Iandelli, G.L. Olcese & A. Palenzona : *Phys. Rev. B*, **41** (1990) 3123.
- [63] R. Baptist, A. Pellissier & G. Chauvet : *Solid State Comm.* **68** (1988) 555.
- [64] L. Martinage : *J. Phys. C*, **1** (1989) 2593.
- [65] L. Magaud, J-Y. Veuillen, D.B.B. Lollman, T.T.A. Nguyen, D.A. Papaconstantopoulos & F. Cyrot-Lackmann : *Phys. Rev B*, 1992 (à paraître).
- [66] F.P. Netzer, R.A. Wille & M. Grunze : *Surf. Sci.* **102** (1981) 75.
- [67] F.J. Himpsel : *Advances in Physics*, **32** (1983) 1.
- [68] F.J. Himpsel & B. Reihl : *Phys. Rev. B*, **28** (1983) 574.
- [69] M. Sancrotti & A. Rizzi : *Phys. Rev. B*, **37** (1988) 3120.
- [70] J. Kofoed, I. Chorkendorff & J. Onsgaard : *Solid State Comm.* **52** (1984) 283.
- [71] G. Rossi : *Surface Sci. Reports*, **7** (1987) 1.
- [72] A. Fujimori, M. Grioni & J.H. Weaver : *Phys. Rev. B*, **33** (1986) 726.
- [73] I. Abbati, L. Braicovich, U. del Pennino, C. Carbone, J. Nogami, J.J. Yeh, I. Landau, A. Iandelli, G.L. Olcese & A. Palenzona : *Phys. Rev. B*, **34** (1986) 1450.
- [74] S.M. Sze : *Physics of semiconductor devices*, Ed. John Wiley & Sons, New York, 2nd Ed. 1981.
- [75] N.W. Ashcroft & N.D. Mermin : "Solid State Physics", Saunders College, CBS Publishing, Asia Ltd, Philadelphia, 1988 (p. 323, 523).

- [76] S. Auffret : Thèse de docteur de l'Université Joseph Fourier, Grenoble I, 22 mai 1992.
- [77] A.L. Wachs, A.P. Shapiro, T.C. Hsieh & T.C. Chiang : *Phys. Rev. B*, **33** (1986) 1460.
- [78] K.P. Kämper, W. Schmitt, G. Güntherodt & H. Kühlenbeck : *Phys. Rev. B*, **38** (1988) 9451.
- [79] C. Koziol, G. Lilienkamp & E. Bauer : *Phys. Rev. B*, **41** (1990) 3364.
- [80] J.E. Houston, P.J. Feibelman, D.G. O'Neil & D.R. Hamann : *Phys. Rev. B*, **45** (1992) 1811.
- [81] J.E. Houston, C.H.F. Peden, P.J. Feibelman & D.R. Hamann : *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 375.
- [82] T. Miller, A. Samsavar, G.E. Franklin & T.C. Chiang : *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 1404.
- [83] N.B. Brookes, Y. Chang & P.D. Johnson : *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 354.
- [84] K. Siegbahn : *J. Electron. Spectrosc.* **5** (1974) 3.
- [85] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Harim, J. Hehman, G. Johansson, T. Bergman, S.E. Karlsson, I. Lindgren & B. Lindgren : (ESCA), *Nova Acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis*, Ser. IV, Vol. **20**, 1967.

PUBLICATIONS ANNEXES

"Electronic properties of epitaxial Erbium Silicide"

- J.Y. Veillen, T.T.A. Nguyen, D.B.B. Lollman, N. Guerfi & R. Cinti.
· ECOSS-11 (11th European Conference On Surface Science),
SALAMANCA (ESPAGNE), octobre 1990 ;
· SURFACE SCIENCE : 251/252 (1991) 432.

"Oxidation of thin ErSi_{1.7} overlayers on Si(111)"

- N. Guerfi, T.T.A. Nguyen, J.Y. Veillen & D.B.B. Lollman.
· ICFSI-3 (3rd International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces),
ROME (ITALIE), mai 1991 ;
· APPLIED SURFACE SCIENCE : 56-58 (1992) 501.

"A Photoemission study of the inter-diffusion of Si in Er films deposited on Si(111) (7x7) at room temperature"

- D.B.B. Lollman, J.Y. Veillen & T.T.A. Nguyen.
· ECOSS-12, STOCKHOLM (SUEDE), septembre 1991 ;
· SURFACE SCIENCE : 269/270 (1992) 959.

"Surface Electronic structures of Erbium Silicide epitaxially grown on Si(111)"

- J.Y. Veillen, L. Magaud, D.B.B. Lollman & T.T.A. Nguyen.
· ECOSS-12, STOCKHOLM (SUEDE), septembre 1991 ;
· SURFACE SCIENCE : 269/270 (1992) 964.

"The electronic structure of ErSi₂ and YSi₂"

- L. Magaud, J.Y. Veillen, D.B.B. Lollman, T.T.A. Nguyen, D.A. Papaconstantopoulos & F. Cyrot-Lackmann.
· à paraître sur "PHYSICAL REVIEW B" (sous presse).

"The influence of growth techniques on the structure of epitaxial ErSi_{1.7} on Si(111)"

- D.B.B. Lollman, T.T.A. Nguyen, J.Y. Veillen, P. Muret, K. Lefki, M. Brunel & J.C. Dupuy.
· ICFSI-6, PARIS, juin 1992 ;
· à paraître sur "APPLIED SURFACE SCIENCE".

"A Photoemission study of erbium silicide ultra-thin films epitaxially grown on Si(111)"

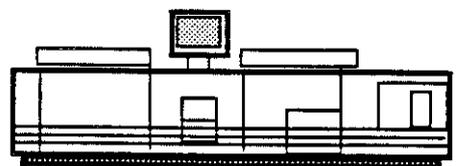
- J.Y. Veillen, D.B.B. Lollman, T.T.A. Nguyen & L. Magaud.
· ICFSI-6, PARIS, juin 1992 ;
· à paraître sur "APPLIED SURFACE SCIENCE".

"Electrical and photoelectrical properties of ErSi_{1.7}/Si junctions"

- P. Muret, G. von Blankenhagen, K. Lefki, T.T.A. Nguyen & D.B.B. Lollman.
· ICFSI-6, PARIS, juin 1992 ;
· à paraître sur "APPLIED SURFACE SCIENCE".



Grenoble, juillet 1992.



*Impression réalisée sur Rank Xerox 5090,
au Service Reprographie du CNRS.*

RESUME

L'objet de ce travail est l'étude des propriétés physico-chimiques du siliciure d'erbium epitaxié et de son interface avec le $Si(111)$. Les principales techniques utilisées sont la photoémission X et UV, la spectroscopie Auger (AES) et la diffraction d'électrons lents (DEL).

Quatre principales méthodes d'élaboration de films par évaporation sous ultra-vide (épitaxie en phase solide, par dépôt réactif, par dépôt alterné et par co-dépôt) ont été mises en œuvre successivement dans le but d'obtenir des couches épitaxiales sans trous. Cette dernière méthode a donné des résultats satisfaisants.

La qualité cristalline du siliciure a été vérifiée principalement en DEL, sa morphologie examinée en MEB. D'autres mesures (RX rasants, SIMS, mesures de résistivité) ont complété la caractérisation des couches.

Les propriétés électroniques des couches épitaxiales de $ErSi_{1.7}(0001)$ ont été explorées en détail. Les mesures des niveaux de cœur de l'Er ($Er\ 4d$, $Er\ 4f$) et du silicium ($Si\ 2p$) et de la transition Auger ont donné un transfert de charge presque nul et une liaison de type métallique entre Er et Si. La bande de valence est formée d'hybridation $Si\ 3p - Er\ 5d$. Sa densité d'états a été mesurée en XPS monochromatisée et en UPS sur siliciure polycristallin, et complétée par l'Auger $Si\ LVV$. La comparaison avec les calculs a montré le rôle déterminant des lacunes sur la structure électronique.

Les relations de dispersion $E(\vec{k})$ dans le plan de la surface en $ErSi_{1.7}(0001)$ et suivant sa perpendiculaire ont été menées respectivement au LEPES et au LURE par UPS angulaire. Les spectres sont très riches en structures. La dispersion est très forte dans le plan de la surface et faible dans la direction perpendiculaire. Des structures stationnaires en énergie ont été détectées et attribuées aux états ou résonances de surface.

L'interface $Er/Si(111)$ fabriquée à température ambiante est très réactive, avec formation d'un mélange de composition proche du disiliciure sur lequel pousse le dépôt métallique contenant du Si dissous. L'interface siliciure/silicium fabriquée par recuit des faibles dépôts à $600\ ^\circ C$ présente des caractéristiques très intéressantes. Pour des dépôts inférieurs à une couverture critique $\Theta_c \sim 0.7\ MC$, le siliciure est sous forme d'un métal bidimensionnel avec sa structure électronique particulière et son diagramme DEL (1×1). Au dessus de Θ_c , la structure électronique est complètement différente, avec l'apparition rapide de la bande de valence du siliciure épais. Le mode de croissance y est plus complexe qu'aux faibles dépôts.

MOTS CLES:

SILICIUM
SILICIURES
TERRES RARES
PHOTOEMISSION

ESCA
EPITAXIE
SURFACES / INTERFACES
RAYONNEMENT SYNCHROTRON

