



**HAL**  
open science

# Spectroscopies des électrons Auger et des pertes d'énergie, et structures fines associées. Application aux interfaces Co-Si et Fe-S

Amar Bensaoula

► **To cite this version:**

Amar Bensaoula. Spectroscopies des électrons Auger et des pertes d'énergie, et structures fines associées. Application aux interfaces Co-Si et Fe-S. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Joseph Fourier grenoble, 1990. Français. NNT: . tel-03382197

**HAL Id: tel-03382197**

**<https://theses.hal.science/tel-03382197>**

Submitted on 18 Oct 2021

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

TO146  
1990/50

1990.6  
(043)N

# THESE

PRESENTEE PAR

**Amar BENSAOULA**

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

de

**L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER  
DE GRENOBLE**

(Arrêté ministériel du 5 Juillet 1984)

( Spécialité : Science des matériaux )

Sujet

SPECTROSCOPIES DES ELECTRONS AUGER ET DES PERTES D'ENERGIE,

ET STRUCTURES FINES ASSOCIEES.

APPLICATION AUX INTERFACES Co-Si et Fe-Si.

Soutenue le : 2-Juillet- 1990.  
devant la commission d'examen :

Président :	J. DERRIEN.
Examineurs:	J. CAZAUX. M. De CRESCENZI. N'GUYEN TAN T.A. J.Y. VEUILLEN

Thèse préparée au Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides  
(LEPES)-CNRS-GRENOBLE.



## REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse a été entièrement réalisé au Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides (LEPES) du CNRS de Grenoble, dirigé successivement par Madame C.Schlenker, Professeur à l'INPG, et Madame Cyrot-Lackmann, Directeur de recherche au CNRS. Je désire leur adresser ici tous mes remerciements pour leur accueil.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur N'Guyen Tan T A, chargé de recherche, qui m'a proposé ce sujet de recherche plein d'intérêt, tant sur le plan expérimental que fondamental. La confiance qu'il m'a accordée m'a permis d'aborder ce travail avec beaucoup d'enthousiasme.

L'aboutissement de cette étude doit beaucoup à Monsieur J.Y.Veuillen, chargé de recherche, qui par sa compétence et son dynamisme m'a fait bénéficier d'un apport constant et fructueux dans mon travail. Je tiens à l'assurer de toute ma gratitude.

Il m'est particulièrement agréable de remercier vivement Monsieur J. Derrien, Professeur à l'université d'Aix-Marseille, pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail. J'apprécie également l'aide précieuse et les discussions fructueuses qu'il m'a accordées. Sa présence dans mon jury de thèse en tant que président du jury est un grand honneur pour moi. Qu'il trouve ici ma plus profonde gratitude.

Qu'il me soit permis ici de remercier Monsieur J.Cazaux, Professeur à l'université de Reims, d'avoir accepté d'effectuer un rapport scientifique sur ce mémoire. Je voudrais lui exprimer toute ma reconnaissance d'avoir consenti à être membre rapporteur du jury.

Je voudrais exprimer mes vifs remerciements à Monsieur M.De Crescenzi, Professeur à l'université de Rome (Italie), pour ses suggestions et ses critiques, qui m'ont été d'un grand secours. Je lui en suis très reconnaissant d'avoir accepté d'être rapporteur scientifique de ma thèse.

J'ai eu la chance de mener ce travail au sein d'une équipe (surfaces et interfaces) très sympathique, dirigée par Monsieur R. Cinti, Directeur de recherche. Qu'il soit particulièrement remercié de m'avoir accueilli dans son groupe.

J'adresse également mes remerciements à tous les membres de l'équipe, avec une marque de sympathie particulière envers Monsieur Brozy, ingénieur, pour la compétence et la minutie avec lesquelles il s'est souvent chargé pendant ses multiples interventions dans la réalisation des dispositifs expérimentaux.

Je voudrais aussi exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur T. Lopez-Rios, Directeur de recherche, avec qui j'ai partagé le bureau pendant des moments difficiles. Il a su m'entourer de sa sympathie et de sa gentillesse. Je ne saurais oublier tous ses encouragements et son soutien moral.



De même, je remercie Madame K. Guibreteau, Mademoiselle S. Prant ainsi que Mademoiselle J. Troussier, pour leur part active dans la frappe de ce mémoire.

Je termine ces remerciements avec une pensée chaleureuse envers mes parents, ma femme et mes deux enfants, qui m'ont tous accordé une grande patience durant toutes ces années.

A tous mes proches.....

*Amar*



# PLAN DU MEMOIRE

PAGES

INTRODUCTION

7

## CHAPITRE-A

### TECHNIQUES D'ANALYSE ET FORMALISMES THEORIQUES

I - GENERALITES.	9
II - LA SPECTROSCOPIE AUGER (AES).	13
II.1 - Mécanisme physique et aspect énergétique.	14
II.2 - Aspect pratique de l'A.E.S .	17
III - LA DIFFRACTION D'ELECTRONS LENTS (DEL)	19
IV - SPECTROSCOPIE DES PERTES D'ENERGIE DES ELECTRONS (ELS).	21
IV.1 - Introduction.	21
IV.2 - Relation constante diélectrique et pertes d'énergie.	22
IV.3 - Les pertes de volume et de surface.	24
V - SPECTROSCOPIE DES PERTES D'ENERGIE PRES DES SEUILS (EELNES).	34
V.1 - Introduction.	34
V.2 - Aspect théorique ( la section efficace inélastique).	37
VI - STRUCTURES FINES DES PERTES D'ENERGIE DES ELECTRONS (EELFS).	41
VI.1 - Introduction.	41
VI.2 - Structures fines en absorption X ( E.X.A.F.S ).	42
VI.3 - Structures fines dans les spectres de pertes d'énergie des électrons.	49
VII - STRUTURES FINES ETENDUES DANS LES SPECTRES AUGER (EX.F.A.S).	63
VII.1 - Introduction.	63
VII.2 - Mécanisme physique de l'EXFAS.	64

VII.3 - L'EXFAS et ses arguments.	70
CONCLUSION.	83
REFERENCES.	

## CHAPITRE-B

### LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL

I - DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE.	89
II - OBTENTION DU VIDE.	91
III - PREPARATION DES ECHANTILLONS.	92
IV - LES ANALYSEURS.	94
V - ACQUISITION DES DONNEES.	96

## CHAPITRE-C

### LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

I - REVUE RAPIDE DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE QUELQUES SYSTEMES "METAL-SILICIUM".	101
I.1 - Les systèmes métaux réfractaires-Si.	101
I.2 - Les systèmes métaux nobles-Si.	102
I.3 - Les systèmes métaux presque-nobles-Si.	104
CONCLUSION.	106
REFERENCES.	109
II - LE SYSTEME Co / Si.	111
II.1 - Généralités.	113
II.2 - Les siliciures de Cobalt ( $Co_2Si$ , $CoSi$ et $CoSi_2$ ).	115
II.3 - Modèle de l'interface $CoSi_2/Si(111)$ .	118

II.4 - Morphologie de la surface de $\text{CoSi}_2$ .	121
II.5 - Résultats obtenus par la spectroscopie ELS.	126
1- Matériaux massifs(Si, Co, $\text{CoSi}_2$ ).	128
2- Interface Co/Si.	131
II.6 - Etude de l'ordre local par la technique EXFAS.	138
(publication)	
<b>REFERENCES.</b>	144
<b>III - LE SYSTEME Fe / Si.</b>	147
III.1 - Généralités.	149
III.2 - Propriétés structurales des siliciures de Fer ( $\text{Fe}_3\text{Si}$ , $\text{FeSi}$ et $\text{FeSi}_2\text{-}\alpha$ ).	151
III.3 - La phase $\beta\text{-FeSi}_2$ .	154
III.4 - Etude du système par AES.	158
1- Cas d'une couche épaisse recuite.	158
2- Interface à température ambiante.	161
III.5 - Analyse du système par la spectroscopie ELS.	173
1- Cas d'un film de Fer massif.	175
2- Effet du recuit sur une couche mince.	178
3- étude en fonction du recouvrement.	180
III.6 - Résultats obtenus par la technique EELNES.	183
III.7 - Etude de l'ordre local par la technique EXFAS.	188
1- Effet du recuit sur un film mince de Fer.	189
2- Ordre local à l'interface.	197
III.8 - Synthèse des résultats.	202
<b>REFERENCES.</b>	205
<b>CONCLUSION GENERALE.</b>	208

-----



## ABREVIATIONS

AES :	Auger Electron Spectroscopy
APS :	Appearance Potentiel Spectroscopy
ARUPS :	Angle Resolved Ultra-violet Photoemission Spectroscopy
BIS :	Bremsstrahlung Isochromat Spectroscopy
CMA :	Cylindrical Mirror Analyser
DEL :	Diffraction des Electrons Lents
EAPFS :	Extended Appearance Potentiel Fine Structure
EELFS :	Electron Energy-Loss Fine Structure
EELNES :	Electron Energy-Loss Near Edge Structure
EXAFS :	Extended X-ray Absorption Fine Structure
EXELFS :	Extended Energy-Loss Fine Structure
EXFAS :	Extended Fine Auger Structure
FDR :	Fontion de Distribution Radiale
IPE :	Inverse Photoemission
LEED :	Low Energy Electron Diffraction
MC (ML)	Monocouche (Monolayer) *
RBS :	Rutherford Back-Scattering
RFA :	Retarding Field Analyser
SEXAFS	Surface-EXAFS
SPE :	Solid Phase Epitaxy
TEM :	Transmission Electron Microscopy.
XANES :	X-ray Absorption Near Edge Structure
XAS :	X-ray Absorption Spectroscopy
XPS :	X-ray Photoemission Spectroscopy
XRD :	X-ray Diffraction
XSW :	X-ray Standing Wave

-----  
(\* ) Une monocouche de Fe ou de Co correspond à  $\approx 7,8.10^{14}$  at/cm<sup>2</sup> pour la face (111) du Si. Soit environ une épaisseur nominale de 0.9Å.



# **INTRODUCTION**



Depuis leur apparition et durant de nombreuses années les contacts métal sur semiconducteur (M / Sc) ont été étudiés essentiellement par des techniques de transport et non locales. On s'aperçoit donc que sur le plan de la physique de telles mesures ne peuvent valider que partiellement les modèles microscopiques développés par les théoriciens pour expliquer l'origine et la nature de la barrière de Schottky BS (ou barrière de potentiel) qui sépare les deux milieux mis en contact. La fixation du niveau de Fermi à l'interface a été examinée dès 1947 par Bardeen qui a suggéré la possibilité de l'existence d'états électroniques intrinsèques au semiconducteur, localisés à la surface. Ce n'est que depuis une vingtaine d'années, suite au développement rapide des sondes spectroscopiques locales particulièrement sensibles à la surface que de nombreuses études expérimentales sur l'interaction M-Sc ont été possibles. Il a été montré que la BS s'établit rapidement à sa valeur d'équilibre  $\Phi_B$  pour des épaisseurs de métal déposées inférieures à la monocouche. Quant aux effets microscopiques qui engendrent la formation de la BS ils sont attribués par tous les auteurs à l'existence d'états localisés à l'interface. Cependant l'interprétation physique de ces états (origine, nature) est encore controversée. La complexité des phénomènes physiques qui ont lieu aux interfaces M-Si ainsi que les différences de comportement (jonction abrupte ou diffuse) d'un système à l'autre ne permettent pas actuellement de décrire de façon systématique l'origine des états qui fixent le niveau de Fermi. Ces études sont directement liées à des préoccupations technologiques, car le contact M-Si est d'une importance fondamentale en microélectronique (contact ohmique ou redresseur). Cependant avant de songer à l'utilisation industrielle il est nécessaire d'optimiser les conditions d'élaboration des matériaux.

L'une des étapes importantes de ces études consiste à sonder l'interface M-Si lors de sa formation à température ambiante. Les comportements observés sont selon les systèmes étudiés, soit une interdiffusion avec formation d'un composé interfacial, soit une croissance couche par couche du métal pur ou encore une nucléation d'îlots tridimensionnels. Les résultats de ces études sont généralement comparés à ceux qui sont

fournis par l'analyse d'une couche épaisse recuite à différentes températures ou du siliciure formé en phase finale.

C'est dans ce contexte que nous avons effectué ce travail sur les deux systèmes : Co / Si(111) et Fe / Si(111). Pour le mener à bien nous avons employé pour nos analyses des techniques de surface donnant accès aux propriétés physico-chimiques, structurales et électroniques des matériaux. Sur le plan technologique l'intérêt des siliciures des métaux de transition tel que le  $\text{CoSi}_2$  est considérable. En effet le  $\text{CoSi}_2$  est métallique et présente une épitaxie quasi-parfaite sur le silicium. Il se caractérise aussi par une bonne stabilité thermique. Son application en microélectronique est orientée vers la physique des composants. Le système Fe / Si a été très peu étudié jusqu'à présent. Il a été montré que suivant la température de recuit à laquelle est préparé le film, deux phases stables de  $\text{FeSi}_2$  peuvent être obtenues, avec des propriétés électriques et cristallographiques différentes. Celle qui retient le plus l'attention est la phase préparée à basse température ( $\beta\text{-FeSi}_2$ ). Elle est semiconductrice avec un gap direct de 0.87 eV, et présente donc un intérêt non négligeable dans le domaine des applications opto-électroniques.

L'autre aspect de notre travail concerne les techniques d'analyse mises en oeuvre pour sonder la structure électronique et l'ordre à courte distance (ordre local) dans les systèmes étudiés. Ces techniques, développées en partie au laboratoire, viennent compléter les analyses menées parallèlement avec des moyens conventionnels tels que la spectroscopie Auger, la diffraction d'électrons lents ou la photoémission, qui donnent respectivement des informations physico-chimiques, structurales ou liées aux propriétés électroniques des matériaux, en particulier la densité d'états occupés. Pour sonder les états vides au-dessus du niveau de Fermi  $E_F$ , d'autres spectroscopies sont maintenant utilisées, comme la photoémission inverse (I.P.E) ou l'absorption X (X-ray Absorption Spectroscopy). Pour déterminer l'ordre local dans un matériau, la technique la plus communément employée est l'E.X.A.F.S (Extended X-ray Absorption Fine Structure), qui nécessite comme l'absorption X (X.A.S) l'utilisation d'un rayonnement synchrotron. Il est donc tout naturel de se tourner vers des techniques de laboratoire, d'utilisation

simple et relativement peu coûteuses, permettant d'accéder à de telles informations. Ces techniques reposent sur l'analyse des structures fines étendues dans les spectres Auger (EXFAS : Extended Fine Auger Structure) et celles qui apparaissent après les seuils de pertes par ionisation d'un niveau de coeur (EELFS : Electron.Energy.Loss.Fine.Structure). L'analyse de la région près des seuils d'ionisation fournit une image de la densité d'états inoccupés (EELNES :Electron Energy Loss Near.Edge Structure). Si l'interprétation des spectres de pertes (EELFS, EELNES) est maintenant acceptée, celle des structures EX.F.A.S reste controversée. Nous avons tenté d'apporter quelques éléments de réponse à ce sujet.

Notre travail a été donc organisé autour de deux objectifs que nous rappelons :

- Un aspect technique lié aux moyens d'analyse.
- Et un aspect matériau qui concerne les deux systèmes Co/Si(111) et Fe/Si(111).

Le Plan du mémoire est le suivant :

Nous consacrerons tout d'abord un chapitre à la description des différentes techniques d'analyses utilisées, pour donner un aperçu sur leurs aspects théoriques et phénoménologiques. Nous nous appuyerons en particulier sur le formalisme mathématique de l'E.X.A.F.S pour décrire le mécanisme physique de l'E.E.L.F.S et de l'EX.F.A.S. Nous présenterons dans un deuxième temps une partie des résultats expérimentaux obtenus avec ces deux techniques sur des matériaux massifs (Fe, Co et Cu) et à l'interface Co/Si(111), pour justifier l'interprétation des structures oscillantes EX.F.A S.

Dans le deuxième chapitre nous décrirons le dispositif expérimental ainsi que les méthodes de préparation des échantillons et les procédures d'acquisition et d'analyse des données.

Le troisième chapitre est organisé en trois parties. Dans la première nous présenterons quelques aspects physico-chimiques des systèmes "métaux de transition-silicium". Les résultats expérimentaux et leurs interprétations seront donnés dans les deux autres parties, successivement pour les systèmes Co/Si(111) et Fe/Si(111).

Nous ferons en fin de mémoire une conclusion générale dans laquelle nous rappellerons nos objectifs avant de résumer l'ensemble des résultats et de conclure.

## CHAPITRE-A

TECHNIQUES D'ANALYSE  
ET  
FORMALISMES THEORIQUES

## CHAPTER 1

THE HISTORY OF THE

1

OF THE

1

## **I - GENERALITES**

Toutes les techniques que nous avons utilisées sont fondées sur l'analyse de la distribution  $N(E)$  des électrons réémis par un solide bombardé par un faisceau d'électrons monoénergétique  $E_p$ . Une telle distribution est représentée sur la Figure-A.1. On peut décomposer ce spectre en deux régions correspondant à des phénomènes physiques différents.

### **Région - I : Désexcitation - Relaxation**

Un électron primaire d'énergie cinétique suffisante peut ioniser un atome d'un matériau en éjectant un électron de l'une de ses couches internes. L'atome excité va ensuite relaxer pour retourner à son état fondamental. Cette désexcitation se produit soit par effet Auger avec émission d'un électron ou émission d'électrons secondaires, soit par fluorescence avec émission d'un photon (Fig-A.2).

Les électrons Auger ont la particularité d'être émis à une énergie cinétique indépendante de l'énergie primaire  $E_p$ , et même du mode d'excitation. Ce phénomène a donné naissance à la spectroscopie des électrons Auger (AES en anglais), utilisée en particulier pour des analyses physico-chimiques. Nous verrons cependant qu'une technique dérivée, dite EXFAS, permet d'obtenir, sous certaines conditions, des renseignements sur l'ordre géométrique local dans les matériaux.

### **Région - II : Diffusion Inélastique**

Dans cette région l'analyse spectrale se fait par rapport à l'énergie du faisceau incident  $E_p$  c'est-à-dire en terme de perte d'énergie d'électrons (E.L.S. Energy Loss Spectroscopy). Le choix de l'énergie primaire et la gamme d'énergie perdue à laquelle on s'intéresse, soit près du pic élastique, soit près des seuils de perte, nous donne accès à diverses techniques spectroscopiques, dont l'analyse permet de remonter, selon le cas, à des informations liées directement aux propriétés électroniques ou structurales.

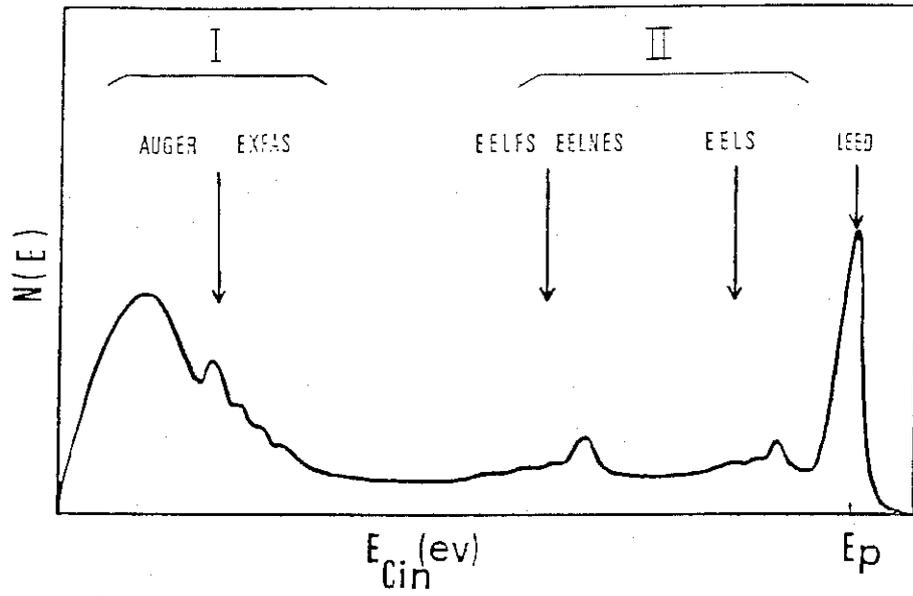


Fig-A.1 Distribution  $N(E)$  des électrons réémis par une surface bombardée par un faisceau d'électrons.

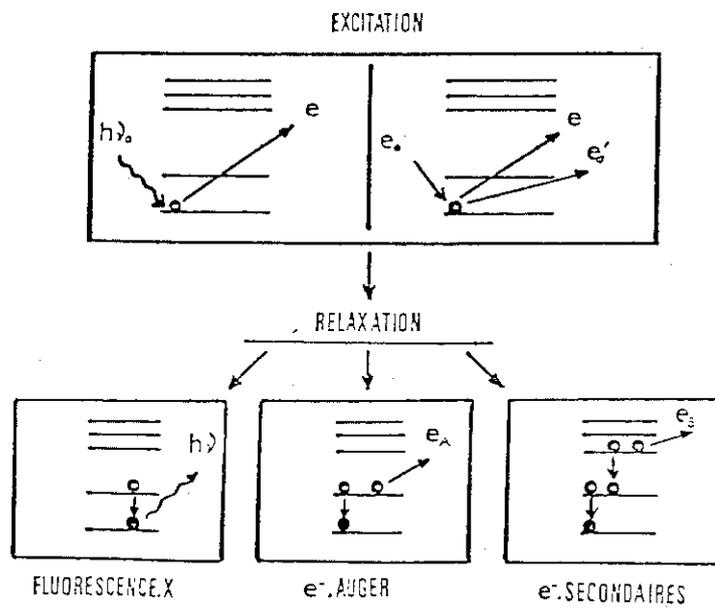


Fig-A.2 Illustration des 3 mécanismes de désexcitation d'un atome.

Ainsi pour des électrons primaires lents de 100-200 eV, la contribution essentielle dans le spectre  $N(E)$  est représentée par des électrons qui ont perdu une partie de leur énergie pour provoquer l'excitation des électrons de valence dans le solide. Ces excitations (collectives : plasmons de surface et de volume) ou (individuelles : transitions interbandes) s'étendent sur une gamme d'énergie de l'ordre de 30 eV après le pic élastique. Cette spectroscopie de perte d'énergie (ELS) est très intéressante car, à travers les informations qu'elle apporte, on a une image de la densité d'états joints ; elle constitue donc un complément à la photoémission.

Si maintenant on utilise un faisceau incident d'électrons plus rapides ( $E_p > 1000$  eV) on peut ioniser certains niveaux de coeur des différents atomes constituant le matériau. On aborde alors d'autres techniques qui renseignent soit sur la densité d'états inoccupés au voisinage du niveau de Fermi si l'on sonde la région près du seuil de perte (technique E.E.L.N.E.S) soit sur l'environnement atomique d'un type d'atome particulier si on se place loin du seuil, où on détecte des oscillations dans la distributions  $N(E)$  (Technique E.E.L.F.S.).

Une fraction des électrons incidents subit uniquement une diffusion élastique (ou quasi élastique), c'est-à-dire sans perte d'énergie. Pour de faible énergies primaires ( $< 200$  eV) la détection de ces électrons permet d'accéder à des informations d'ordre structural, liées à l'arrangement atomique à la surface lorsque celle-ci est ordonnée. Ceci est concrétisé expérimentalement par l'observation d'un diagramme constitué de tâches bien ordonnées. Cette technique est la diffraction des électrons lents (D.E.L.).

Dans la présentation que nous venons de faire de la distribution  $N(E)$  des électrons réémis par la surface, nous ne sommes intéressés qu'à leur énergie en signalant pour chaque région les techniques d'analyse correspondantes. Nous n'avons pas évoqué jusqu'à présent l'origine spatiale de ces électrons. Celle-ci est décrite physiquement par le libre parcours moyen  $\lambda(E)$ . Ce paramètre important en physique des surfaces, rend compte de la probabilité qu'un électron d'énergie donnée puisse être éjecté dans le vide pour être ensuite collecté par l'analyseur. Il est directement lié à l'énergie des électrons

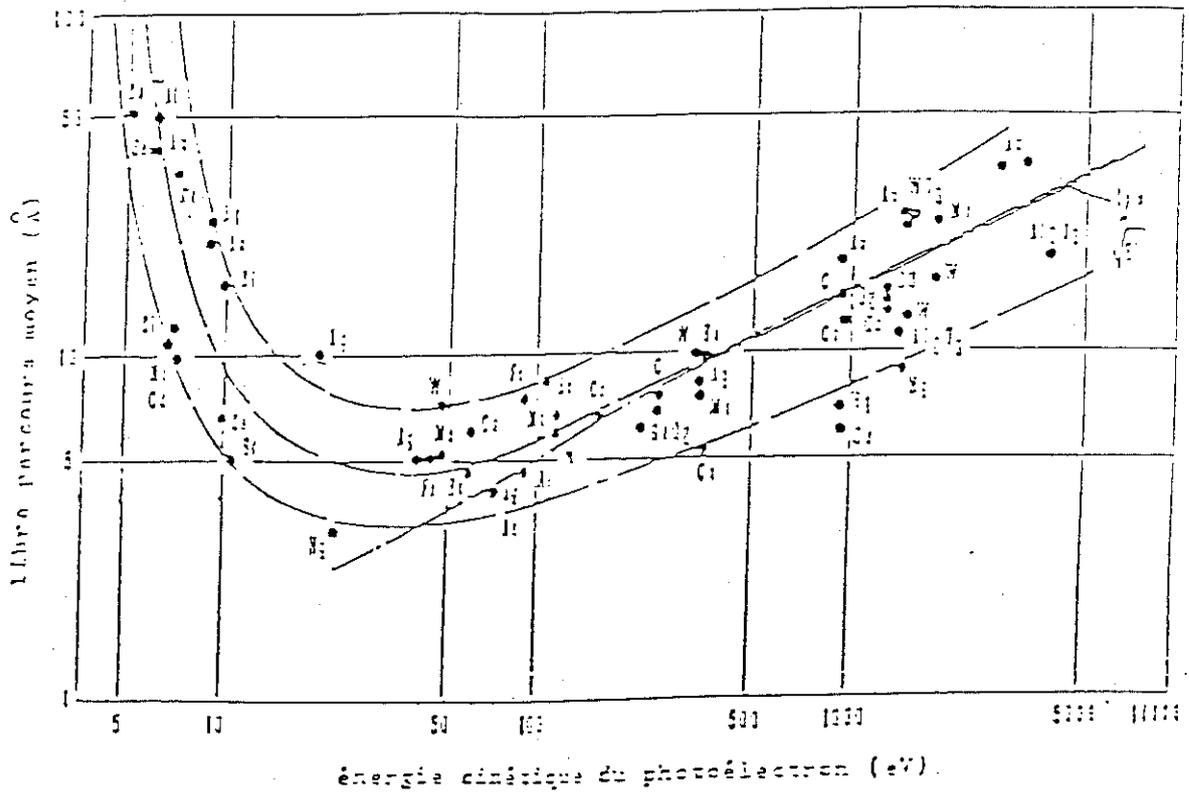


Fig-A.3 Variation du l.p.m en fonction de l'énergie cinétique des électrons réémis par un solide. (Ref 3)

réémis, et caractérise la sensibilité à la surface de ces électrons, selon le mécanisme d'interaction qui est à leur origine.

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire les variations du libre parcours moyen  $\lambda(E)$  des électrons en fonction de leur énergie cinétique. Parmi ces auteurs nous citons D.R. Penn [1] qui a tabulé les valeurs de  $\lambda(E)$  pour divers éléments et pour des énergies supérieures à 200 eV. Seah et Dench [2] ont aussi publié une compilation complète du libre parcours moyen. Ils ont proposé trois modèles analytiques selon qu'on est en présence d'un élément simple ou d'un composé organique ou inorganique. Signalons enfin la courbe universelle publiée par Brundle [3] déduite de résultats expérimentaux sur un certain nombre d'éléments, et qui donne une tendance générale du l. p.m.  $\lambda(E)$  indépendamment du matériau (Fig- A.3).

Il apparait de cela que pour des électrons d'énergie cinétique comprise entre 50 eV et 500 eV, qui est notre domaine d'analyse, les profondeurs d'échappement sont de quelques plans atomiques à une quinzaine d'Angströms. Ce sont donc des régions très localisées près de la surface que nous sondons.

Cette sensibilité spatiale nous donne la possibilité d'étudier soit des interfaces abruptes où la zone interfaciale s'étend sur quelques distances interatomiques, soit des interfaces diffuses avec des régions de transition de quelques dizaines d'Angströms.

## II - LA SPECTROSCOPIE AUGER

Pierre Auger (1925)[4] a mis en évidence ce mécanisme de désexcitation des atomes dans un gaz moléculaire. La technologie d'analyse fondée sur le phénomène qui porte son nom, n'a cependant connu un véritable essor que 30 ans plus tard lorsque J.J. Lander [5] a montré qu'un tel processus peut aussi se produire dans la matière condensée.

Plus tard, avec l'évolution progressive des techniques de surface, la spectroscopie Auger est devenue un moyen d'analyse courant pour les chercheurs dans ce domaine de la physique.

### II.1 - Mécanisme physique et aspect énergétique

Nous avons déjà signalé dans le paragraphe I (Fig-2) que l'effet Auger est un mécanisme de désexcitation non radiative, qui met en jeu trois électrons (Fig-A.4). On peut décomposer ce phénomène en trois étapes :

- 1ère étape : sous l'effet de l'électron primaire d'énergie  $E_0$ , l'atome s'ionise sur un niveau de coeur profond  $E_j$ , en émettant un électron.
- 2ème étape : le trou de coeur est comblé par un électron d'un niveau externe  $k$ .
- 3ème étape : l'énergie gagnée au cours de l'étape 2 est cédée à un électron d'un niveau  $l$ , qui est éjecté dans le vide, avec une énergie cinétique  $E(jkl)$ . Celle-ci s'écrit approximativement :

$$E(jkl) = E(j) - E(k) - E(l) \quad (\text{II.1})$$

où  $E(i)$  est l'énergie de liaison du niveau  $i$  de l'atome considéré. Nous avons aussi vu dans les généralités que l'atome peut se désexciter selon un autre mécanisme, radiatif cette fois, en émettant des photons X de fluorescence, et qui entre en compétition avec l'effet Auger. La figure 5 montre l'importance relative des deux phénomènes en fonction des numéros atomiques des éléments.

#### a) Atome libre

En fait au moment de l'éjection de l'électron Auger, l'atome se trouve dans un état ionisé avec un trou  $k$ . L'expression (II.1) n'est donc qu'une approximation, qui ne tient pas compte de la configuration de l'état final de l'atome doublement ionisé. Dans ces conditions, l'énergie cinétique de l'électron s'écrit [6]:

$$E_{\text{Cin}}(jkl,x) = E_V(j) - E_V(k) - E_V^*(l) \quad (\text{II.2})$$

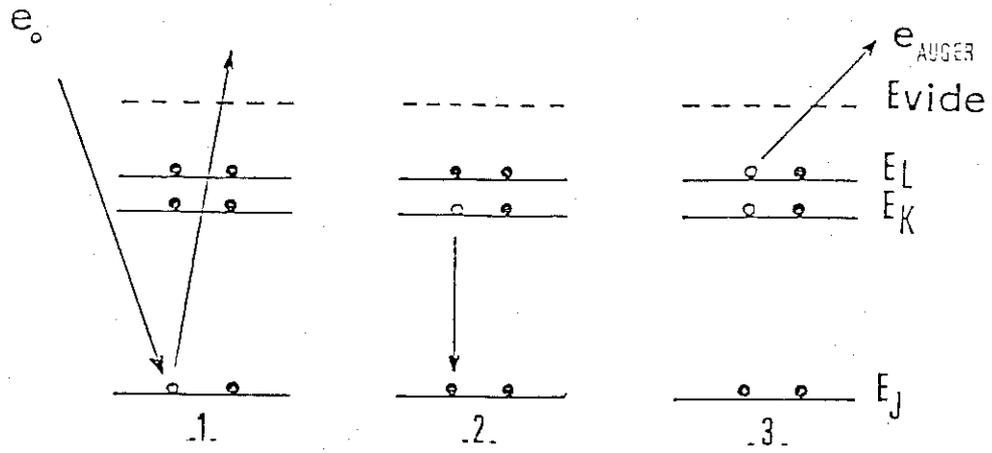


Fig-A.4 Mécanisme d'ionisation et de désexcitation par effet Auger.

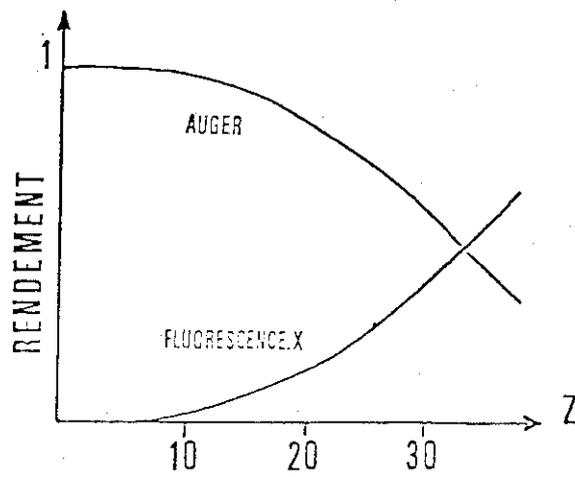


Fig-A.5 Rendements relatifs des deux processus principaux de désexcitation en fonction du No atomique  $Z$ .

où  $E_V^*(l)$  est l'énergie de liaison du niveau l, en présence d'un trou sur le niveau k.

x : fait référence à la configuration final de l'atome, tenant compte du couplage des deux trous de coeur.

V est un indice, adopté pour indiquer que les énergies de liaison sont référencées au niveau du vide.

Pour expliciter un peu plus l'expression (II.2), nous allons maintenant détailler les divers phénomènes de relaxation et d'interaction qui surviennent tout au long du processus. Si on se place dans l'approximation des "orbitales gelées", l'énergie de liaison d'un électron sur son niveau s'écrit d'après le théorème de Koopmans [7]

$$E_V = -\epsilon \quad (\epsilon < 0) \quad (II.3)$$

où  $\epsilon$  est l'énergie monoélectronique de l'orbitale. En fait, suite à l'excitation de l'atome, les autres électrons vont relaxer vers le trou créée, ce qui diminue l'énergie de l'atome ionisé. L'énergie de liaison du niveau considéré va donc diminuer d'une quantité  $E_R$ . C'est la relaxation dite dynamique.

$$E_V = -\epsilon - E_R \quad (II.4)$$

$E_V(j)$  et  $E_V(k)$  représentent les énergies atomiques à la fin des étapes 1 et 2 respectivement.  $E_V^*(l)$  peut être écrit :

$$E_V^*(l) = E_V(l) + F(kl,x) - R(kl)$$

R est la relaxation dite statique.

F est l'énergie d'interaction coulombienne essentiellement entre les deux trous situés sur le même atome. On a donc pour l'atome libre :

$$E_{cin}(jkl,x) = E_V(j) - E_V(k) - E_V(l) + R(kl) - F(kl,x) \quad (II.5)$$

Pour arriver à cette expression nous n'avons à aucun moment fait intervenir l'énergie cinétique des électrons incidents. D'autre part, l'atome étant considéré libre, les effets

réels liés à l'environnement chimique de l'atome quand il est dans le solide, n'interviennent pas non plus. Ce paragraphe n'avait pour but donc, que d'introduire les principes physiques de base donnant lieu à l'émission Auger.

*b) Emission Auger par un solide*

Dans notre cas les électrons Auger sont émis par un solide. En conséquence, doivent intervenir les propriétés spécifiques liées à cet état condensé (liaisons chimiques, niveau de Fermi, bande de valence ...). Ceci a pour effet de modifier les résultats relatifs à l'atome libre. En particulier, il est d'usage d'utiliser le niveau de Fermi comme référence de l'énergie cinétique, plutôt que le niveau du vide. Ceci ajoute la quantité  $e\phi$  (travail de sortie) à l'énergie cinétique de l'électron Auger. D'autre part, l'environnement de l'atome dans le solide va réagir à l'apparition de la double charge positive, consécutive à l'émission Auger, et va écranter cet excès local de charges. Il en résulte que l'énergie cinétique de l'électron émis sera augmentée d'une quantité  $R_e$  (Relaxation extra-atomique) par rapport au cas précédent :

$$E_{\text{cin}}(jkl,x) = E_F(j) - E_F(k) - E_F(l) + R(kl) - F(kl,x) + R_e$$

où  $E_F(i)$  est l'énergie de liaison du niveau (i) dans le solide. L'indice F indique ici que le niveau de Fermi est pris comme origine de l'énergie cinétique de l'électron Auger. Habituellement cette expression est donnée dans la littérature sous une forme réduite, où tous les termes de relaxation et d'interaction trou-trou sont englobés dans un seul facteur  $U_{\text{eff}}^{[8,9]}$  :

$$E_{\text{cin}}(jkl,x) = E_F(j) - E_F(k) - E_F(l) - U_{\text{eff}} \quad (\text{II.6})$$

## II.2 - Aspect pratique de l'A.E.S.

Expérimentalement un spectre Auger est enregistré en mode dérivée  $N'(E)$ . L'ensemble de ces spectres est répertorié dans un livre publié par R.E. Weber et collaborateurs <sup>[10]</sup>. Pour chaque élément, sont portées les transitions Auger relatives aux

différents niveaux de coeur avec les énergies cinétiques correspondantes, ce qui est très pratique pour les expérimentateurs.

La notation adoptée pour désigner les pics Auger se présente sous forme :  $Acc^v$ ,  $Acvv$ ... où la première lettre est le nom de l'élément concerné et où les indices désignent les divers niveaux mis en jeu dans le processus (c symbolise ici les niveaux de coeur K,L,M et v désigne un électron de la bande de valence).

L'exploitation d'un spectre Auger permet d'identifier les espèces chimiques et de suivre leur évolution lors d'un dépôt ou d'un nettoyage du substrat. La spectroscopie Auger est aussi utilisée pour étudier l'influence du milieu dans lequel est plongé l'atome concerné sur la forme et la position des pics relatifs à cet élément. En effet, dans l'expression II.6, les quantités  $E_F(i)$  et  $U_{eff}$  peuvent varier en fonction de l'environnement chimique de l'atome émetteur. Ils induisent ainsi un déplacement du pic ou un changement de sa forme. Ceci peut se traduire par un élargissement (c'est le cas par exemple de la raie  $SiLVV$  du silicium, lorsqu'il est en présence d'un métal réactif) ou un dédoublement du pic dans sa partie inférieure, comme c'est le cas lors de l'oxydation des métaux de transition.

Si la sensibilité à la surface de la spectroscopie Auger n'est pas mise en doute comme nous venons de le voir, elle reste néanmoins d'un intérêt limité quant on veut faire des études plus poussées, telle que l'analyse de la stoechiométrie d'un composé ou l'étude d'un mode de croissance. On se heurte alors à des difficultés sur le choix de certains paramètres d'analyse comme :

- le l.p.m.  $\lambda(E)$  dont la variation avec l'énergie cinétique (Fig-A.3) présente une certaine dispersion et n'est donnée généralement que pour des matériaux purs.
- la transmission de l'analyseur qui dépend aussi de l'énergie cinétique et qui est mal connue.
- enfin la mesure de l'intensité réelle du pic qui contient éventuellement des contributions autre que celle des électrons Auger considérés.

C'est pourquoi les résultats obtenus par cette technique ne sont que des estimations moyennes qui nécessitent souvent des mesures complémentaires par d'autres techniques.

### III - LA DIFFRACTION DES ELECTRONS LENTS (D.E.L)

C'est une technique d'analyse dont le principe est basé sur la diffraction des électrons incidents de faibles énergies ( $E_p < 500$  eV). Pour des électrons ayant des énergies moyennes de 50-150 eV (qui est la gamme d'analyse souvent utilisée), l'information recueillie ne concerne donc que quelques plans atomiques près de la surface. Ce phénomène de diffraction n'est en fait possible que s'il y a compatibilité entre les distances interatomiques et la longueur d'onde associée aux électrons incidents. La relation de De Broglie permet de relier la longueur d'onde  $\lambda$  à l'énergie des électrons par :

$$\lambda(E) = \frac{2\pi\hbar}{mv} = \sqrt{\frac{2\pi^2\hbar^2}{mE}} \quad (\text{III.1})$$

où dans le deuxième membre on reconnaît les caractéristiques corpusculaires de l'électron incident avec :

$m$  : sa masse

$v$  = sa vitesse classique donnée par  $E = \frac{1}{2} m v^2$

$E$  = son énergie cinétique

$\hbar$  = étant la constante de Planck.

Il vient alors :

$$\lambda(\text{Å}) = \sqrt{\frac{150}{E(\text{eV})}} \quad (\text{III.2})$$

Ce qui donne pour les énergies moyennes utilisées des valeurs de  $\lambda(\text{Å})$  du même ordre de grandeurs que les distances interatomiques (1 à 2 Å). Toutefois l'observation effective du



diagramme de diffraction net (taches fines) suppose l'existence d'un certain ordre cristallin à la surface, sur des distances de l'ordre de quelques 100 Å. Si la taille des zones ordonnées devient trop faible (quelques 10 Å) les taches du diagramme s'élargissent pour disparaître ensuite en laissant place à un fond continu quand la surface est totalement désordonnée. Au cours de nos expériences nous avons utilisé cette technique dans deux contextes intimement liés :

- contrôle de la propreté et de la reconstruction du substrat de Si(111). Celui ci se caractérise dans notre cas par un diagramme de type 7 x 7.
- suivi de l'épitaxie des disiliciures de Fer et de Co sur Si(111) 7 x 7.

Notons enfin que la transcription géométrique du diagramme se fait à partir des conditions de diffraction de LAUE, mettant en jeu les paramètres a, b, c du réseau direct et h, k, l du réseau réciproque, ainsi que la construction de la sphère d'Ewald (Fig-A.6).

#### **IV - SPECTROSCOPIE DE PERTES D'ENERGIE DES ELECTRONS :** **(E.L.S)**

##### **IV.1 - Introduction**

Les pertes d'énergie des électrons dans un solide ont reçu l'attention des chercheurs depuis plusieurs dizaines d'années. L'une des premières explications physiques de ce phénomène a été fournie par Pines et Bohm [11], qui ont lié ces pertes en partie aux oscillations de plasma des électrons de conduction (Plasmons).

Dans le cas où des transitions interbandes importantes existent, d'autres structures peuvent apparaître dans les spectres. Dans ce chapitre nous allons nous attacher à décrire les principes physiques de la spectroscopie de pertes d'énergie dans le cadre de la théorie diélectrique [12]. Le matériau sera considéré comme un milieu continu et homogène dont la réponse à une excitation extérieure (ici un faisceau d'électrons incidents d'énergie primaire de 100-200 eV à 10-100 KeV) sera décrite par sa constante diélectrique  $\epsilon(q, \omega)$

[13,14]. Nous ferons ensuite quelques rappels sur les différents types d'excitations possibles dans les matériaux.

#### IV.2 - Relation constante diélectrique et pertes d'énergie [12,16]

Les électrons incidents qui interagissent avec la matière sont considérés comme des charges ponctuelles ayant une vitesse et une trajectoire bien définies dans le solide. Soit  $\rho(r,t)$  la densité de charges associée aux électrons incidents:

$$\rho(r,t) = -e \cdot \delta(r - vt) \quad (\text{IV.1})$$

Ces électrons vont polariser le milieu. Cette polarisation induit un champ électrique  $E_{\text{pol}}$  qui à son tour agit sur les électrons incidents. Ces derniers perdent alors une partie de leur énergie. Soit  $dA$  la quantité d'énergie perdue sur un élément de parcours  $dS$ :

$$-dA = \frac{e}{v} \vec{v} \cdot \vec{E}_{\text{pol}} \cdot dS \quad (\text{IV.2})$$

$\vec{E}_{\text{pol}}$  est lié à la constante diélectrique du milieu par l'équation de Poisson :

$$\text{div} \vec{E}_{\text{pol}} = 4\pi \frac{\rho(r,t)}{\epsilon(q,\omega)} = -\nabla^2 \varphi(r,t) \quad (\text{IV.3})$$

$\varphi(r,t)$  est le potentiel électrique correspondant. Il s'exprime dans l'espace de Fourier par :

$$\varphi(q,\omega) = 4\pi \frac{\rho(q,\omega)}{\epsilon(q,\omega) q^2} \quad (\text{IV.4})$$

où  $\varphi(q,\omega)$  et  $\rho(q,\omega)$  sont les transformées de Fourier respectives de  $\varphi(r,t)$  et  $\rho(r,t)$ . Le potentiel  $\varphi(r,t)$  est perçu par les électrons du solide comme une perturbation qui entraîne des transitions électroniques. Un électron ayant subi une telle transition doit donc acquérir une quantité d'énergie  $\hbar\omega$  avec une quantité de mouvement  $\hbar q$ . Si on désigne par  $dA(q,\omega)$  l'énergie perdue par l'électron incident dans un volume limité de l'espace  $k$  par unité de fréquence et par unité de longueur parcourue il vient :

$$dA(q,\omega) = \hbar\omega \cdot P(q,\omega) \quad (\text{IV.5})$$

où  $P(q, \omega)$  est la probabilité d'interaction électron-solide mettant en jeu une quantité d'énergie  $\hbar\omega$  et un vecteur d'onde  $\vec{q}$  transféré au milieu par unité de longueur. A partir des équations (IV.1) et (IV.4) on peut déduire  $\varphi(q, \omega)$  :

$$\varphi(q, \omega) = - \frac{8\pi e^2}{\epsilon(q, \omega)} \cdot \frac{\delta(qv + \omega)}{q^2} \quad (\text{IV.6})$$

avec

$$\varphi(r, t) = \int \frac{dq}{(2\pi)^3} \int \frac{d\omega}{(2\pi)} \exp i(qr + \omega t) \cdot \varphi(q, \omega) \quad (\text{IV.7})$$

Les équations (IV.1) et (IV.7) permettent d'écrire alors :

$$-\frac{dA}{dS} = \frac{e^2}{\pi^2 v} \int dq \int_0^\infty \omega \cdot d\omega \operatorname{Im} \left[ \frac{1}{\epsilon(q, \omega)} \right] \frac{\delta(qv + \omega)}{q^2} \quad (\text{IV.8,a})$$

$$\text{et} \quad \frac{dA}{dS} = \int \int dq d\omega dA(q, \omega) \quad (\text{IV.8,b})$$

Ce qui donne immédiatement la probabilité d'absorption définie dans l'équation (IV.5):

$$P(q, \omega) = \frac{e^2}{\pi^2 \hbar v} \operatorname{Im} \left[ -\frac{1}{\epsilon(q, \omega)} \right] \frac{\delta(qv + \omega)}{q^2} \quad (\text{IV.9})$$

La relation (IV.9) montre que les propriétés diélectriques du milieu décrites par  $\epsilon(q, \omega)$  sont liées aux pertes d'énergie des électrons dans le solide. C'est pourquoi, la fonction

$\operatorname{Im} [-1/\epsilon]$  est habituellement appelée la fonction de pertes (F.P.) de volume:

$$FP = \operatorname{Im} \left[ -\frac{1}{\epsilon} \right] \quad (\text{IV.10})$$

### IV.3 - Les pertes de volume et de surface:

Dans le paragraphe précédent nous nous sommes intéressés au mécanisme physique des pertes d'énergie et à leur relation avec les propriétés diélectriques du milieu, en faisant abstraction de leur aspect spatial (volume-surface). Rappelons que les premières

expériences de pertes d'énergie ont été menées avec des énergies de faisceaux d'électrons incidents de quelques dizaines de KeV (10-50 KeV), l'analyse se faisant sur les électrons transmis à travers l'échantillon. On sonde alors essentiellement les propriétés relatives au volume, décrites donc par la relation IV.10 [15].

Avec l'apparition de la physique des surfaces et interfaces les chercheurs ont été amenés à adapter la technique aux nouveaux systèmes étudiés en utilisant notamment des énergies primaires beaucoup plus faibles, de quelques dizaines d'eV (100-200 eV) et en opérant en réflexion. Les spectres de pertes contiennent dans ce cas, non seulement les contributions de volume, mais aussi celles liées à la surface. L'importance relative de l'une ou l'autre contribution peut être ainsi accentuée (ou atténuée) en jouant essentiellement sur deux paramètres :

- l'énergie primaire
- adsorption en surface

Ceci donne évidemment une importance de premier plan à la technique de pertes d'énergie pour les études de surface. Cependant l'interprétation quantitative des spectres est souvent difficile et nécessite soit des appuis théoriques (calculs de structures de bandes), soit des mesures optiques complémentaires. C'est pourquoi nous allons voir dans un premier temps, avant d'aborder l'aspect spatial, dans quelles mesures les pertes d'énergie des électrons peuvent être analogues à l'absorption optique. Pour cela il est nécessaire de faire une estimation de la quantité de moment transférée  $\hbar q$ .

#### IV- 3.1 - Calcul du moment transféré pour les pertes d'énergie en réflexion: [18]

Le vecteur d'onde transféré  $q$  est un facteur qui joue un rôle important dans le processus de pertes d'énergie (cf. formule IV.10). Il est directement corrélé à l'angle de diffusion  $\theta$  (Fig. A7).

Au cours de leur interaction avec le solide les électrons subissent une diffusion inélastique qui peut être précédée ou suivie par une diffusion élastique [16,17]. Le moment

total  $\hbar q_T$  transféré au solide est donné donc par la somme des moments mis en jeu au cours des deux processus (Fig- A8,a).

Dans notre cas, nous nous limitons au seul cas inélastique pour lequel l'électron incident d'énergie  $E_0$  perd une quantité d'énergie  $\Delta E$ , donnée par :

$$\Delta E = \frac{P_0^2 - P_s^2}{2m} \quad (\text{IV.11})$$

$\vec{P}_0$  et  $\vec{P}_s$  sont les quantités de mouvement de l'électron incident avant et après la diffusion respectivement. D'autre part la conservation des moments mis en jeu impose :

$$\hbar \vec{q} = \hbar \vec{K}_0 - \hbar \vec{K}_s = \vec{P}_0 - \vec{P}_s \quad (\text{IV.12})$$

qui donne après développement

$$q^2 = K_0^2 + K_s^2 - 2 K_0 K_s \cos \theta \quad (\text{IV.13})$$

où  $\theta$  définit l'angle de diffusion, qui varie pour  $K_s$  donnée entre 0 et  $\theta_{\max}$ , correspondant respectivement à deux valeurs limites  $q_{\min}$  et  $q_{\max}$  du vecteur d'onde transféré.

La figure (A8,b) illustre schématiquement ces deux limites où la valeur maximale de l'angle de diffusion est donnée par :

La figure (A8,b) illustre schématiquement ces deux limites où la valeur maximale de l'angle de diffusion est donnée par :

$$\theta_{\max} = \arcsin \sqrt{\frac{\Delta E}{E_0}} \quad (\text{IV.14})$$

Comme nécessairement  $\Delta E \leq E_0$  et  $\theta \leq \theta_{\max} \leq \frac{\pi}{2}$ , ceci implique qu'en réflexion la diffusion inélastique doit être accompagnée d'une diffusion élastique (Fig-A8,a)

Il apparait donc que :

a) Pour une diffusion d'angle  $\theta = \theta_{\max}$  ; le vecteur d'onde transféré est :

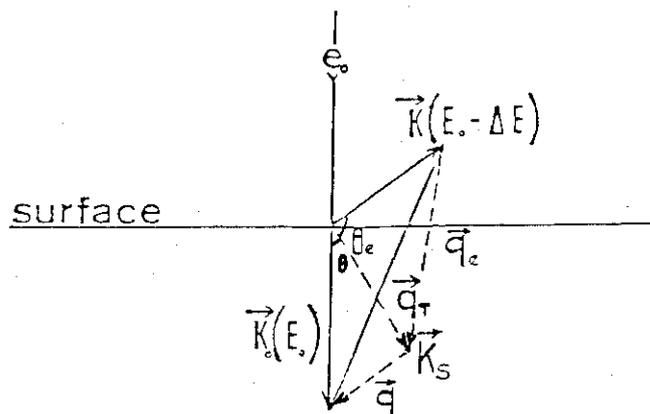


Fig-A.7 Processus global de diffusion d'un électron par un solide.  
 $q_{\perp}$  est le moment total (élastique  $q_e$  et inélastique  $q_i$ ) transféré au solide.

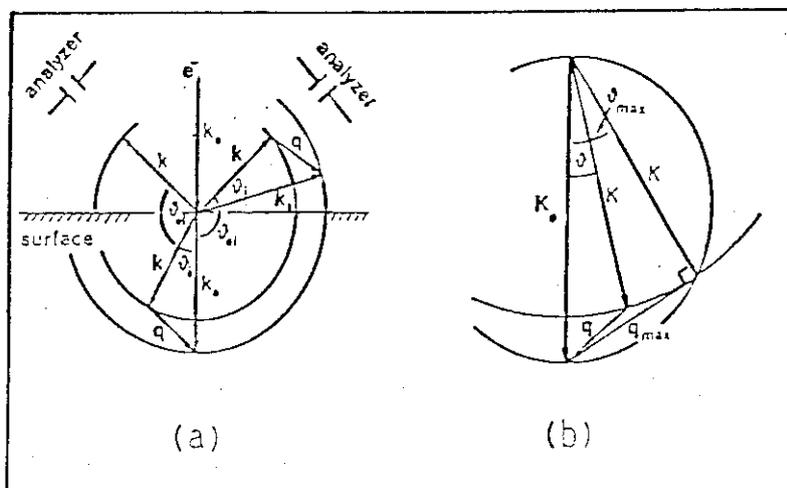


Fig-A.8 -a) Diffusion inélastique précédée (à droite) suivie (à gauche) par une diffusion élastique.  
 -b) Partie inélastique  $q_i$  du moment total, limitée par  $q_{\max}$  pour un angle de diffusion maximal  $\theta_{\max}$ . (Ref 18).

$$q_{\max}^2 = K_0^2 - K_s^2$$

$$\text{soit } q_{\max} = \sqrt{\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right) \Delta E} \quad (\text{IV.15})$$

b) L'autre cas limite correspond à une diffusion à angle nul ( $\theta = 0$ ) et donne :

$$\vec{q}_{\min} = \vec{K}_0 - \vec{K}_s \quad (\text{IV.16})$$

$$\text{soit } q_{\min} = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} [\sqrt{E_0} - \sqrt{E_0 - \Delta E}] \quad (\text{IV.17})$$

Remarquons que dans ce cas le moment transféré dépend de l'énergie primaire  $E_0$ . La figure A9,b montre les variations de  $q_{\max}$  et  $q_{\min}$  en fonction des énergies mises en jeu. Expérimentalement les énergies primaires utilisées sont généralement de l'ordre de 100 à 200 eV et l'analyse se fait sur des gammes d'énergie perdue de 5 à 20 eV. Ce qui donne pour le vecteur d'onde transféré  $q_{\min}$  des valeurs de 0.1 à 0.5  $\text{\AA}^{-1}$ . Dans ces conditions ( $\Delta E \ll E_0$  et  $q$  faible), l'équation IV.17 peut se réduire à :

$$q_{\min} \approx k_0 \theta_e \quad (\text{IV.18,a})$$

$$\text{où } \theta_e \approx \frac{\Delta E}{2E_0} \quad (\text{IV.18,b})$$

La constante diélectrique dite "longitudinale" qui apparait dans (IV.9) n'est pas nécessairement la même (pour  $\omega$  donnée) que celle dite "transverse" déduite des mesures optiques. Néanmoins, il est connu [16,18] que pour les faibles moments transférés ( $q$  petit par rapport à la dimension de la zone de Brillouin), on peut remplacer  $\epsilon(\omega, q \sim 0)$  dans IV.9 par la constante diélectrique optique  $\epsilon(\omega)$ . Vu les conditions dans lesquelles nous travaillons - mode réflexion, faible énergie primaire, et sans résolution angulaire - il n'est pas a priori évident de satisfaire la condition  $q \sim 0$ . Cependant, il a été démontré expérimentalement [19] que même dans ce cas le moment effectif transféré reste faible et que les spectres de pertes étaient généralement en bon accord avec les fonctions de pertes calculées à partir des données optiques. Il faut signaler toutefois que des transitions

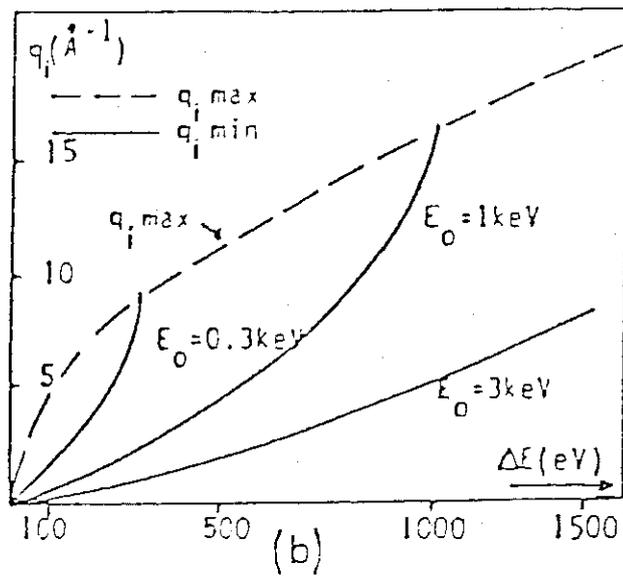
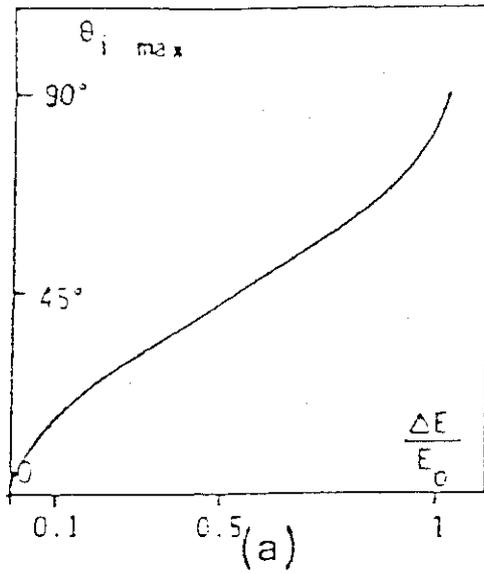


Fig-A.9 -a) Variation de l'angle de diffusion  $\theta_{max}$  en fonction  $\Delta E/E$ .  
 -b) Variation de  $q_{min}$  et  $q_{max}$  en fonction de  $\Delta E/E$  pour différentes valeurs de  $E_0$ . (Ref 18).

interdites par les règles de sélections dipolaires sont néanmoins observées parfois en E.L.S. C'est le cas par exemple du Fer [19].

#### IV.3.2 - Fonction de perte de surface:

Dans le cas où la diffusion inélastique de l'électron primaire a lieu à l'extérieur du solide, la probabilité de perte  $P(\omega, \vec{q})$  est proportionnelle à la fonction de perte de surface, qui s'écrit :

$$PS = \text{Im} \left[ \frac{-1}{1 + \epsilon(q, \omega)} \right]$$

Plus généralement, le nombre total d'électrons ayant subi une diffusion inélastique s'écrit, en tenant compte des contributions de surface et de volume :

$$N(\omega, q) = A \text{Im} \left[ \frac{-1}{\epsilon(\omega, q)} \right] + B \text{Im} \left[ \frac{-1}{1 + \epsilon(\omega, q)} \right]$$

A et B sont aussi fonction de l'énergie des électrons incidents. On a constaté expérimentalement (cf. par exemple la réf. 19) que la contribution des pertes de surface s'atténuait par rapport à celle des pertes de volume quand l'énergie des électrons primaires augmente ( $E_p > 100$  eV).

#### IV.3.3 - Excitations collectives de volume (Plasmons)

L'ensemble des électrons de conduction d'un bon métal peut être assimilé généralement à un gaz d'électrons libres, de densité de charges à l'équilibre égale à  $n_0$ . Dans le cas des semi-conducteurs ou des isolants il est plus judicieux de considérer le modèle de Lorentz où on suppose que les électrons liés se comportent comme des oscillateurs, et participent aux pertes avec une certaine fréquence propre. Les oscillations de plasma (plasmons) sont des excitations collectives longitudinales du gaz d'électrons libres. Les équations de Maxwell donnent :

$$\text{Rot } \vec{H} = \vec{0} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \Rightarrow \epsilon_L(\omega, \vec{q}) \cdot \vec{E}_L(\omega, \vec{q}) = \vec{0} \quad (\text{IV.19})$$

où  $\vec{E}_L(\omega, \vec{q})$  est la composante longitudinale du champ électrique qui doit rester finie, en l'absence de champ électrique extérieur. On obtient alors l'équation de dispersion, qui donne la fréquence d'oscillation  $\omega_p$  :

$$\epsilon_L(\omega_p, \vec{q}) = 0 \quad (\text{IV.20})$$

Remarquons que cette condition correspond à un pôle de la fonction de perte de volume. L'expression de  $\epsilon_L(\omega, \vec{q})$  a été calculé pour un gaz d'électrons libres par Lindhard [16].

$$\epsilon(\omega, \vec{q}) = 1 - \frac{e^2}{\epsilon_0 q^2} \sum_{\vec{K}} \frac{f(\vec{K} + \vec{q}) - f(\vec{K})}{E(\vec{K}) - E(\vec{K} + \vec{q}) - \hbar\omega + i \frac{\hbar}{\tau}} \quad (\text{IV.21})$$

où  $\frac{1}{\tau}$  est l'amortissement ( $\rightarrow 0$ ) et  $f(\vec{K})$  est la fonction de Fermi-Dirac.

Dans le cas des excitations collectives tous les électrons du solide sont excités au dessus de leurs fréquences propres, et de ce fait l'expression IV.21, se réduit à :

$$\epsilon(\omega, q) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (\text{pour } \tau \rightarrow \infty) \quad (\text{IV.22})$$

$\omega_p$  est la pulsation propre de l'excitation collective ou "Plasmon de volume". Elle est donnée en fonction de la densité électronique ( $n$ ) par :

$$\omega_p = \left( \frac{4\pi n e^2}{m} \right)^{1/2} \quad (\text{IV.23})$$

#### IV.3.4 - Excitation collectives de surface (Interface)

Les excitations collectives des électrons peuvent aussi se manifester aux limites géométriques du plasma [16]. Les oscillations sont alors liées à la présence de la surface et sont habituellement nommés "plasmons de surface". L'existence de ces excitations collectives de surface est due au fait que les fluctuations de la densité de charges localisées en surface sont des ondes longitudinales se propageant le long de la surface, comme l'a

montré Ritchie [12]. Le déplacement de ces charges en surface produit un champ électrique ayant une composante normale et une parallèle à la surface.

La fréquence d'oscillation de ces ondes est liée au vecteur d'onde parallèle à la surface, par une relation de dispersion qui peut être obtenue à partir des équations de Maxwell. A la surface d'un solide de fonction diélectrique  $\epsilon_1(\omega)$  la composante normale  $D_n$  du vecteur déplacement électrique doit être continue soit :

$$\epsilon_1 E_1^n(0) = \epsilon_0 E_0^n(0) \quad (\text{IV.24,a})$$

où  $\epsilon_0$  est la constante diélectrique du vide ( $\epsilon_0 = 1$ ). D'autre part, en absence de champ électrique extérieur et tenant compte de la symétrie du système, on doit avoir :

$$E_1^n(0) = -E_0^n(0) \quad (\text{IV.24,b})$$

il vient alors :

$$\epsilon_1(\omega) + 1 = 0 \quad (\text{IV.25})$$

qui est la relation de dispersion du plasmon de surface. Cette condition correspond à un pôle de la fonction de perte de surface (PS) donnée au (§-IV.3.2).

Plus généralement si on considère maintenant trois

milieux, A et C semi-infinis et B d'épaisseur d

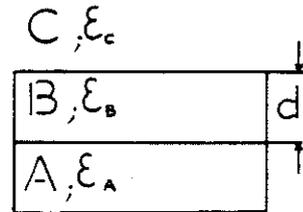
(Fig. ci-contre) l'équation aux valeurs propres des

plasmons de surfaces s'exprimera par [21] :

$$\left(1 + \frac{\epsilon_B}{\epsilon_A}\right) \left(1 + \frac{\epsilon_B}{\epsilon_C}\right) \left(1 - \frac{\epsilon_B}{\epsilon_A}\right) \left(1 - \frac{\epsilon_B}{\epsilon_C}\right) = \exp(-2qd) \quad (\text{IV.27})$$

Dans le cas où le milieu C est le vide ( $\epsilon_C = 1$ ) l'équation IV.25, se réduit à :

$$\epsilon_{\text{eff}}(\omega) + 1 = 0 \quad (\text{IV.28})$$



$$\text{où } \epsilon_{\text{eff}}(\omega) = \epsilon_B \frac{1 - \Delta \cdot \exp(-2qd)}{1 + \Delta \cdot \exp(-2qd)}$$

$$\text{et } \Delta = (\epsilon_B - \epsilon_A) / (\epsilon_B + \epsilon_A)$$

Pour un tel système réalisé généralement en déposant un matériau d'épaisseur  $d$  sur un substrat, l'existence de deux interfaces vide/dépôt et dépôt/substrat suggère que chacune doit avoir un mode propre qui ne dépend que des propriétés diélectriques des deux milieux en contact. Ces deux modes seront couplés si l'épaisseur du dépôt est telle que  $qd < 1$  [21]. Expérimentalement, pour des énergies primaires de 200 eV et des moments transférés  $q \approx 0.2$  (d'après V 18,a,b) obtenus pour des pertes de l'ordre de  $\Delta E \sim 10$  eV, le couplage des deux modes d'interface est susceptible de se produire à des épaisseurs  $\leq 5 \text{ \AA}$ . Dans le cas où  $qd > 1$  le mode d'interface dépôt-vide tend vers le mode de surface du dépôt [21].

#### IV.3.5 - Cas des transitions électroniques individuelles:

Dans le cas des excitations collectives mettant en jeu un ensemble d'électrons libres, on a vu (§ IV.3.3) que l'énergie de ces modes était supérieure à toute énergie  $\Delta E$  relative à toute transition électronique entre deux états  $\vec{K}$  et  $\vec{K} + \vec{q}$  [16]. Si maintenant on suppose que l'apport d'énergie de la perturbation est exactement égal à la quantité d'énergie nécessaire pour de telles transitions, c'est à dire :

$$\hbar\omega = E(\vec{K} + \vec{q}) - E(\vec{K}) \quad (\text{IV.29})$$

On aura des excitations dites "Interbandes". Et tout se passe comme si on avait des électrons liés se comportant comme des oscillateurs de fréquence propre  $\omega_n$ , qui correspondent à des transitions d'énergie  $\hbar\omega_n$ . Le terme de la sommation dans l'expression  $\epsilon(q,\omega)$  (IV.21) devient alors imaginaire pur et tend vers l'infini (pour  $\tau \rightarrow \infty$ ) ceci se traduit par un maximum dans la partie imaginaire  $\epsilon_2$  de la fonction diélectrique  $\epsilon(q,\omega)$ , tandis que sa partie réelle  $\epsilon_1$  devient presque nulle au voisinage de  $\hbar\omega_n$ .

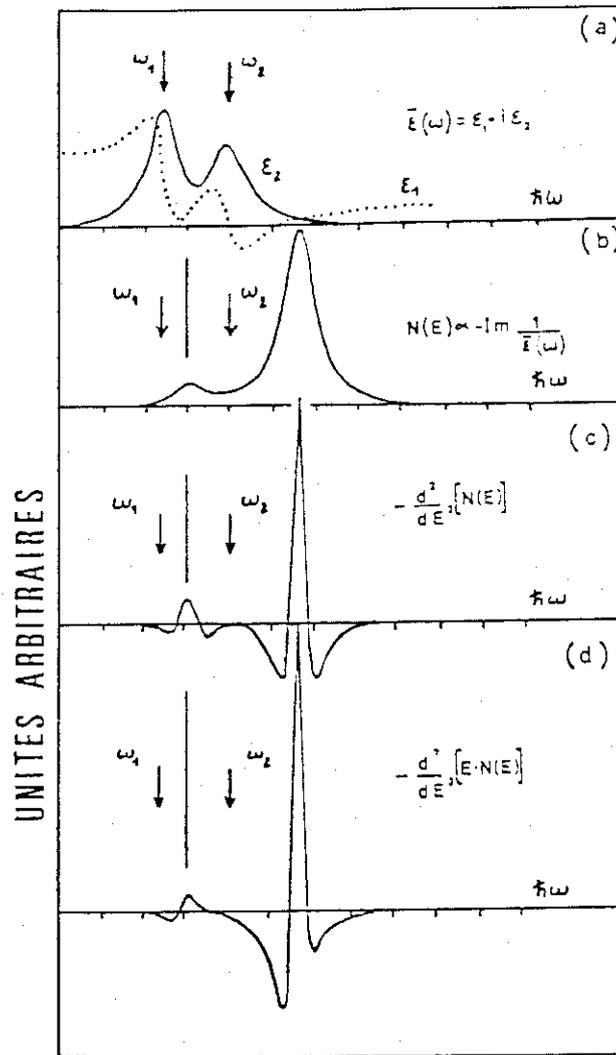


Fig-A.10 -a) Oscillateur de Lorentz simulant deux transitions interbandes.

-b) et c) montrent respectivement la fonction de pertes et sa dérivée seconde.

d) représente la fonction de pertes expérimentale. (Ref 23).

Signalons enfin que ces transitions interbandes peuvent aussi avoir un caractère spatial et se produire entre des états de surface ou de volume, avec souvent des énergies plus faibles que les excitations collectives. Expérimentalement le spectre E.L.S. est donnée par la dérivée seconde de  $E.N(E)$ , où  $N(E)$  est proportionnelle à la fonction de perte définie par  $\text{Im}(-1/\epsilon)$ . Pour voir l'influence de la dérivation sur les structures de pertes, regardons les spectres simulés (Fig-A 10)<sup>[22]</sup> pour deux oscillateurs de Lorentz de fréquences  $\omega_{01}$  et  $\omega_{02}$ , dont la fonction diélectrique totale s'écrit :

$$\epsilon(\omega) = 1 + \omega_p^2 \sum_{j=1}^2 \frac{f_j}{\omega_{oj}^2 - \omega^2 + i \frac{\omega}{\tau}}$$

$\omega_p$  étant la fréquence de plasma et  $f_j$  la force d'oscillateur. La fonction de perte ainsi que sa dérivée seconde présentent deux pics bien marqués. Cependant le point important qu'il faut souligner concerne la position des maxima de  $\epsilon_2(\omega)$  correspondant aux énergies des transitions. En effet, ceux-ci ne coïncident pas avec ceux de la fonction de perte ou de ses dérivées, comme il est souvent supposé dans la littérature. Ils sont plutôt localisés entre deux pics successifs de la fonction de perte, et si ceux-ci sont bien séparés on obtient un accord entre les énergies des minima des spectres mesurés en  $(-\frac{d^2}{dE^2} E.N(E))$  et les énergies des maxima de  $\epsilon_2$ .

Nous verrons dans le chapitre consacré aux résultats expérimentaux que cet aspect ressort aussi entre les spectres de pertes ELS et les mesures optiques, dans le cas du Fer.

## V - SPECTROSCOPIE DES PERTES D'ENERGIE PRES DES SEUILS: (EELNES)

### V.1. - Introduction

La technique des pertes d'énergie offre une autre possibilité en plus de l'étude des excitations collectives et des transitions interbandes des électrons faiblement liés. En effet, l'utilisation d'un faisceau d'électrons primaires d'énergie supérieure à 1 keV permet à ces électrons incidents de perdre des quantités d'énergie suffisantes pour ioniser les niveaux

de coeur quasi-atomiques profonds. Ces excitations dites "de coeur" fournissent deux types d'informations :

- Leur caractère atomique propre à l'espèce chimique considérée dans son environnement local donne accès aux propriétés structurales à travers les oscillations qui apparaissent loin des seuils d'ionisation ( $\Delta E > 30$  eV) et qui sont caractéristiques de la coordination de l'atome absorbeur. C'est la technique EELFS (Energy Electron Loss Fine Structure) que nous aborderons par la suite.

- l'autre particularité de ces excitations se manifeste dans la région des seuils où on observe des structures dues aux transitions électroniques vers des états inoccupés proches du niveau de Fermi. C'est la technique EELNES (Electron Energy Loss Near Edge Structure) qui fait l'objet de ce paragraphe.

Ce deuxième aspect est relié aux propriétés électroniques du matériau et il rend cette technique compétitive avec d'autres spectroscopies comme la BIS (Breemstrahlung Isochromat Spectroscopy), la photoémission inverse (IPE) ou encore l'absorption X (XAS). Toutes ces techniques permettent, comme l'EELNES, l'étude de la densité d'états inoccupés au dessus du niveau de Fermi. L'étude de ces états vides est tout aussi importante que celle des états occupés, en physique du solide. C'est pourquoi ces techniques ont pris maintenant un essor significatif face à la spectroscopie de photoémission qui explore les états électroniques occupés au dessous du niveau de Fermi (Fig-A.11). Dans le cas de la technique EELNES, basée sur la diffusion inélastique des électrons, le mécanisme physique des pertes est le même que celui décrit au paragraphe IV, où nous avons notamment montré que la fonction de perte s'exprime par  $\text{Im}(-\frac{1}{\epsilon})$ .

Cependant pour ces électrons excités qui appartiennent à des niveaux de coeur profonds d'énergie de liaison  $E_B > 20$  eV, la partie imaginaire  $\epsilon_2$  de la fonction diélectrique est généralement faible devant la partie réelle  $\epsilon_1$  qui est alors de l'ordre de l'unité :

$$\text{Im}(-\frac{1}{\epsilon}) \sim \epsilon_2$$

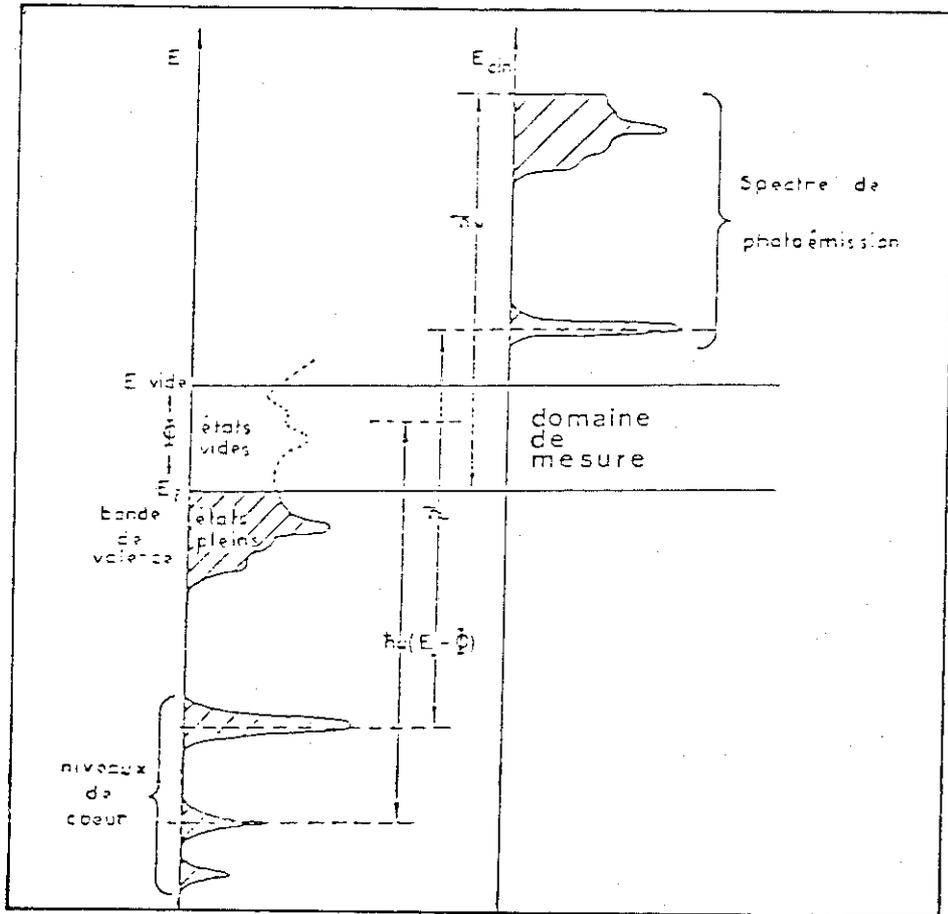


Fig-A.11 Schéma d'une structure électronique et d'un spectre de photo-émission.

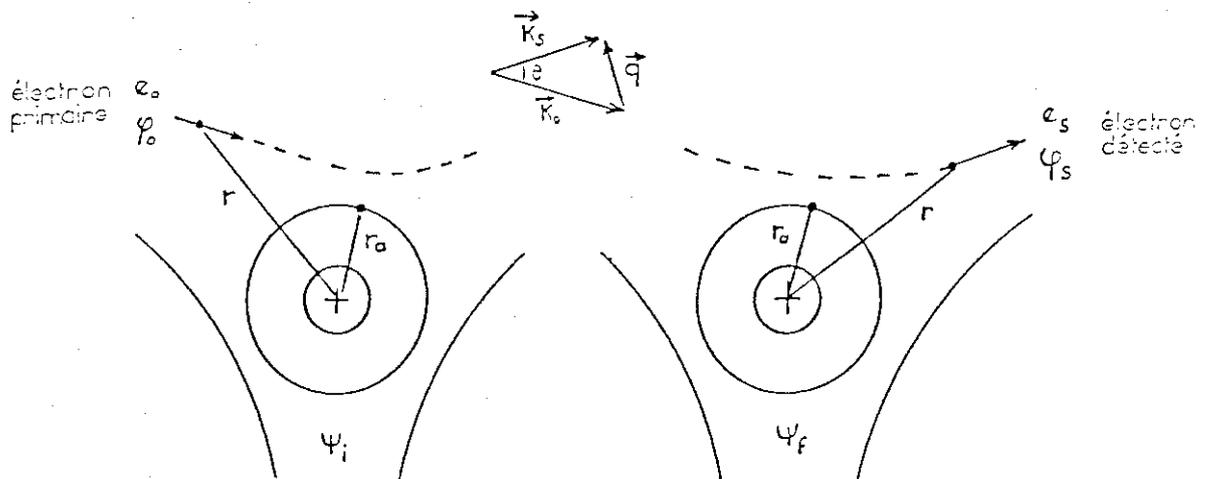


Fig-A.12 Interaction d'un électron primaire ( $e_0$ ) avec le potentiel Coulombien d'un atome.  $\psi_i$  et  $\psi_f$  étant les fonctions d'onde du système avant et après l'interaction.

Le spectre de pertes peut donc être convenablement décrit par le seul comportement de  $\epsilon_2$ , ce qui donne une certaine analogie avec l'absorption optique.

### V.2 - Aspect théorique (La section efficace inélastique):

Si dans le processus de pertes les électrons diffusés inélastiquement perdent une énergie  $\Delta E$  très faible devant leur énergie primaire  $E_0$ , ou aussi bien si l'électron lié sur son orbitale de rayon  $r_a$  a une vitesse  $v_a$  beaucoup plus petite que celle des électrons incidents  $v_0$  (Fig-A.12), alors l'approximation de Born devient applicable. Dans ces conditions la probabilité de transition entre l'état initial d'énergie  $E_i$  de l'atome neutre et l'état excité d'énergie  $E_f$  s'exprime par [23] :

$$d\omega_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| M_{E, P_s}^{E_0, P_0} \right| \cdot \delta \left[ \frac{P_0^2 - P_s^2}{2m} - (E_f - E_i) \right] \cdot \frac{d^3 P_s}{(2\pi\hbar)^3} \quad (\text{V.1})$$

La présence de la fonction de Dirac  $\delta$  garantit la conservation de l'énergie :

$$\frac{P_0^2 - P_s^2}{2m} = E_f - E_i \quad (\text{V.2})$$

où 
$$\Delta E = \frac{P_0^2 - P_s^2}{2m}$$

est la perte d'énergie cinétique des électrons incidents.

$M$  représente l'élément de matrice qui décrit l'interaction entre les électrons incidents et l'atome. Elle exprime par :

$$M = \langle \psi_f \varphi_s | U(r) | \psi_i \varphi_0 \rangle \quad (\text{V.3})$$

où

$U(r)$  est l'interaction coulombienne entre l'électron incident d'une part et les électrons et le noyau de l'atome neutre d'autre part :

$$U(r) = \frac{Ze^2}{r} - \sum_{a=1}^Z \frac{e^2}{|r - r_a|} \quad (\text{V.4})$$

$r$  est la position de l'électron libre par rapport au noyau atomique considérée comme une origine fixe .

$r_a$  étant le rayon de l'orbitale atomique de l'électron lié (fig. A.12).

$\psi_i$  et  $\psi_f$  sont les fonction d'onde du système avant et après l'interaction avec les électrons incidents.

$\varphi_0$  et  $\varphi_s$  représentent respectivement les fonctions d'onde de l'électron libre avant et après la diffusion. Elles s'écrivent en représentation  $\vec{r}$  d'ondes planes :

$$\begin{aligned}\varphi_0 &\sim \exp(i\vec{K}_0 \cdot \vec{r}) \\ \varphi_s &\sim \exp(i\vec{K}_s \cdot \vec{r})\end{aligned}\quad (\text{V.5})$$

Au cours de son passage dans le potentiel atomique l'électron incident transfère une partie de son moment à l'atome :

$$\vec{q} = \vec{K}_0 - \vec{K}_s \quad (\text{V.6})$$

En tenant compte des expressions V.4 à V.6, l'élément de matrice  $M$  dans V.3 devient :

$$M = \left( \frac{m}{p_0} \cdot \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \right)^{\frac{1}{2}} \langle \psi_f | \int e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d^3r \left( \frac{Ze^2}{r} - \sum_a \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_a|} \right) | \psi_i \rangle \quad (\text{V.7})$$

qui contient deux termes :

- le premier en :  $\int \frac{e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}}{r} d^3r$  est la transformée de Fourier du potentiel coulombien  $\frac{1}{r}$

qui donne  $4\pi/q^2$ . Sa contribution est donc nulle du fait de l'orthogonalité des fonctions d'ondes atomiques  $\psi_f$  et  $\psi_i$ .

- l'autre terme en  $\int \frac{e^{-iqr}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_a|} d^3 r$  coïncide formellement avec la composante de Fourier du potentiel crée en  $\mathbf{r}$  par une distribution de charges  $\rho = -e \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a)$ . Sa contribution est en  $4\pi/q^2 \exp(-iqr_a)$ .

Si on injecte ces résultats dans l'expression de la probabilité de transition  $\omega_{if}$  (V.1), celle-ci devient :

$$d\omega_{if} = \left( \frac{2me^2}{\hbar^2} \right)^2 \cdot \frac{1}{P_0 q^4} \left| \langle \psi_f | \sum_a e^{-iqr} q | \psi_i \rangle \right|^2 \cdot \delta \left( \frac{P_0^2 - P_s^2}{2m} - E_f + E_i \right) d^3 P_s \quad (\text{V.8})$$

Le passage en coordonnées sphériques permet de supprimer le terme en  $\delta$  :

$$d^3 P_s = P_s^2 \cdot dp_s d\Omega = \frac{1}{2} P_s d(P_s^2) \cdot d\Omega \quad (\text{V.9})$$

où  $d\Omega$  est l'élément d'angle solide dans lequel l'électron possède une certaine probabilité d'être diffusé. En intégrant sur l'élément  $d(P_s^2)$ , on obtient la section efficace d'ionisation, qu'on écrit :

$$\frac{d\sigma_{if}}{dE} = \left( \frac{2me^2}{\hbar^2} \right)^2 \cdot \frac{P_s}{P_0} \cdot \frac{1}{q^4} \left| \langle \psi_f | \sum_a e^{-iqr} q | \psi_i \rangle \right|^2 \cdot d\Omega \quad (\text{V.10})$$

Cette formule exprime la probabilité pour que l'électron soit diffusé dans un élément d'angle solide  $d\Omega$  et que l'atome passe de l'état initial  $|\psi_i\rangle$  à un état excité  $|\psi_f\rangle$ . Il est toutefois commode de rapporter la section efficace non pas à l'élément angulaire  $d\Omega$ , mais à l'élément  $dq$  des valeurs absolues du moment transféré  $q$ .

$$q^2 = K_0^2 + K_s^2 - 2K_0 K_s \cos\theta \quad \theta = \left( \vec{K}_0, \vec{K}_s \right)$$

$$qdq = K_0 K_s \sin\theta d\theta = \frac{K_0 K_s}{2\pi} \cdot d\Omega \quad (\text{V.11})$$

En tenant compte de la vitesse  $v_0 = \frac{\hbar K_0}{m}$  de l'électron incident, on arrive à l'expression de la section efficace différentielle d'interaction d'un électron incident avec un électron de l'atome absorbeur [23].

$$\frac{d\sigma_{if}}{dE dq} = 8\pi \left( \frac{e^2}{\hbar v_0} \right)^2 \cdot \frac{1}{q^3} \left| \langle \psi_f | \sum_a e^{-iqr} | \psi_i \rangle \right|^2 \quad (\text{V.12})$$

L'expression V.12 de la section efficace inélastique a été établie dans le cadre de l'approximation de Born. Elle reste donc valable tant que  $v_a/v_0 \ll 1$ . Nous allons maintenant voir dans quelles mesures on peut la comparer à l'absorption X. Supposons pour cela que le produit  $qr_a$  est très petit devant l'unité ( $qr_a \ll 1$ ) de sorte que le terme en exponentielle puisse être développé en puissance de  $qr_a$  :

$$e^{-iqr_a} \approx 1 - i(qr_a) - \frac{1}{2}(qr_a)^2 + \dots \quad (\text{V.13})$$

Si on se limite au premier ordre, la contribution du premier terme étant nulle en vertu de l'orthogonalité des fonctions d'onde atomiques  $|\psi_i\rangle$  et  $|\psi_f\rangle$ , il ne reste que celle du terme en  $qr_a$  :

$$\frac{d\sigma_{if}}{dE dq} \approx \frac{1}{q} \left| \langle \psi_f | \hat{\epsilon}_q r_a | \psi_i \rangle \right|^2 \quad (\text{V.14})$$

où  $\hat{\epsilon}_q$  est le vecteur unitaire pris dans la direction de  $\vec{q}$ .

Cette formule exprime la section efficace inélastique dans l'approximation dipolaire.

Dans la réalité, l'analyse se fait entre les deux valeurs  $q_{\min}$  et  $q_{\max}$  du moment transféré  $q$  (cf. IV). La distribution  $N(E)$  des électrons détectés doit donc être proportionnelle à la section efficace intégrée entre ces deux limites :

$$N(E) \approx \frac{d\sigma_{if}}{dE dq} \approx \left| \langle \psi_f | \hat{\epsilon}_q r_a | \psi_i \rangle \right|^2 \quad (\text{V.15})$$

En supposant correcte l'approximation dipolaire, on arrive donc formellement à la même expression que celle de l'absorption X, où le coefficient d'absorption  $\mu(E)$  est proportionnel à la section efficace d'ionisation des niveaux atomiques profonds :

$$\mu(E) \approx \left| \langle \psi_f | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle \right|^2 \quad (\text{V.16})$$

Par la suite, nous verrons dans quelles limites cette approximation reste valable et sur quelles bases physiques elle peut se justifier. Pour l'instant, nous allons nous préoccuper de la région loin des seuils d'ionisation dans la distribution  $N(E)$ .

## VI - STRUCTURES FINES DE PERTE D'ENERGIE DES ELECTRONS (EELFS):

### VI.1 - Introduction:

Nous avons établi dans le paragraphe V une analogie formelle entre l'absorption X et la diffusion inélastique des électrons à partir des niveaux de coeur dans le cadre de l'approximation dipolaire. Or, il est connu que dans les spectres d'absorption X apparaissent après le seuil des modulations caractéristiques de l'ordre géométrique local, dont l'analyse se fait à l'aide de la technique dite EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). C'est pourquoi, les structures fines étendues au-delà des seuils de pertes d'énergie des électrons (EELFS : Electron Energy Loss Fine Structure) ont reçu la même interprétation physique qu'en absorption des rayons-X. Celle-ci repose sur un mécanisme d'interférence entre une onde sortante directe émise par l'atome absorbeur et une onde réfléchi par les atomes voisins. Expérimentalement, il a été montré <sup>[24]</sup> que l'application des techniques d'analyse de l'EXAFS <sup>[25]</sup> pour le traitement des spectres EELFS permet d'en extraire la distribution radiale autour de l'atome absorbeur.

L'histoire de ce phénomène en absorption-X remonte aux années 1920 où pour la première fois des oscillations ont été observées au-delà du seuil par Ficke <sup>[26]</sup> et Mertz <sup>[27]</sup>. Dans les années 1930-32, König <sup>[28]</sup> a tenté, dans une série d'articles, une interprétation théorique sur des spectres expérimentaux, basée sur l'ordre à grande distance dans le cas d'un solide et sur l'ordre à courte distance quand il s'agit d'un gaz. Cette interprétation n'a pas connu beaucoup de succès, et il a fallu attendre jusqu'aux années 1970 pour que la relation physique entre ces oscillations et la structure atomique locale autour de l'élément absorbeur soit clairement établie. C'est notamment grâce à une

équipe de l'université de Seattle [29] (E. Stern, D. Sayers, F Lytle) qui a donné les bases formelles de l'EXAFS, mettant l'accent sur le rôle important joué par la transformé de Fourier dans l'analyse des données. Il faut noter que cette impulsion décisive donnée à l'interprétation physique de l'EXAFS a coïncidé avec l'apparition d'une source nouvelle de R.X. : le rayonnement synchrotron ; ce qui a permis à cette technique de connaître un développement considérable depuis maintenant plus d'une décennie.

## VI.2 - Structures Fines en Absorption X (EXAFS) :

### VI.2.1 - Le coefficient d'absorption X:

Au cours de la traversée d'un matériau d'épaisseur X, par un faisceau de R.X., celui-ci perd de son intensité suite à l'interaction avec le milieu. Cette perte est proportionnelle à l'intensité initiale  $I_0$  du faisceau et à l'épaisseur de l'échantillon :

$$dI = - \mu \cdot I_0 \cdot dx$$

$$I(h\nu) = I_0 e^{-\mu(h\nu) \cdot x}$$

Où le facteur de proportionnalité  $\mu(h\nu)$  est appelé : "coefficient d'absorption -X". Il dépend de l'énergie du photon  $h\nu$  (Fig-13,a). Quand l'énergie des photons croît,  $\mu(h\nu)$  décroît généralement de façon monotone, mais accuse des variations brutales pour des valeurs précises de l'énergie. Ces discontinuités correspondent à l'éjection d'un électron de coeur par un atome et sont appelées : seuils d'absorption. Ils traduisent l'ionisation des niveaux de coeurs des couches K, L, M présentant respectivement 1, 3 et 5 discontinuités dans le spectre. L'agrandissement du spectre  $\mu(h\nu)$  autour d'un seuil particulier (Fig-A.13,b) fait apparaître trois domaines correspondant chacun à un processus électronique donné, selon l'énergie du photon :

- Dans la région basse énergie (au-dessous du seuil), la transition d'un électron à partir du seuil n'est pas encore possible. La contribution au spectre de  $\mu$  provient alors essentiellement des couches électronique plus externes de l'atome, ou des autres éléments constituant l'échantillon.

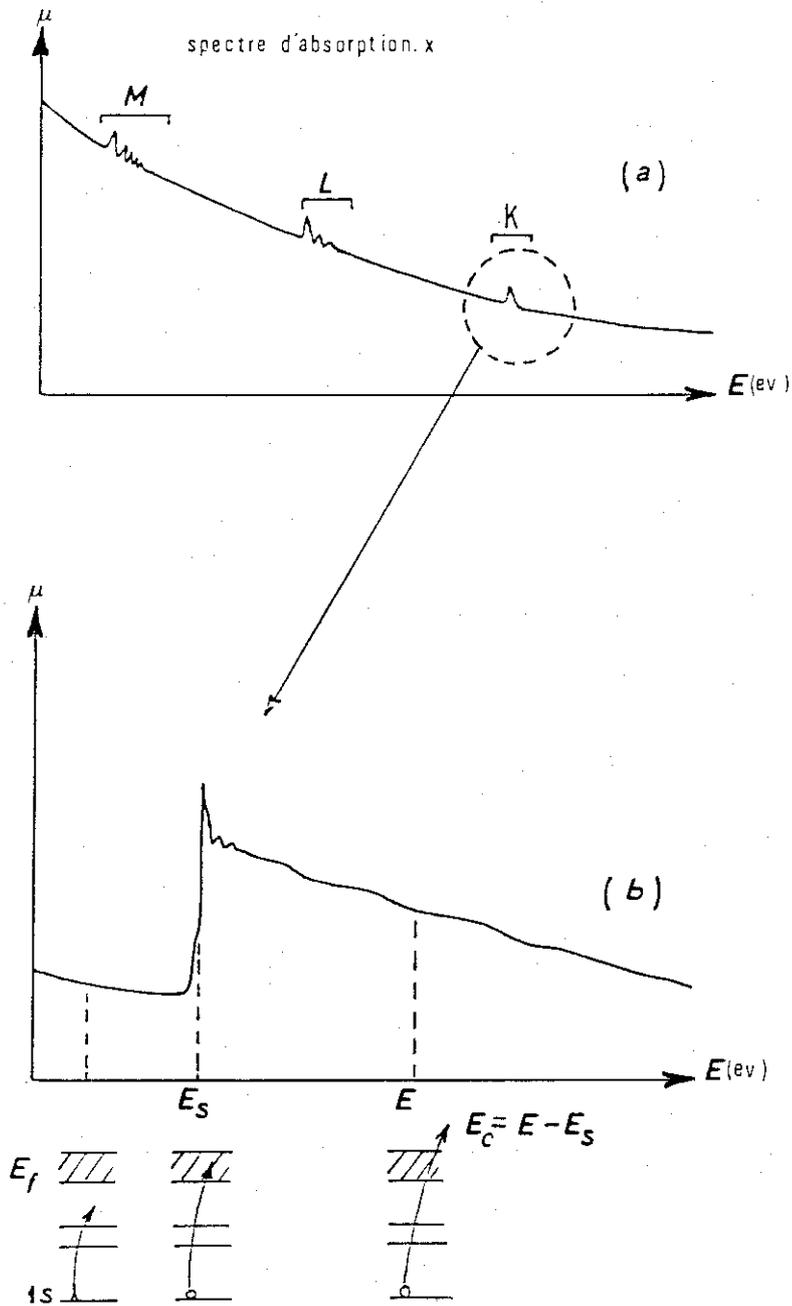


Fig-A.13 -a) Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons.  
 -b) Spectre d'absorption X autour d'un seuil donné.

- Près du seuil, dans un domaine très étroit de quelques eV, on observe, une augmentation brutale, correspondant à la promotion d'un électron vers des états vides situés au-dessus du niveau de Fermi.

Cette transition est accompagnée de structures plus ou moins prononcées reflétant éventuellement la structure de bande vide du matériau. L'analyse de ces structures fait l'objet de la technique X.A.N.E.S. (X-Ray. Absorption . Near. Edge. Structure).

- Enfin, loin du seuil, dans un domaine s'étendant sur quelques centaines d'eV, le coefficient d'absorption présente des oscillations qui s'atténuent progressivement quand l'énergie des photons croît.

Dans cette région, où le phénomène a reçu appellation : EXAFS, par Stern et al [29], le photoélectron, devenu libre, est envoyé dans le milieu environnant avec une énergie cinétique  $E$  égale en première approximation à celle du photon diminuée de l'énergie du seuil :  $E \sim h\nu - E_S$ .

#### VI.2.2.- Formulation mathématique de l'EXAFS:

Le lien entre l'existence des oscillations et la présence d'un voisinage chimique autour de l'atome absorbeur a été mise en évidence expérimentalement en comparant deux spectres EXAFS d'un même éléments pris dans deux situations différentes [30]. La figure A.14 montre les spectres enregistrés pour le seuil K du Xénon dans deux états physiques différents (gaz et solide). Dans la phase solide de nombreuses oscillations sont visibles jusqu'à 200 eV au-dessus du seuil. Ces structures n'apparaissent pas pour la phase gazeuse. Le coefficient d'absorption présente dans ce cas une décroissance monotone ( $\mu_0(h\nu)$ ), sur laquelle se superposent les oscillations "EXAFS" ( $\mu(h\nu)$ ) dans le cas de la phase condensée.

Le modèle mathématique doit donc tenir compte non seulement de l'atome absorbeur, mais aussi de l'influence de ses voisins. Le problème est traité dans le cadre

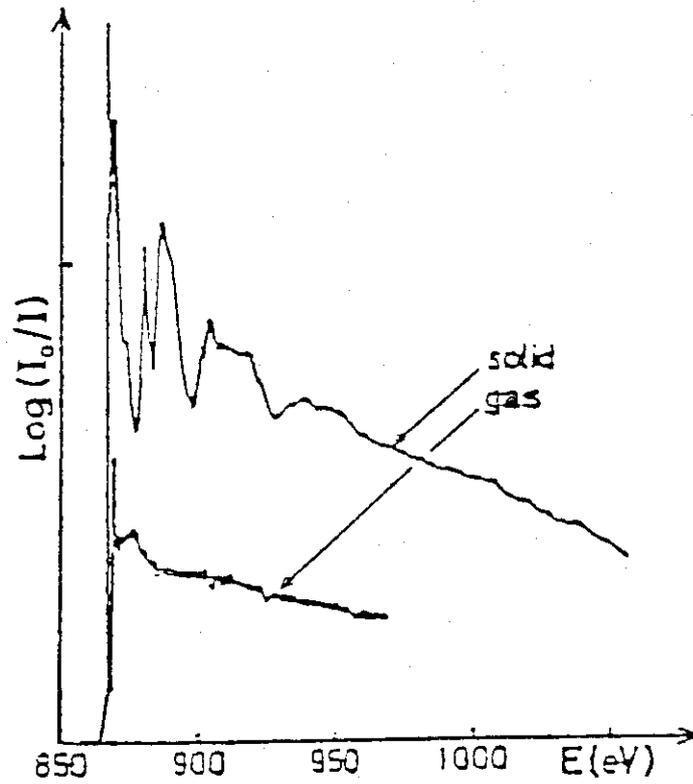
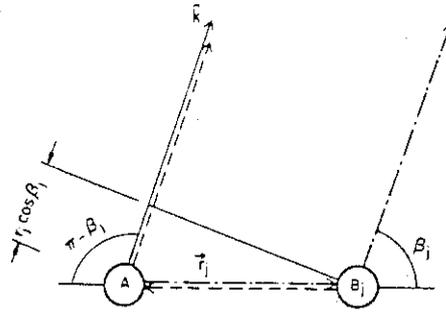


Fig-A.14 Spectre d'absorption X pour le seuil K du Xénon. La contribution atomique(Gaz) présente un fond continu monotone. Dans le cas du solide on observe des oscillations après le seuil (Ref 30).

d'une description simple du processus physique de l'EXAFS<sup>[30]</sup>



Un photon d'énergie  $h\nu$  excite un électron sur un niveau de coeur (de seuil d'ionisation  $h\nu_0 < h\nu$ ) vers un état vide. La fonction d'onde du photoélectron est une onde sortante centrée sur l'atome central (A). Dans un solide, une partie de cette onde est rétrodiffusée par les atomes voisins ( $B_j$ ) (figure, ci-contre). Ceci donne lieu à un phénomène d'interférence entre l'onde directe et l'onde réfléchie au site de l'atome émetteur, et modifie ainsi l'état final du processus d'absorption X, donc la probabilité d'absorption. La différence de phase entre l'onde sortante et l'onde réfléchie est en première approximation  $\delta \approx 2kR_j$  où  $k \approx \left(\frac{2m}{\hbar^2}(h\nu - h\nu_0)\right)^{1/2}$  est le vecteur d'onde du photoélectron et  $R_j$  est la distance entre l'atome émetteur et l'atome diffuseur.  $k$ , et donc  $\delta$ , variant avec  $h\nu$ , l'interférence entre les deux ondes (directe et réfléchie) induit des oscillations dans le spectre du coefficient d'absorption  $\mu(h\nu)$ .

Le calcul de  $\mu(h\nu)$  repose sur des considérations de physique quantique et abouti à l'expression générale de  $\mu$ , donnée par la règle d'or de Fermi <sup>[30]</sup> :

$$\mu(h\nu) = 4\frac{\pi^2}{n} \left(\frac{e}{\hbar c}\right)^2 \sum_f \left| \langle i | \vec{r} \cdot \vec{E} | f \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega + E_i - E_f)$$

où  $n$  est la densité d'atomes absorbeurs considérés .

$|i\rangle$  et  $|f\rangle$  sont les fonctions d'onde qui décrivent respectivement l'état initial et l'état final du système, avant et après l'éjection du photo-électron.

$\vec{r} \cdot \vec{E}$  représente l'Hamiltonien d'interaction dans l'approximation dipolaire.

La partie oscillante  $\chi$  du coefficient d'absorption  $\mu$  par rapport à la contribution atomique  $\mu_0$ , s'exprime par :

$$\chi = \frac{\mu}{\mu_0} - 1 = \frac{\Delta\mu}{\mu_0}$$

on obtient pour une émission à partir d'un état  $s$  (seuil  $K$ ,  $L_1$ ,  $M_1$ ...) d'un polycristal :

$$\chi(K) = - \sum_j \frac{N_j}{KR_j^2} |f_j(K, \pi)| \sin(2KR_j + \phi_j(K)) \exp(-2\sigma_j^2 K^2) \exp\left(-\frac{2R_j}{\lambda(K)}\right)$$

où  $K = \sqrt{\frac{2\pi}{\hbar}(E - E_s)}$  est le vecteur d'onde du photoélectron traité comme un électron

libre. L'expression de  $\chi(k)$  comporte deux groupes de grandeurs physiques faisant intervenir à la fois, et comme il se doit, l'atome absorbeur (ou central) et l'environnement chimique (atomes diffuseurs) :

$N_j$ ,  $R_j$ ,  $\sigma_j$  sont des grandeurs structurales

$f_j(K, \pi)$  et  $\phi(K)$  sont des grandeurs "électroniques".

$N_j$  et  $R_j$  étant respectivement le nombre des  $j$ èmes voisins situés à la distance  $R_j$  de l'atome absorbeur.

$\sigma_j$  est le facteur de Debye-Waller qui apparait dans une exponentielle et qui exprime la corrélation des mouvements thermiques des atomes. Il intervient dans l'amplitude des oscillations et induit une atténuation de celles-ci quand la température augmente.

L'autre terme exponentiel  $\exp\left(-\frac{2R_j}{\lambda(k)}\right)$  provoque aussi un amortissement des oscillations

mais pour des raisons physiques différentes. Il est lié à la modification du vecteur d'onde du photoélectron, dû aux collisions inélastiques dans le matériau lors de son trajet "aller-retour" vers le diffuseur situé à la distance  $R_j$  ( $\lambda(K)$  étant le libre parcours moyen entre deux collisions).

La diffusion par l'atome voisin est modélisée en supposant que l'onde incidente est plane. Cette diffusion est décrite par une fonction complexe  $f(\theta, K)$  d'amplitude  $|f(\theta, K)|$  et d'argument  $\delta_b(K)$ , qui donne l'amplitude complexe de l'onde renvoyée dans la direction  $\theta$  par rapport à la direction de l'onde incidente. Lorsque le photoélectron rétrodiffusé par l'atome voisin revient vers l'atome absorbeur alors  $\theta = \pi$ , et l'amplitude s'écrit :

$$f(K, \pi) = \frac{1}{2iK} \sum_l (2l + 1) e^{i\delta_b(K)} \sin \delta_b(K) \cdot P_l(\cos \pi)$$

où  $\delta_b(K)$  est le déphasage introduit par le passage du photoélectron dans le potentiel central de l'atome diffuseur. Il correspond à un moment angulaire  $l$

$P_l(x)$  est le polynôme de Legendre d'ordre  $l$  pour un argument  $x = -1$ .

Dans ces conditions l'expression de l'amplitude rétrodiffusée devient :

$$f(K, \pi) = \frac{1}{2iK} \sum_l (2l + 1) \left( e^{i\delta_b(K)} - 1 \right) (-1)^l$$

$$f(K, \pi) = |f(\alpha, \pi)| e^{i\delta_b(K)}$$

Le déphasage  $\delta_a(K)$  introduit par l'atome absorbeur (central), intervient sous forme d'une double contribution ( $2\delta_a(K)$ ) due au fait que le photoélectron subit deux fois (aller et retour) le potentiel de l'atome central. Ces deux déphasages  $\delta_a(K)$  et  $\delta_b(K)$  n'apparaissant pas explicitement dans l'expression de  $\chi(K)$  donnée plus haut et sont regroupés dans un seul facteur :

$$\phi(K) = 2\delta_a(K) + \delta_b(K)$$

Enfin, l'aller et le retour du photoélectron sur une distance  $R_j$  entre l'atome absorbeur et l'atome voisin introduit un déphasage égal à  $2KR_j$  de l'onde diffusée par rapport l'onde directe. Tous ces termes (déphasages) constituent la phase totale des oscillations qui est l'argument de la partie oscillante en  $\sin(2KR_j + \phi(K))$ .

### VI.3 - Structures fines dans les spectres de pertes d'énergie des électrons:

L'une des premières observations des structures fines après les seuils de pertes des niveaux de coeur, fut celle réalisée par Ritsko et al [31]. Leur analyse repose sur les propriétés diélectriques du matériau, en utilisant le fait que la fonction de pertes  $\text{Im}\left(-\frac{1}{\epsilon}\right)$  est de l'ordre de  $\epsilon_2$  quand on excite les niveaux profonds. Expérimentalement ils ont utilisé un faisceau d'électrons rapides de 300 KeV, pour montrer que les oscillations détectées en transmission, sur un échantillon d'épaisseur 500Å d'aluminium, (seuil  $L_{2,3}$ ) sont du même type que celles observées en absorption X. Dans ces conditions les informations proviennent essentiellement du volume de l'échantillon et on perd donc la possibilité de l'étude de la surface. Ce défi a été relevé par la suite, par De Crescenzi et al [32] qui ont utilisé eux aussi un faisceau primaire d'électrons monocinétiques, mais cette fois avec une énergie nettement plus faible ( $E_p \leq 3$  KeV), et l'analyse se fait sur les électrons réfléchis par le matériau. Ces électrons possèdent des énergies faibles et ne peuvent donc être issus que des premières couches de l'échantillon. La distribution en énergie des électrons diffusés présente des oscillations qui ont été interprétées de la même manière que celle observées en absorption X, c'est-à-dire liées à l'ordre géométrique local. L'intérêt de cette technique réside dans le caractère "superficiel" des informations, qui lui donne toute sa puissance en tant que moyen d'analyse des surfaces. D'autre part, la simplicité de l'ensemble expérimental mis en oeuvre, lui confère une grande souplesse d'utilisation. En effet, pour obtenir un spectre EXAFS, l'énergie de la transition au seuil d'absorption étant fixée, il est nécessaire de faire varier l'énergie des photons incidents pour balayer toute la gamme d'énergie utile (quelques centaines d'eV au-dessus du seuil). En EELFS, l'énergie primaire est au contraire fixée et on analyse la distribution énergétique des électrons réémis. La figure A.15 illustre schématiquement les deux processus.

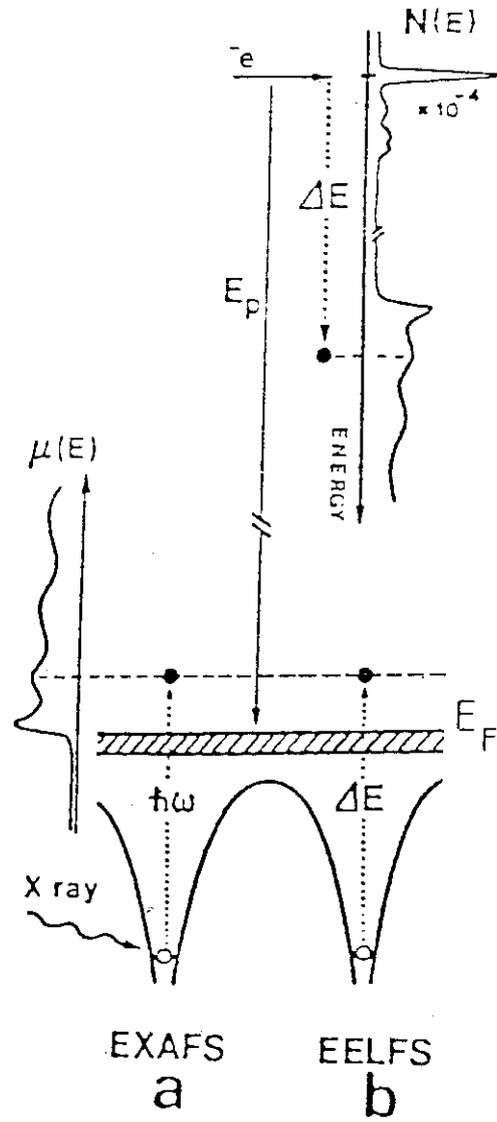


Fig-A.15 Illustration des processus EXAFS(a) et EELFS(b)

## VI.3.1 - Aspect théorique du mécanisme EELFS:

Nous avons vu que dans le cadre de l'approximation dipolaire il existait une analogie formelle en l'EELFS et l'absorption X. Ceci implique donc que le mécanisme EELFS peut s'interpréter de la même façon que l'EXAFS, ce qui conduit à une formulation mathématique identique à celle obtenue dans le paragraphe VI.2.2 pour l'EXAFS, dans la mesure où l'approximation dipolaire est valide. En particulier, l'extraction de la distribution radiale pourrait alors se faire avec les mêmes outils théoriques qu'en EXAFS. Une autre approche théorique de l'EELFS est due à Mila et Noguera [33]. Ces auteurs ont calculé le courant électronique total détecté à l'énergie cinétique  $E_f$ , lorsqu'on bombarde la surface d'un solide par un faisceau d'électrons primaires d'énergie  $E_p$  de l'ordre de quelques Kev. Ceux-ci peuvent exciter un électron de coeur situé initialement sur un niveau d'énergie de liaison  $E_B$ . Le courant total  $\phi$  (Fig. A.16) est dû à la fois aux électrons primaires diffusés inélastiquement et aux électrons de coeur excités à  $E_f$ . Les calculs sont conduits dans un modèle de diffusion simple, sans approximation dipolaire, mais en tenant compte de l'effet de diffraction (analogue à la diffraction de photoélectron PhD) sur la fonction d'onde de l'électron détecté. Le flux total détecté à l'énergie cinétique  $E_f$ , intégré sur toutes les directions de collection (cas d'un polycristal) s'écrit :

$$\phi \approx \sum_{\substack{L_1 L_1 \\ L_2 L_2}} M_{L_1 L_1 L_2 L_2} \left[ \delta_{L_1 L_1} + \chi_{L_1 L_1}(k) \right] \left[ \delta_{L_2 L_2} + \chi_{L_2 L_2}(K) \right]$$

avec

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = (E_p - E_B) - E_f \quad \text{et} \quad \frac{\hbar^2 K^2}{2m} = E_f$$

$$\chi_{L,L}(k) = 4\pi \sum_j \text{Im} \left\{ \frac{(-i)^{L+L'}}{kR_j^2} Y_L(R_j) Y_{L'}^*(R_j) f_j(\pi) \left[ \exp(2ikR_j) + i\delta_L + i\delta_{L'} \right] \right\}$$

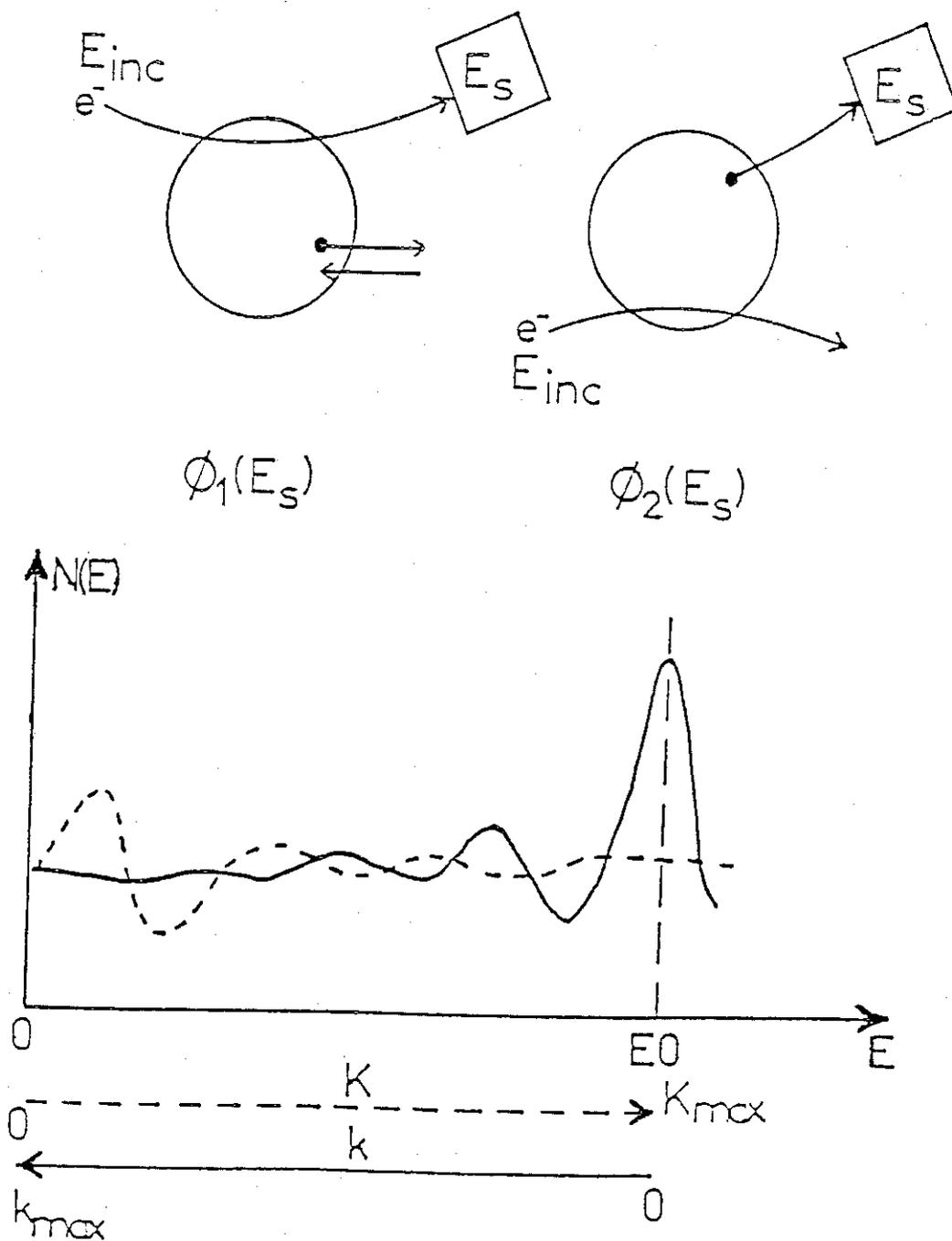


Fig A.16 Contributions au courant total détecté (Ref 56):  
 $\Phi_1$  : Flux des électrons EELFS détectés avec un vecteur d'onde  $k$  dont l'origine est au seuil de pertes  $E_0$ .  
 $\Phi_2$  : est le Flux des électrons secondaires diffractés dont l'origine des énergies est au niveau de Fermi ( $E_{cin}=0$ ).

Les règles de sélection (dipolaire ou non) sont contenues dans l'élément de matrice  $M$ .  $\delta_L$  est une phase d'atome central et  $F_j(\pi)$  l'amplitude complexe de rétrodiffusion.  $\delta_{L_1 L'_1} + \chi_{L_1 L'_1}(k)$  est un terme similaire à l'EXAFS

$\delta_{L_2 L'_2} + \chi_{L_2 L'_2}(K)$  est un terme similaire à la diffraction de photoélectrons (PhD)<sup>[34]</sup>.

Le terme de PhD qui apparaît en facteur du terme "EXAFS" dans l'expression de  $\phi$  peut en principe être gênant lorsqu'on veut faire une analyse des données EELFS selon une procédure EXAFS. Cependant, il a été montré par Mila et Noguera <sup>[33]</sup> que l'influence de ce terme était négligeable si la condition  $K \geq 10 \text{ \AA}^{-1}$  était satisfaite sur l'ensemble du spectre EELFS (ce qui revient à enregistrer les spectres EELFS pour des énergies cinétiques supérieures à 400 eV).

### VI.3.2 - L'approximation dipolaire:

Jusqu'à là nous n'avons pas évoqué les raisons qui permettent l'utilisation de l'approximation dipolaire, en admettant seulement que l'hypothèse de base  $q_a \ll 1$  était satisfaite. Ce point important pour l'interprétation des spectres EELFS a été traité dans plusieurs articles par De Crescenzi et al <sup>[37,38]</sup>. Les observations expérimentales faites sur un bon nombre de matériaux confirment qu'il y a une bonne analogie entre les spectres EELFS et EXAFS, donc l'usage de l'approximation dipolaire est justifié en EELFS. Il est important d'établir la validité de l'approximation dipolaire, car ceci permet d'interpréter et de traiter les données EELFS à l'aide de la formule EXAFS simple du paragraphe VI.2.2. La figure A.17 montre un exemple dans le cas du seuil  $L_{2,3}$  du Ti. Le spectre EELFS a été enregistré en dérivée seconde dans le mode réflexion, avec une énergie primaire de 2 KeV. Comparé au spectre EXAFS du même matériau, on remarque qu'il y a un bon accord dans les positions en énergie des structures. De même les distributions radiales respectives, représentées à droite de la figure, fournissent les mêmes distances. C'est le cas aussi du seuil  $M_{2,3}$  du cobalt où il y a aussi une telle analogie entre les spectres EELFS et EXAFS (Fig. A.18).

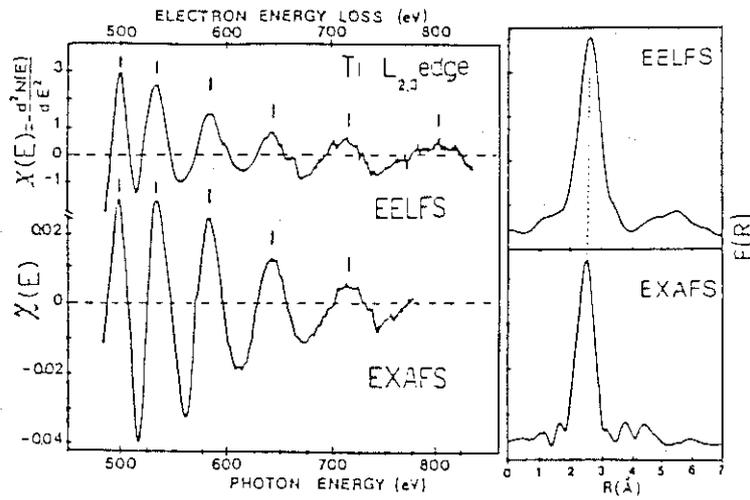


Fig-A.17 Comparaison des structures fines E.E.L.F.S et E.X.A.F.S pour le seuil L23 du Ti. A droite les transformées de Fourier correspondantes (Ref 23)

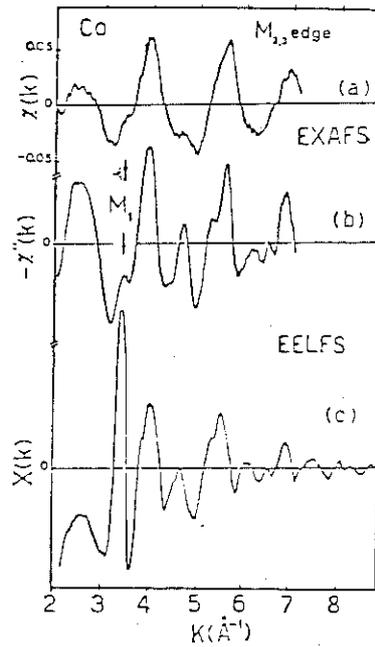


Fig-A.18 Structures fines E.E.L.F.S comparées à celles de l'E.X.A.F.S pour le seuil M23 du Co. Le seuil M1 est plus important dans le spectre E.E.L.F.S. (Ref 23)

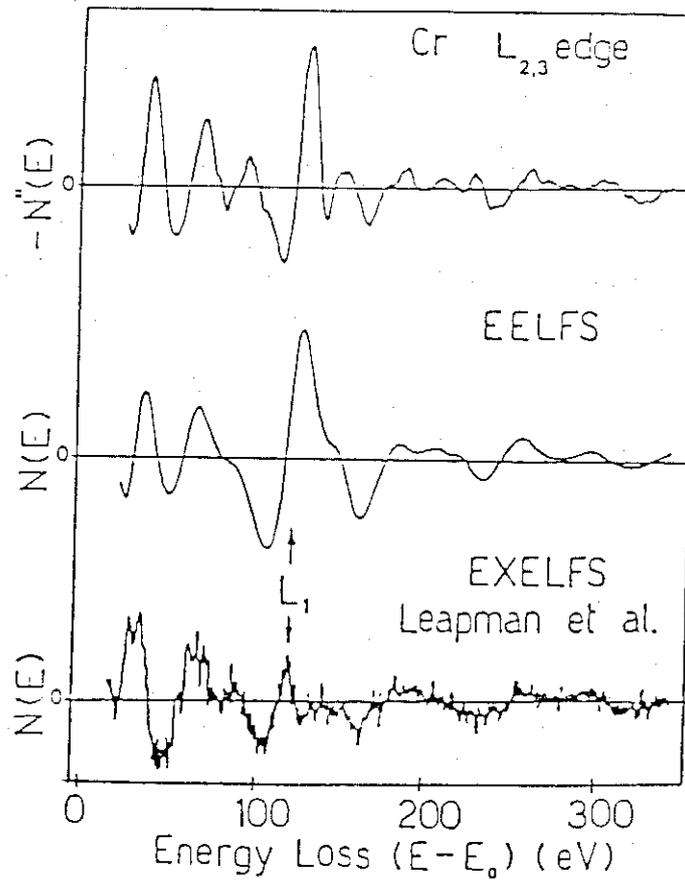


Fig-A.19 Illustration de l'accord entre les structures EELFS et EXELFS pour le seuil  $L_{23}$  du Cr. On note l'importance du seuil  $L_1$  en EELFS. (Ref 23).

Enfin, une autre preuve expérimentale en faveur de la validité de l'approximation dipolaire en EELFS, c'est celle qui découle de la comparaison de cette technique avec la technique EXELFS, où l'expérience se fait en mode transmission avec des énergies primaires très élevées ( $\sim 75-100$  KeV). Dans ces conditions l'angle de diffusion et le moment transféré restent très faibles, ce qui rend valide l'approximation dipolaire. Sur la figure A.19 qui représente des spectres EELFS et EXELFS pour le seuil  $L_{2,3}$  du Cr on peut voir que les spectres obtenus par les deux techniques son en effet très similaires. Ces trois expériences confirment donc qualitativement, la validité de l'approximation dipolaire pour l'EELFS (comme en EXFAS et en EXELFS). Cependant, si on fait une estimation du facteur ( $qr_a$ ) qui intervient sous forme d'une exponentielle dans l'expression de la section efficace (cf formule V.12), on trouve que dans les gammes d'énergie utilisées, l'approximation dipolaire n'est pas vraiment réalisée sur la seule base de la condition  $qr_a \ll 1$ . En effet, on a vu (§ V) que le moment transféré  $q$  varie entre deux valeurs  $q_{\max}$  et  $q_{\min}$  qu'on peut calculer à partir des formules (IV.15) et (IV.17) respectivement. D'autre part, la valeur moyenne du rayon évaluée à partir de l'expression:

$$r_a = \frac{a_0 n^2}{Z} \left[ 1 + \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right) \right]$$

où  $a_0 = 0.53 \text{ \AA}$  est le rayon de Bohr.

et  $l, n$  sont les nombres quantiques relatifs au niveau considéré,  $Z$  étant le numéro atomique de l'élément.

L'application numérique pour le seuil  $M_{2,3}$  ( $n = 3, l = 1, E_B = 60 \text{ eV}$ ) du Cobalt ( $Z = 27$ ) donne :  $0,12 \leq qr_a \leq 0,7$  pour  $E_p = 2 \text{ KeV}$ . La situation devient encore plus défavorable si l'on considère le seuil  $L_{2,3}$  ( $n = 2, l = 1, E_B \approx 700 \text{ eV}$ ), puisque dans ce cas  $q$  varie de  $5$  à  $15 \text{ \AA}^{-1}$  et  $r_a$  vaut environ  $0.1 \text{ \AA}$ . Il est donc difficile d'admettre que l'approximation dipolaire soit applicable sur la seule base de la condition  $qr_a \ll 1$ , avec de telles valeurs de ( $qr_a$ ). Ce point de vue est par ailleurs partagé par plusieurs auteurs [39,40]. Pourtant les résultats expérimentaux montrent qu'il y a un bon accord entre les résultats EELFS d'une part et ceux des techniques EXELFS et EXAFS d'autre part. Il

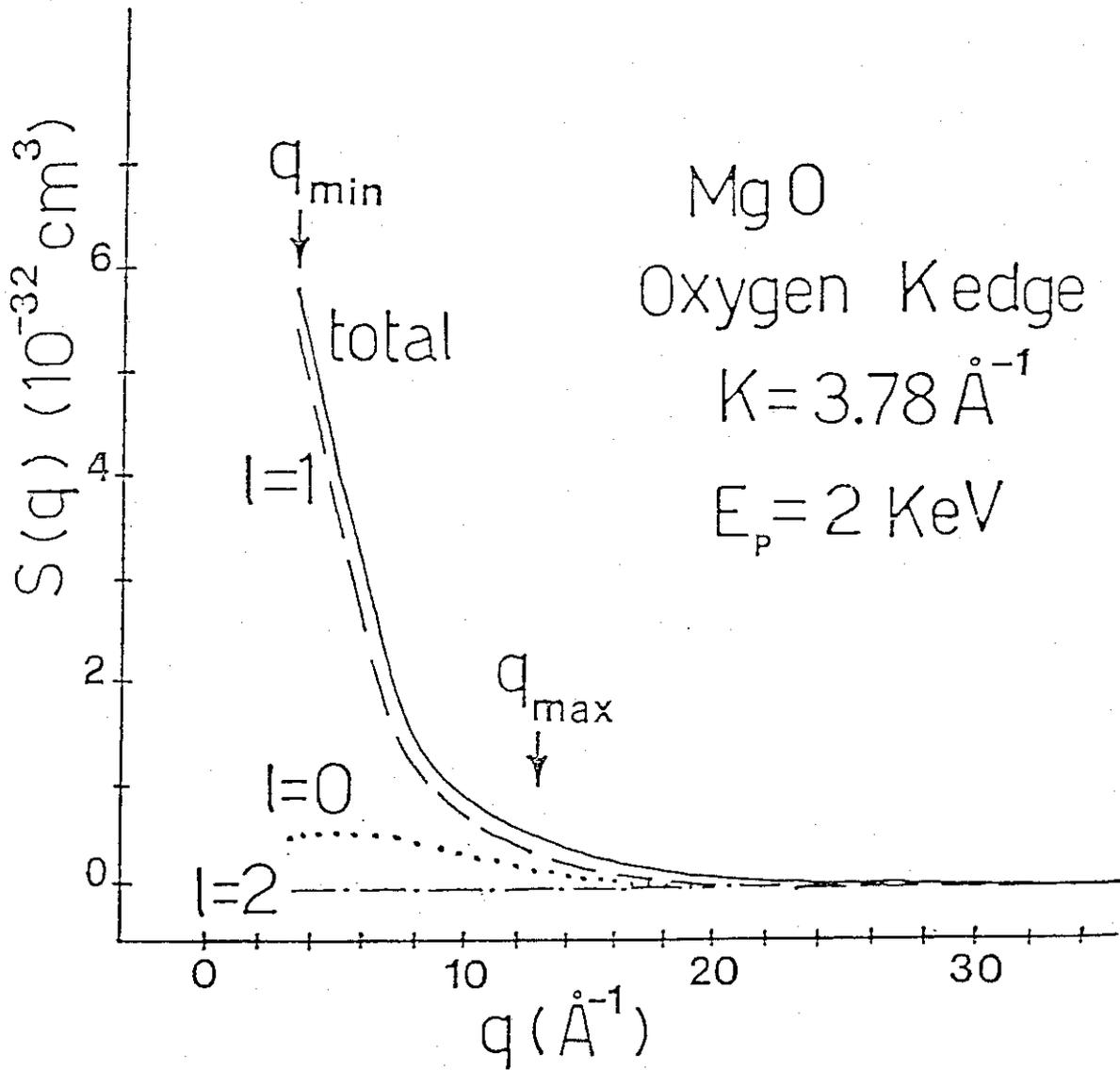


Fig-A.20 Simulation de la contribution des différentes composantes d'état final à la section efficace inélastique en fonction du moment transféré  $q$ , à 55eV au-dessus du seuil K de l'Oxygène(Ref 41).

semble donc qu'il existe une limite à partir de laquelle le terme dipolaire l'emporte sur les autres termes multipolaires. C'est ce qu'a démontré M. De Crescenzi et al [41] en calculant la section efficace  $S(q)$  dans le modèle DWBA (Distorted Wave Born Approximation) à partir d'un niveau  $K$ .

$$S(q) = \frac{8\pi}{E_p} \cdot \frac{1}{q^3} \sum_l (2l+1) |M_l^0(q)|^2$$

où  $|M_l^0(q)|^2$  sont les éléments de matrices des transitions entre le niveau  $K(l' = 0)$  et un état excité de moment angulaire  $l$ .

La figure A.20 représente les résultats simulés de  $S(q)$  pour le seuil  $K$  de l'oxygène ( $E_0 = 530$  eV) dans  $MgO$ , avec une énergie primaire  $E_p = 2$  KeV. Comme  $S(q)$  varie en  $\frac{1}{q^3}$ , la diffusion aux petits angles est favorisée et on détecte essentiellement des processus qui se passent autour des faibles valeurs de  $q$  ( $q \sim q_{min}$ ). Il est clair d'après la figure A.20, que le terme dominant est celui relatif aux transitions dipolaires ( $\Delta l = 1$ ), au moins pour les seuils  $K$ .

Nous concluons donc, à partir de toutes ces remarques que l'approximation dipolaire reste généralement valide pour les spectres EELFS, ce qui nous permet d'utiliser le même traitement des données qu'en EXAFS. Cependant, il faut noter que cette règle de sélection dipolaire est moins évidente à partir d'états initiaux délocalisés comme les transitions  $L_1$  ou  $M_1$ . Ce qui explique l'importance des intensités relatives de ces transitions dans les spectres EELFS comparés à l'absorption  $X$  ou à l'EXELFS (Fig. A.18 et A.19) respectivement. Ces transitions correspondent à des excitations à partir des niveaux  $s$  vers des états finaux  $d$ . Le chevauchement des fonctions d'onde relatives à ces états doit être important dans la région ( $qr_a$ ) où les termes multipolaires sont importants [23]. Cette nature non dipolaire de la transition  $M_1$  excité par des électrons de faible énergie a été étudiée par J. Cazeaux et A. Nassiopoulos [42] sur le Ni. Ceci est attribué à l'augmentation du moment transféré à basse énergie primaire  $E_p$  (cf. Fig. A.9) qui cause une augmentation du poids des transitions non dipolaires par rapport à celui de la transition dipolaire quand  $E_p$  diminue.

### VI.3.3 - Considérations expérimentales - Applications:

Contrairement à une expérience d'EXAFS, les spectres EELFS sont obtenus en utilisant une énergie primaire fixe et l'analyse se fait sur les électrons réfléchis. Dans nos expériences nous avons fait l'enregistrement en mode dérivée avec une modulation de 8 Volts pic à pic. Dans ces conditions on augmente sensiblement le rapport signal sur bruit, même si en contrepartie on perd en résolution. Cela nous permet toutefois d'étendre notre analyse en énergie le plus loin possible du seuil. Le mode dérivé a pour avantage d'éliminer partiellement la composante du fond continu qui s'ajoute aux vraies structures EELFS. La démarche suivie pour le traitement des spectres EELFS est la même que celle utilisée en EXAFS [26,30]. Elle consiste à :

- Soustraire le fond continu pour ne garder que les structures EELFS.
- Convertir l'échelle d'énergie en unités de vecteur d'onde pour obtenir  $\chi(k)$ .

$$k = \sqrt{0.263 (E_0 - E)}$$

où  $E_0$  est l'énergie du seuil de perte.

- Procéder à une transformation de Fourier de  $\chi(k)$ , pour avoir la fonction de distribution radiale  $F(R)$ .
- Isoler le pic principal dans  $F(R)$ , attribué à la distance entre l'atome central les premiers voisins.
- Passer à la transformée de Fourier inverse pour restituer le spectre EELFS, relatif au pic principal dans  $F(R)$ .

La première étape consiste donc à extraire un fond continu approprié et ne garder que les structures associées à l'EELFS. Pour cela nous avons utilisé deux méthodes :

- Un lissage itératif du spectre sur un certain nombre de points. Cette méthode laisse une partie du fond continu qui se traduit souvent par un pic parasite dans  $F(R)$  vers les petites valeurs de  $R$ .

- La deuxième méthode consiste à faire passer un polynôme le plus près possible du fond continu. C'est la méthode dite "SPLINE". Suivie par un certain nombre de lissages sur 11 points, cette méthode à l'avantage d'éliminer le pic parasite dans  $F(R)$ .

Ensuite, et après avoir converti les spectres dans l'échelle des vecteurs d'onde  $k$ , on procède à la transformation de Fourier de  $\chi(k)$  pour obtenir  $F(R)$ . Ceci se fait par :

$$F(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{K_{\min}}^{K_{\max}} \chi(k) e^{-i2kr} dk$$

Le choix des deux bornes d'intégration est important, car il faut d'une part exclure les structures près du seuil de perte et qui n'ont pas de rapport avec l'EELFS, donc choisir  $K_{\min}$  tel que  $E_{\min}$  soit assez éloignée de  $E_0$  ( $\approx 50 - 60$  eV). D'autre part, il faut inclure le plus de structures possibles côté hautes énergies (choix de  $K_{\max}$ ). Comme en EXAFS, la distance  $R_j$  associée au pic principal dans  $F(R)$  est différente de la valeur physique réelle. On doit donc faire une correction  $\Delta r$ , déduite du déphasage  $\phi_j(k)$ . Ce déphasage inclus à la fois la contribution de l'atome central ( $\delta^a$ ) et celle de l'atome diffuseur ( $\delta^b$ ). Ces deux grandeurs sont tabulées pour un certain nombre d'éléments [36] et sont transférables chimiquement, comme l'ont montré Citrin et al [43]. La figure A.21, représente quelques courbes de déphasage pour certains éléments. L'ajustement de  $\phi_j(k)$  que nous avons adopté est celui qui a été proposé par Stern [44]. Dans ce modèle  $\phi(k)$  est paramétrée par une fonction linéaire en  $k$  :

$$\phi_j(k) = ak + b \quad \text{on a alors} \quad \Delta r = - a/2$$

D'autres modèles, utilisant soit un ajustement quadratique [43] ou encore plus complexe [45] ont été proposés aussi. Pour notre part, nous avons essentiellement travaillé sur les seuils  $M_{2,3}$  des éléments Fe, Co et Cu pour lesquels il n'existe pas de calculs fiables de la phase d'atome central [23,38]. La raison pour laquelle ces phases diffèrent de celles des seuils  $L_{2,3}$  n'est pas connue précisément, mais elle semble n'être liée ni à la validité de l'approximation dipolaire (car le même phénomène est observé en EXAFS), ni à la superposition des deux systèmes d'oscillations provenant des transitions  $p \rightarrow s$  et

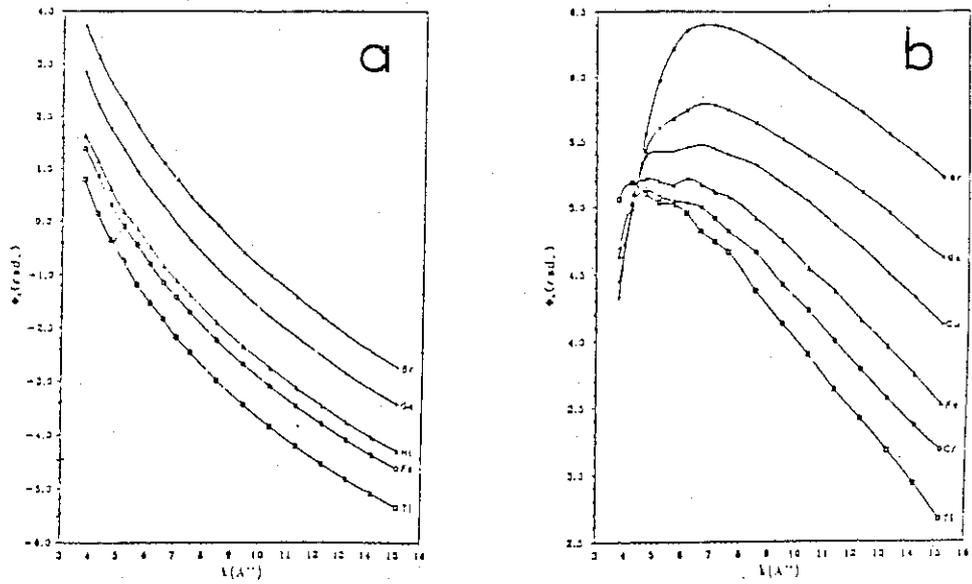


Fig-A.21 Phases de l'atome central (a) et de l'atome diffuseur (b) pour quelques éléments (Ref 44)

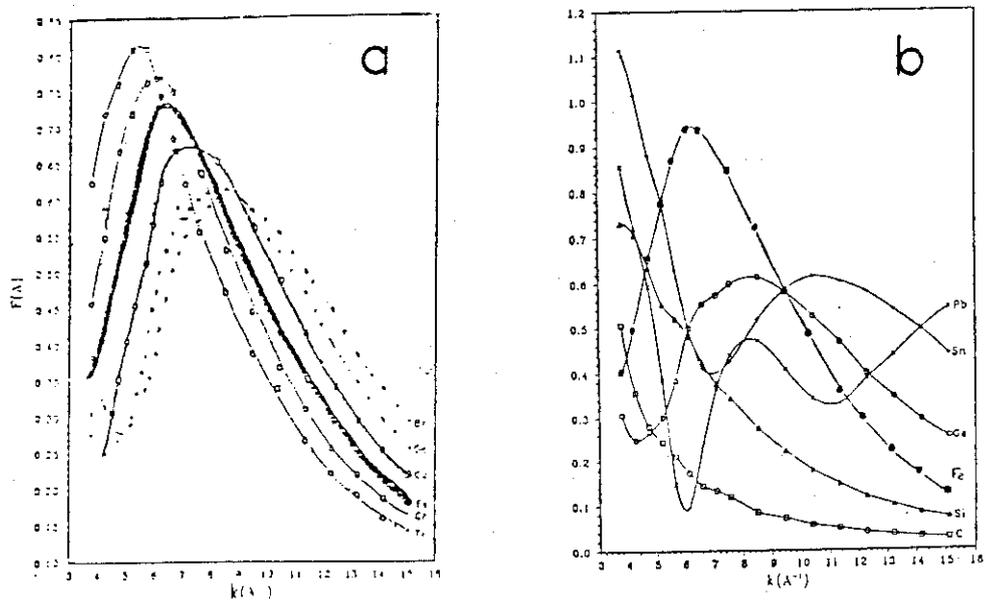


Fig-A.22 Amplitudes retrodiffusées de quelques éléments de transition (a). En (b) on peut comparer celles du Fer et du Silicium (Ref 36).

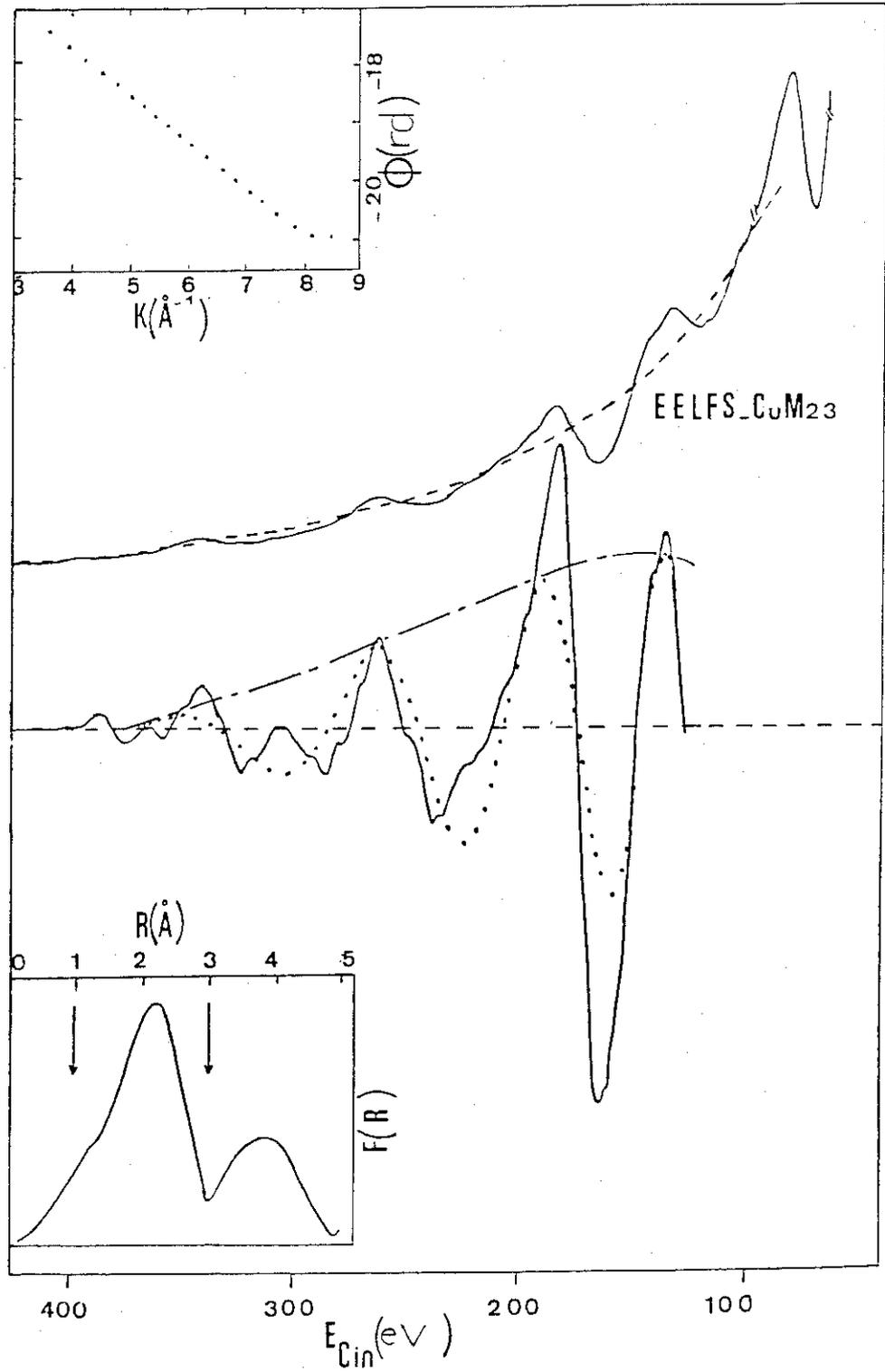


Fig-A.23 Illustration des différentes étapes de traitement d'un spectre E.E.L.F.S (CuM<sub>23</sub>).

$p \rightarrow d^{[23]}$ . En première approximation la phase du diffuseur est indépendante du seuil choisi. Nous détaillerons ce point plus loin dans le chapitre C (§ III.7).

La dernière étape dans le traitement consiste à isoler le pic principal de  $F(R)$  dans une fenêtre  $\Delta R$ , sur laquelle sera appliquée la transformée de Fourier inverse. Cette opération va nous restituer le spectre EELFS associé au pic principal de la distribution radiale. La phase expérimentale que nous en tirerons nous permet alors de déterminer  $a$  et  $b$ . Il reste malheureusement un point délicat à résoudre, malgré les efforts, qui est l'évaluation du nombre de voisins. Ceci se fait en principe à partir de l'amplitude totale rétrodiffusée. Pour notre part, nous ne l'avons utilisée que pour identifier la nature chimique des voisins, à partir de la forme de l'enveloppe de l'amplitude. Elle dépend en effet de la nature de l'atome diffuseur. La figure A.22 montre quelques courbes représentant les amplitudes calculées pour certains éléments. Notons la forme en cloche de celles du Fer, Ni, Co, très différente de celle du Si. Enfin, pour illustrer toutes ces étapes d'analyse d'un spectre EELFS, nous avons représenté sur la figure A.23 cette succession d'opérations pour le cas du  $CuM_{2,3}$ .

## VII - STRUCTURES FINES ETENDUES DANS LES SPECTRES AUGER (EXFAS):

### VII.1 - Introduction:

En plus de la spectroscopie EELFS que nous venons de décrire, d'autres techniques comparables à l'EXAFS sont apparues ces dernières années, comme l'EXELFS [46] (Extended Energy Loss Fine Structure), l'EAPFS [47] (Extended Appearance Potentiel Fine Structure), l'EXBIFS [48] (Extended Bremstrahlung Isochromat Fine Structure), et parmi ces techniques, l'EXFAS (Extended Auger Fine Structure) développée dans notre laboratoire [49], et que nous allons aborder dans ce paragraphe.

Ces structures fines qui se manifestent après les pics des transitions Auger CVV ont été observées pour la première fois par McDonnell et al [50] ainsi que par G.E. Becker

et al [51]. L'interprétation qu'ils ont proposée reposait sur la diffraction des électrons secondaires, mais sans toutefois que cette hypothèse ne soit justifiées par une analyse quantitative sur les paramètres structuraux. Cette démarche a été entreprise par E. Chainet et al [49] qui à partir d'un traitement calqué sur celui de l'EELFS trouvent des fonctions de distributions radiales comparables à celles obtenues par ailleurs avec les techniques EXAFS et EELFS. Ils ont alors interprété l'origine de ces oscillations dans les spectres AUGER comme due à un phénomène d'interférence lié à l'ordre local.

Par la suite Woodruff [52] a publié une autre étude dans laquelle il a maintenu sa première hypothèse basée sur la diffraction en attribuant ce phénomène à l'existence d'un ordre à longue distance. Il suggère notamment que l'analyse de type EXAFS de tout spectre associé à un processus d'ordre local ou non local (diffraction) doit donner approximativement les bonnes distances interatomiques. Récemment, De Crescenzi et al [53] ont traité un spectre LEED-I(E) en suivant la même procédure qu'en EXAFS, mais la transformée de Fourier obtenue n'a aucune caractéristique structurale du matériau étudié.

Cependant, dans ce même article ils n'excluent pas la présence de la diffraction d'électrons secondaires qui se superpose au mécanisme dominant qui est basé sur le phénomène d'interférence et lié à l'ordre local. Enfin dans leur investigation sur l'origine des structures étendues dans les spectres Auger, Becker et Hagstrum [51] ont montré qu'il y a un assez bon accord entre les positions des structures dans le spectre EXFAS du Ni(M<sub>2,3</sub>) et celles du spectre EXAFS du Ni(K). L'accord est moins bon quand les spectres EXFAS sont comparés aux courbes LEED-I(E). Néanmoins, ils n'ont pas pu distinguer entre les deux contributions "EXAFS" ou "diffraction" et ont considéré finalement que l'EXFAS englobe à la fois les deux phénomènes.

## VII.2 - Mécanisme physique de l'EXFAS:

Nous présentons dans ce paragraphe le modèle de l'EXFAS, basé sur un phénomène d'interférence lié à l'ordre local, qui est à notre avis le plus approprié, comme nous le verrons plus loin à travers les arguments expérimentaux (§ VII.3).

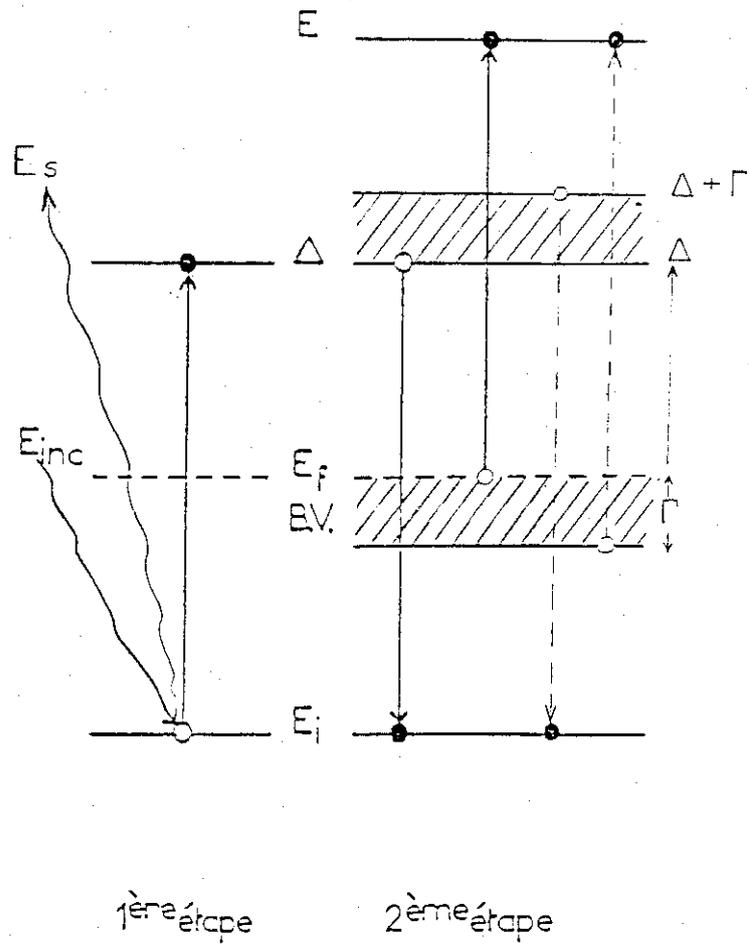


Fig-A.24 Mécanisme à deux étapes de l'EX.F.A.S. L'énergie de l'électron détecté est définie à  $\Gamma(eV)$  près.

## VII.2.1 - Description et bilan énergétique:

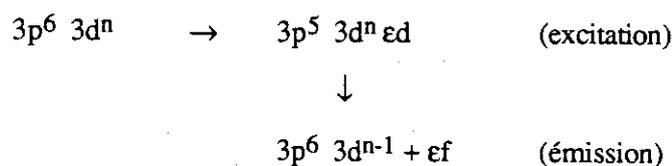
Rappelons que dans le processus AUGER normal, l'émission d'un électron AUGER au cours d'une transition CVV, se fait par la recombinaison du trou de coeur avec un électron de la bande de valence. Si on néglige le terme d'interaction Coulombienne, l'énergie cinétique de l'électron AUGER s'écrit :

$$E(CV_1 V_2) \approx E_b(C) - E_b(V_1) - E_b(V_2)$$

où  $E_b(X)$  est l'énergie de liaison relative au niveau X. La création du trou de coeur initial se fait par éjection d'un électron (1ère étape du processus Auger) qui a la possibilité d'aller occuper un état vide situé à l'énergie  $\Delta$  au-dessus du niveau de Fermi. Nous avons vu (§ VI) que la probabilité d'excitation vers ces états du continuum présente une modulation (type-EXAFS) en fonction de  $\Delta$ , qui est à l'origine des structures EELFS. Dans le mécanisme proposé par Chaînet et al [49] pour interpréter l'EXFAS, l'électron excité participe à la recombinaison du trou de coeur. Ceci peut se faire, soit par recombinaison directe avec émission d'un électron de la bande de valence (Fig-A.24 et A.25), soit par éjection de l'électron excité, le trou de coeur étant alors comblé par un électron de valence. Dans les deux cas, l'énergie cinétique de l'électron émis (électron EXFAS) est :

$$E'(C,\Delta,V_2) = E_b(C) + \Delta - E_b(V_2) = E(CV_1V_2) + \Delta + E_b(V_1)$$

Les états excités intermédiaires (trou de coeur plus électrons du continuum) étant les mêmes que ceux produits en EELFS (ou en EXAFS), la distribution en énergie des électrons EXFAS émis doit présenter des structures oscillantes étendues dans le spectre Auger (analogues à celles des spectres EELFS) de type EXAFS relatifs aux mêmes niveaux de coeur. Pour un métal de transition (3d), le processus d'émission EXFAS au-delà de la raie AUGER  $M_{2,3}VV$  est décrit en notation atomique par :



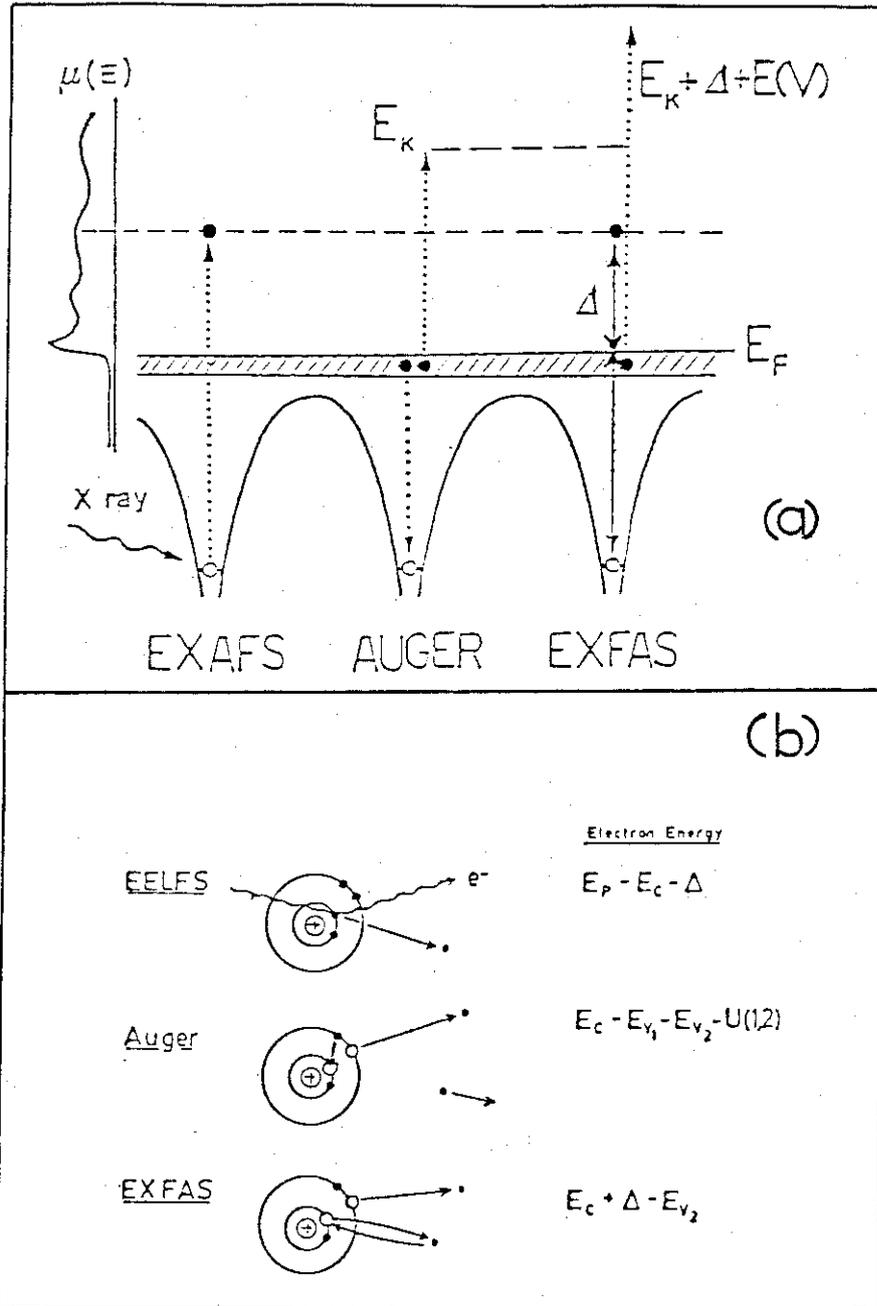


Fig-A.25 a) Le processus EX.F.A.S comparé à celui de l'E.X.A.F.S.

b) Bilan énergétique de l'E.E.L.F.S ,l'AUGER et l'EX.F.A.S.

et représente l'électron EXFAS détecté. Ce mécanisme est très proche de celui de l'auto-ionisation proposé par Bader et al [66] pour expliquer la présence de satellites qui suivent les raies AUGER  $M_{2,3} VV$  dans certains métaux de transition. Cependant, dans le cas de l'EXFAS, la recombinaison se fait à partir d'un état du continuum. Les considérations précédentes suggèrent plusieurs remarques qui peuvent être faites sur les spectres EXFAS :

- L'origine des énergies  $E_0$  ("Seuil") pour ces spectres doit être proche de celle de la raie AUGER CVV correspondante. Si on prend comme origine l'énergie de liaison "XPS" du niveau de coeur correspondant (choix que nous avons fait), le seuil des spectres EXFAS tombe à quelques eV au-dessus de l'énergie  $E(CVV)$  de la raie CVV qui lui est associée [57]. Ce choix n'étant pas très critique nous avons pris cette origine à :  $E_0 = E(CVV) + 5 \text{ eV}$ .

- Les oscillations EXFAS observées au-delà de la raie AUGER CVV doivent présenter une certaine analogie avec les structures EELFS qui suivent le seuil du même niveau de coeur "C". G. Chiarello et al [57] ont effectivement observé un bon accord entre les structures des spectres EELFS et EXFAS du Cr pour le seuil  $M_{2,3}$ .

- Les oscillations EXFAS sont plus larges d'une quantité  $\Gamma$  (largeur de la bande valence) que les structures EELFS relevées pour le même seuil dans le matériau étudié. En effet, pour un état excité  $\Delta$  donnée, l'énergie de l'électron EXFAS émis n'est définie qu'à  $\Gamma$  près. Dans le cas des matériaux à bande étroite (métaux de transition par exemple),  $\Gamma$  ( $\approx 3 \text{ eV}$ ) est très inférieure à la séparation en énergie des structures EELFS ( $\approx$  quelques 10 eV). Cet élargissement n'affecte pas l'observation des oscillations EXFAS et ce d'autant moins que les conditions d'acquisition des spectres EELFS et EXFAS conduisent à des résolutions énergétiques de l'ordre de quelques eV. En revanche pour les matériaux à bande large tel que le Si ( $\Gamma = 17 \text{ eV}$ ) ou le C ( $\Gamma = 26 \text{ eV}$ ) cet effet peut atténuer les structures EXFAS au point de les rendre inobservables. C'est effectivement ce qui se passe, car aucune structure d'intensité notable n'a jamais pu être observée au delà des raies Auger  $SiL_{2,3} VV$  et  $CKVV$  [53,55,57].

## VII. 2.2 - Considérations théoriques:

Les bases mathématiques de l'EXFAS ont été formulées récemment par Derrien et al [54] pour expliquer l'origine des oscillations dans les spectres Auger. Comme pour l'EELFS, cette théorie repose sur le calcul du courant électronique détecté. Nous en rapportons ici les considérations de base.

Le phénomène EXFAS comme on vient de le voir met en jeu trois électrons qui interviennent au cours des deux étapes :

- l'électron primaire d'énergie  $E_p$  et d'état initial  $\psi_p$
- l'électron de coeur décrit initialement par  $(E_B, \psi_C)$
- l'électron de la bande de valence avant l'éjection  $(E_V, \psi_{VB})$ .

La première étape consiste à l'éjection d'un électron de coeur par l'électron primaire incident. Il en résulte :

- un état  $(\psi_n, E_n)$  qui décrit l'état final de l'électron de coeur excité ou "Photoélectron".
- un état  $(\psi_>, E_f)$  représentant l'équivalent de l'électron EELFS qui se libère ici avec une énergie  $E_f = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ , suite à la diffusion de l'électron de coeur par les atomes voisins.

La deuxième étape est une désexcitation par recombinaison directe entre le trou de coeur initial et l'électron de coeur excité. L'excès en énergie de ce dernier est communiqué à un électron de la bande valence qui est éjecté avec une énergie  $E$  dans l'état  $\psi_A$ . Tenant compte de tous ces processus, le flux électronique détectée s'écrit [54] :

$$\begin{aligned} \phi \approx & \sum_{n,m} \langle \psi_p(r_2) \psi_C(r_1) | v(r_1 - r_2) | \psi_>(r_2) \psi_n(r_1) \rangle \delta(E_n + E_f + E_B - E_p) \\ & \langle \psi_n(r_3) \psi_{VB}(r_4) | v(r_3 - r_4) | \psi_C(r_3) \psi_A(r_4) \rangle \delta(E_n + E_B - E_{VB} - E) \\ & \langle \psi_A(r_4) \psi_C(r_3) | v(r_3 - r_4) | \psi_{VB}(r_4) \psi_m(r_3) \rangle \delta(E_m + E_f - E_B - E_p) \\ & \langle \psi_m(r_1) \psi_>(r_2) | v(r_1 - r_2) | \psi_C(r_1) \psi_p(r_2) \rangle \end{aligned}$$

Dans cette expression il apparait une double contribution de la partie imaginaire de la fonction de Green de l'électron de coeur excité dans l'état final :

$$\text{Im } G(r_2, r_3) = -\pi \sum_n |\psi_n(r_2)\rangle \delta(E_p - E_f + E_B - E_n) \langle \psi_f(r_3)|$$

$$\text{Im } G(r'_3, r'_2) = -\pi \sum_m |\psi_m(r'_3)\rangle \delta(E_p - E_f + E_B - E_n) \langle \psi_f(r'_2)|$$

Quant à la fonction LEED de l'électron éjecté à l'énergie E elle intervient avec une contribution qui se superpose au signal EXFAS mais reste cependant très faible.

### VII.3 - L'EXFAS et ses arguments:

Nous allons discuter dans une première partie de ce paragraphe les différents mécanismes proposés pour donner une explication aux structures EXFAS. Nous ne reprenons pas ici le processus type EXAFS présenté précédemment mais nous considérons essentiellement le phénomène de diffraction d'électrons secondaires (DES) proposé dans les références [50,52]. Dans un deuxième temps nous donnerons nos résultats où il apparaîtra que l'hypothèse de la DES ne peut pas toujours expliquer les structures étendues dans les spectres AUGER.

#### VII.3.1 - Revue bibliographique:

Le mécanisme de diffraction d'électrons secondaires (DES) que soutient Woodruff et al [50,52] n'est pas facile à modéliser car ces électrons sont probablement distribués de façon quasi-aléatoire par rapport aux directions du cristal, avant d'être détectés [50]. L'existence d'un ordre à longue distance dans l'échantillon est, dans ce modèle, la condition de base pour pouvoir détecter des oscillations liées à l'ordre géométrique.

L'amplitude des structures EXFAS - relativement à celle de la raie Auger CVV - diminue quand la température augmente. Cette observation, qui atteste du caractère structural de ces oscillations, est compatible à la fois avec le phénomène de diffraction (DES) et celui de type-EXAFS. Cependant, une étude en température [53] a montré que les pics de "seconds voisins" s'atténuaient plus vite que les pics principaux relatifs aux

premiers voisins dans la fonction de distribution radiale (F.D.R) obtenue par transformation de Fourier des spectres EXFAS. Ce résultat est contraire au phénomène de diffraction (DES) et favorise donc le mécanisme d'interférence type-EXAFS [53].

Si l'ordre à longue distance est nécessaire pour observer les structures EXFAS, celles-ci devraient s'atténuer, voire disparaître, lorsque la cristallinité de la surface est perturbée par contamination ou bombardement ionique. Les expériences conduites dans ce sens n'ont pas donné de résultat probant [50,53]. En revanche, le mécanisme de diffraction (DES) ne permet pas d'expliquer à priori pourquoi aucune structure n'est observé au-delà du pic Auger SiLVV pour des surfaces ordonnées de Si [53,55] (cf. §VII.2).

Deux autres observations publiées récemment [53] favorisent clairement le mécanisme EXAFS :

- L'une, est la détection des oscillations au-delà d'un pic Auger de grande énergie cinétique ( $AgM_{45}eV$  à  $350 eV$ ) [53]. Jusqu'alors elles n'avaient été observées qu'à basse énergie cinétique ( $\leq 400 eV$ ). Ces structures ne semblent pas être la simple continuation de celles relatives à la raie Auger  $AgN_{23} eV$  situé à  $45 eV$ .

- L'autre argument est la disparition des oscillations EXFAS lorsque les transitions Auger CVV sont induites par des photons monochromatisés [53]. Dans ce cas en effet, les électrons de coeur sont excités dans un état vide d'énergie bien déterminée, ce qui supprime les oscillations dans l'hypothèse du mécanisme EXAFS.

Ajoutons à cela la bonne analogie, déjà signalée, entre les structures EELFS et EXFAS observées sur le seuil  $M_{2,3}$  du Cr [57], ainsi que le bon accord entre les positions des pics dans les F.D.R. obtenues sur les mêmes seuils en EELFS et EXFAS pour plusieurs éléments de transition [49,53,57]. En revanche le mécanisme EXAFS ne peut pas à lui seul expliquer la dépendance angulaire des oscillations observées lorsqu'on travaille sur des surfaces bien cristallisées, de Cu par exemple [50,53]. Ce point est plutôt en faveur d'un processus de type D.E.S. Cette dépendance disparaît lorsqu'on utilise un analyseur à forte intégration angulaire ou lorsqu'on travaille sur des surfaces polycristallines.

En conclusion de cette revue bibliographique rapide, il semble que le mécanisme EXAFS ne puisse pas à lui seul expliquer toutes les structures EXFAS. Des effets de diffraction (D.E.S ou diffraction photoélectron [52]) pourraient également contribuer aux spectres. Cependant, il a été établi que le pic de premiers voisins de la F.D.R obtenue en effectuant la transformation de Fourier des spectres EXFAS est bien lié à l'ordre local autour de l'absorbeur [53] (mécanisme EXAFS). Il a été d'autre part suggéré [63] que l'emploi d'analyseurs à forte intégration angulaire pour l'EXFAS pouvait diminuer la contribution des effets de diffraction par rapport à celle de l'EXAFS.

### VII.3.2 - Nos arguments expérimentaux:

Certains résultats évoqués dans ce paragraphe seront discutés en détail dans la partie "résultats expérimentaux" et seront par conséquent seulement évoqués ici. Dans l'ensemble nos analyses montrent que l'ordre local est bien à l'origine des oscillations EXFAS, au moins pour les structures principales et confirment le mécanisme EXAFS présenté en VII.2.

#### *a) Cas d'un dépôt ultra-mince:*

L'étude de la formation de l'interface Co/Si(111)  $7 \times 7$  a montré que des structures EXFAS, initialement absentes sur le substrat, apparaissent dès qu'on dépose une couche ultra-mince (2 - 4 Å) de Cobalt. Or, ces couches ne donnent pas de diagramme de diffraction d'électrons lents. Elles sont donc relativement désordonnées. Ceci suggère que l'existence d'un ordre à longue distance n'est pas indispensable pour obtenir les structures EXFAS, ce qui va à l'encontre d'un mécanisme D.E.S. D'autre part, une analyse type EXAFS des spectres a donné des résultats en très bon accord avec le modèle communément admis de la formation de l'interface Co/Si(111)  $7 \times 7$ .

#### *b) Matériaux massifs polycristallins:*

Nous avons effectué une étude comparative des spectres EXFAS et EELFS relatifs au seuil  $M_{2,3}$  de trois métaux de transition 3d. Les données brutes obtenues par ces deux techniques sont représentées respectivement sur les figures A26(a et b). Les spectres

EXFAS des trois matériaux (Fe, Co et Cu polycristallins), possèdent approximativement la même allure. Ce résultat est en accord qualitatif avec un mécanisme de type EXAFS. En effet :

- La distance entre les premiers voisins (qui donnent la contribution dominante aux structures A', B' et C') est à peu près la même dans ces trois métaux (2.5 Å à 2.56 Å).
- Le déphasage total (phase de l'atome central plus phase de l'atome diffuseur) varie de façon similaire avec le vecteur d'onde du photoélectron pour les trois matériaux (d'après les résultats EELFS [23,45]), ainsi que les amplitudes de rétrodiffusion [45].

En revanche, les structures cristallines et par conséquent les paramètres de maille, sont notablement différents : Fe (bcc) :  $a = 2.87 \text{ \AA}$  - Co (hcp) :  $a = 2.51 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.09 \text{ \AA}$  et Cu (fcc) :  $a = 3.62 \text{ \AA}$ . On pourrait donc à priori s'attendre à des formes de spectres assez différentes pour ces trois métaux, si la nature des structures EXFAS était liée à un phénomène de diffraction (ordre à longue distance).

En comparant les figures (A26,a) et (A26,b) on remarque que les déplacements relatifs des structures dominantes dans les spectres EELFS (A<sub>1,2</sub>, B, C) et EXFAS (A', B', C') sont tout à fait similaires, quand on va du Fe au Co et au Cu. C'est le résultat attendu dans un modèle type EXAFS, qui prévoit également une certaine ressemblance entre les structures EELFS et EXFAS pour un même seuil.

Dans la figure (A27), on compare les données EELFS et EXFAS de ces mêmes éléments. Les spectres ont été alignés de sorte que les structures A' et A<sub>1</sub> coïncident. L'énergie du seuil M<sub>2,3</sub> se trouvent alors légèrement supérieure (environ de 5 eV) à celle du minimum de la raie M<sub>2,3</sub>VV ; ce à quoi nous nous attendions. On remarque qu'il y a dans l'ensemble un assez bon accord entre les structures principales des spectres EELFS et EXFAS. Ceci a déjà été observé pour le Cr<sup>[57]</sup>. Les F.D.R représentées sur la figure A27, obtenues en traitant les données EELFS et EXFAS selon la même procédure montrent qu'il y a aussi un bon accord (à 0.1 Å près) pour le pic de premiers proches voisins (situé vers 2.1 - 2.15 Å). Un résultat semblable a été obtenu précédemment pour

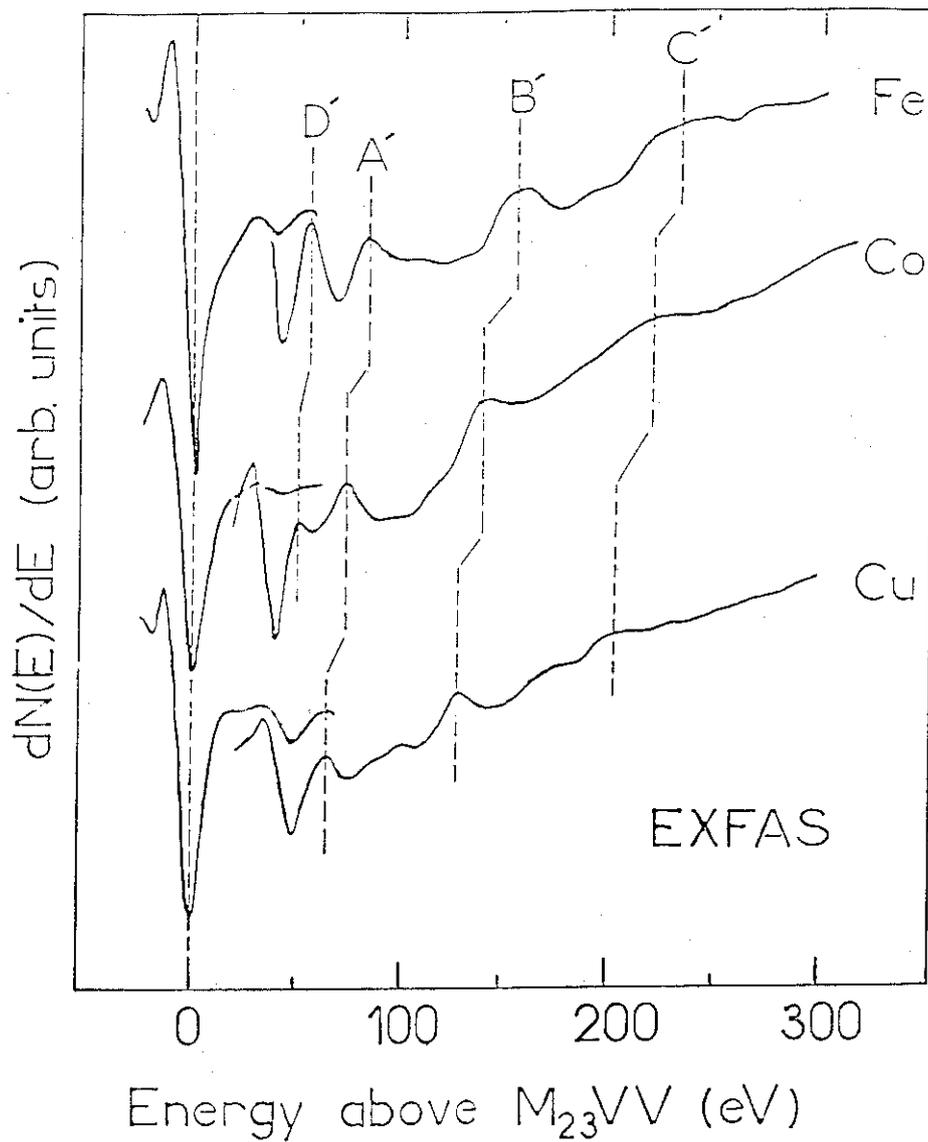


Fig-A.26,a Spectres EX.F.A.S de matériaux massifs Fe, Co et Cu polycristallins, alignés au minimum de la raie Auger  $M_{23}VV$ .

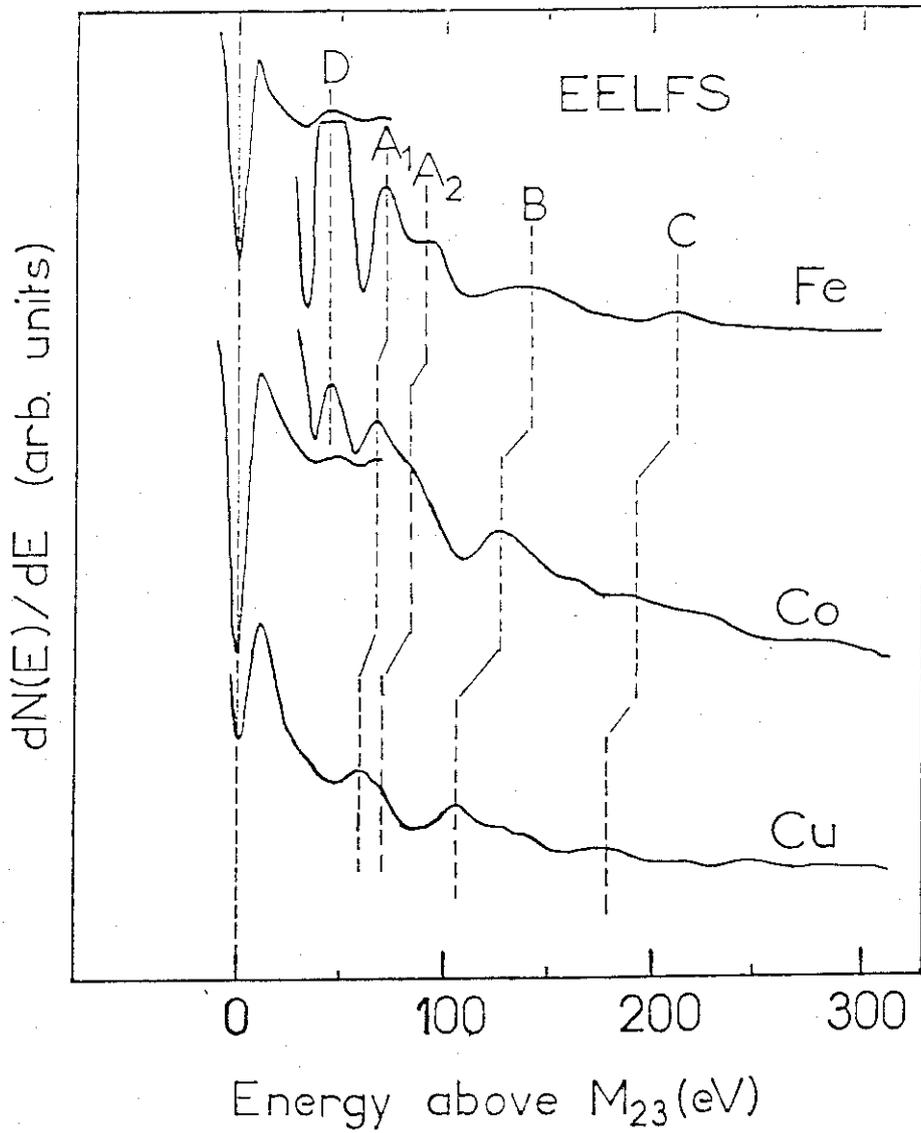


Fig-A.26,b Spectres E.E.L.F.S de matériaux massifs Fe, Co et Cu polycristallins, alignés au seuil  $M_{23}$ .

le Co<sup>[49]</sup>, Cr<sup>[57]</sup>, Ag et Cu<sup>[53]</sup>. Le petit désaccord ( $\leq 0.1 \text{ \AA}$ ) a été attribué à un facteur de phase différent en EELFS et en EXFAS lié au processus d'émission <sup>[53]</sup>. Au delà de  $R = 3 \text{ \AA}$  dans la F.D.R, l'accord disparaît pour les pics dits de "seconds voisins". Cette différence n'est pas nécessairement intrinsèque au mécanisme physique de l'EXFAS. En effet, on montre en faisant la transformée de Fourier inverse des différents pics de la F.D.R., que la contribution essentielle aux structures principales des spectres (A', B', C' et A<sub>1,2</sub>, B, C) provient des premiers proches voisins autour de l'atome absorbeur. La forme de la F.D.R. pour  $R \geq 3 \text{ \AA}$  est en revanche davantage liée aux petites oscillations qui se trouvent entre ces structures principales. Ces oscillations "secondaires", possèdent une amplitude faible et pourraient être affectées par divers effets, dont :

- La procédure de soustraction du fond continu.

- La présence de contaminants à la surface des matériaux. Cet effet est surtout sensible en EXFAS (technique plus sensible à la surface que l'EELFS, vu la faible énergie cinétique des électrons mis en jeu). Les pics Auger d'impuretés résiduelles S(152 eV) ou C(272 eV), peuvent se superposer aux oscillations EXFAS et modifier la forme des spectres.

En conclusion de cette étude comparative sur des spectres expérimentaux EELFS/EXFAS, pour ces trois matériaux, il apparaît que les structures principales des spectres EXFAS sont probablement liées à l'ordre local, et que la transformée de Fourier du signal, selon la même procédure que l'EELFS, permet d'accéder à la distance des premiers proches voisins de l'atome absorbeur.

*c) Choix de la valeur  $E_0$  du "seuil" :*

Avant de procéder à la transformation de Fourier de  $\chi(k)$ , le passage dans l'espace des vecteurs d'onde, se fait par :

$$k(\text{ \AA}^{-1}) = \sqrt{0.263 (E - E_0)}$$

où  $E(\text{eV})$  est l'énergie cinétique de l'électron détecté

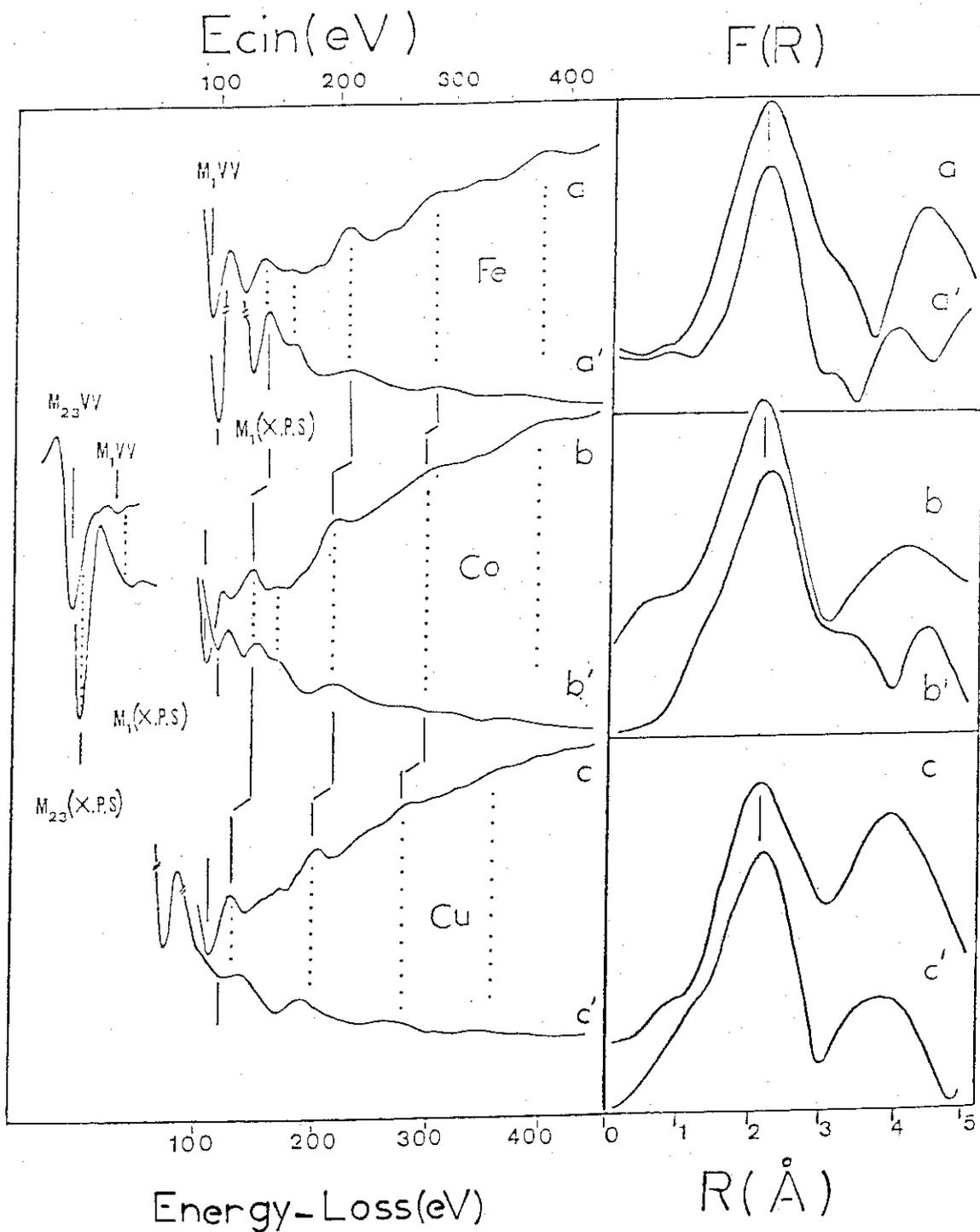


Fig-A.27 Comparaison des structures EX.F.A.S (a,b,c) et E.E.L.F.S(a',b',c') pour Fe ,Co et Cu. Les F.D.R. sont représentés à droite de la figure.

$E_0$  étant l'énergie du seuil dont le choix de la valeur dans un modèle de type EXAFS a été justifié dans le point (b). Si maintenant on admet que le phénomène physique de l'EXFAS est décrit par la diffraction des électrons secondaires, l'origine des énergies cinétique étant égale dans ce cas à zéro, la notion de "seuil" perd son sens dans le traitement. Les distances des premiers voisins trouvées dans ces conditions d'analyse sont très voisines des valeurs réelles ( $R_{TF} \approx 2.5 \pm 0.05 \text{ \AA}$ ) pour les trois matériaux purs (Fe, Co et Cu polycristallins). Ceci ne nécessite donc pas à priori de correction de phase. Cependant, le même traitement ( $E_0 = 0$ ) fait dans le cas d'une couche de FeSi fournit une distance  $R_{TF}(\text{Fe-Si}) \sim 2.15 \text{ \AA}$ , différente de la valeur réelle qui est de  $2.33 \text{ \AA}$  en moyenne. Ce qui nécessite une correction  $r \sim 0.18 \text{ \AA}$ , qui doit impliquer donc la nature de l'atome voisin (ici Si). L'absorbeur étant dans les deux cas un atome de Fer, le calcul de la phase de l'atome diffuseur Si ou Fe donne des valeurs très différentes de celles calculées par Téó et al [45]. Le résultat obtenu sur le matériau pur est probablement lié à un artefact. L'analyse des données nécessite donc l'introduction de la valeur de  $E_0$  que nous avons définie précédemment, ce qui donne un bon accord avec les résultats EELFS, quelque soit le matériau considéré.

*d) Comparaison théorie / expérience :*

Afin de montrer que le processus EXFAS peut être décrit, comme l'EELFS, par la fonction EXAFS, nous avons procédé à une simulation des résultats expérimentaux obtenus pour Fe, Fe<sub>3</sub>Si et FeSi (se reporter à la partie "résultats expérimentaux" pour les détails concernant la préparation de ces couches). Tous ces matériaux sont polycristallins.

Les spectres traités (c'est -à-dire que le fond continu est extrait) sont présentés sur la figure A29 en trait plein. Nous avons calculé la transformée de Fourier de ces spectres, puis la transformée de Fourier inverse du pic de premiers voisins ( $R \leq 2.5 \text{ \AA}$  dans la F.D.R.). La contribution aux spectres EXFAS des "premiers voisins" autour de l'atome de Fer est représentée en pointillé sur la figure A29. On remarque que les oscillations sont en opposition de phase en début de spectre ( $E_{\text{cin}} \sim 150 \text{ eV}$ ,  $k \approx 5 \text{ \AA}^{-1}$ ) entre FeSi et Fe,

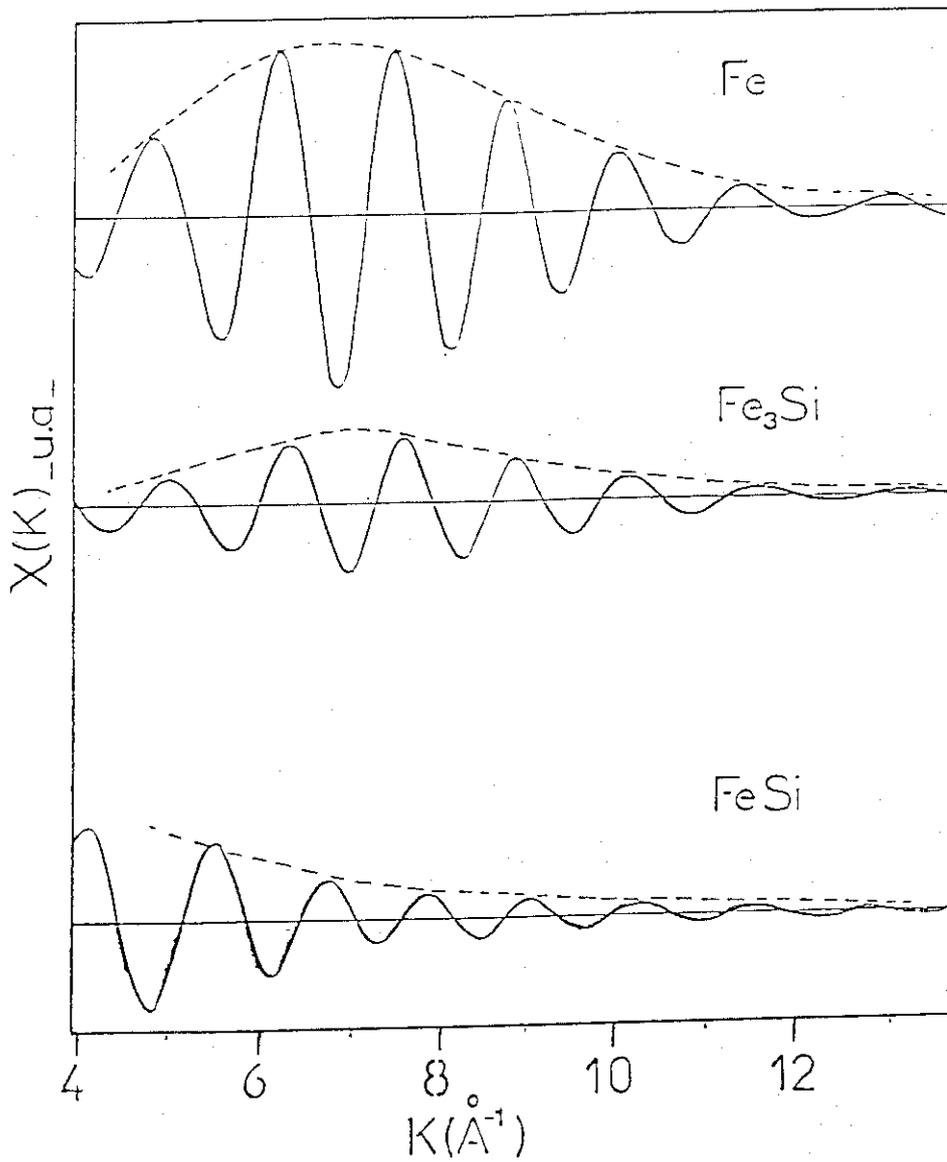


Fig-A.28 Simulation de la fonction E.X.A.F.S  $\chi(k)$  pour les premiers proches voisins de l'atome de Fer, dans  $\text{FeSi}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}$ , et  $\text{Fe}$ . Les courbes sont normalisées au nombre d'atomes par unité de volume.

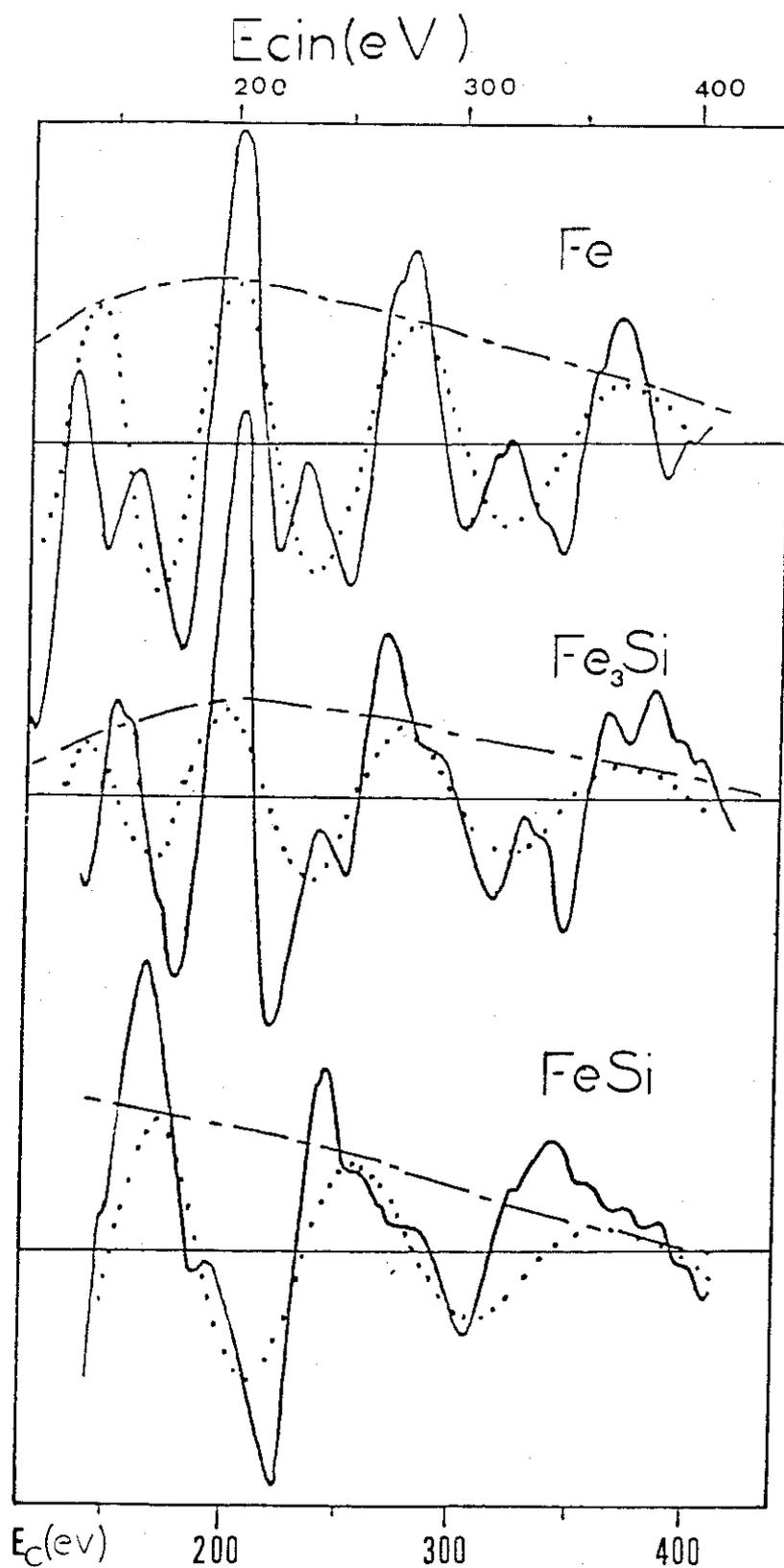


Fig-A.29 Spectres EX.F.A.S expérimentaux de Fe, Fe<sub>3</sub>Si et Fe après traitement. En trait continu (—)  $x(k)$  et en trait pointillé (....) la transformée de Fourier de  $\chi(k)$ . L'enveloppe de l'amplitude retrodiffusée est représentée en trait discontinu (- - -).

et sont pratiquement en phase en fin de spectre ( $E_{\text{cin}} \approx 400 \text{ eV}$ ,  $k \approx 9.5 \text{ \AA}^{-1}$ ). D'autre part, l'enveloppe de l'amplitude est assez différente entre les deux matériaux.

Nous avons ensuite simulé la contribution de ces premiers voisins en utilisant la formulation simple de l'EXAFS (cf § VI), avec les paramètres reportés sur le tableau A1. Les amplitudes et les phases de rétrodiffusion pour les atomes de Fer et de Si sont celles calculées par Téo et al [45]. Il n'existe pas dans la littérature de phase d'atome central calculée pour le seuil  $M_{23}$ . Nous avons donc utilisé la phase théorique relative au seuil  $L_{23}$  (nous reviendrons sur ce point plus loin dans le Chapitre C-III.7), en supposant de plus que la transition  $p \rightarrow d$  donne la contribution dominante aux spectres, ce qui semble justifié au moins en EXAFS pour des matériaux polycristallins. Dans les "premiers voisins" nous avons en fait inclus tous les atomes (Fe ou Si) situés à moins de  $3 \text{ \AA}$  autour de l'absorbeur, et qui sont susceptibles de contribuer au pic principal dans la F.D.R. Le libre parcours moyen a été calculé à partir de la formule de Seah et Dench [2]. Les résultats de cette simulation sont représentés sur la figure A.28. L'accord avec les données expérimentales est relativement satisfaisant. En particulier, l'opposition de phase entre FeSi et Fe dans la partie basse énergie du spectre ( $k \approx 5 \text{ \AA}^{-1}$ ) est reproduite ici aussi, de même que la forme de l'enveloppe des oscillations. Cependant, la correspondance est moins bonne dans la partie haute énergie du spectre ( $k \approx 9.5 \text{ \AA}^{-1}$ ) puisque les spectres expérimentaux sont alors pratiquement en phase, alors que les courbes calculées sont encore en quadrature. Cet effet pourrait être dû à un artefact dans la transformée de Fourier directe ou inverse dans la mesure où les spectres bruts ne donnent pas l'impression d'être réellement en phase dans cette gamme d'énergie. D'autre part, l'amplitude des oscillations EXAFS est très faible dans cette gamme d'énergie pour FeSi. Notons enfin que pour  $\text{Fe}_3\text{Si}$  on a un assez bon accord sur l'ensemble du spectre. Le résultat de la simulation, pour ce qui concerne la phase relative des signaux et la forme générale de l'enveloppe pour chacun des matériaux, semble dépendre assez peu de la phase de l'atome central (qui est le même pour les trois matériaux). Nous avons en effet repris le calcul précédent en utilisant pour l'atome absorbeur une phase "ad-hoc" déduite du spectre expérimental du Fe. Le spectre EXAFS calculé reproduit alors précisément la

		R(Å) <sup>[60]</sup>	N	$\sigma^2 \cdot 10^{-3}(\text{Å}^2)$	No. $10^{22}(\text{At} / \text{Cm}^3)$
Fe		2.49	8	2.6 <sup>[61]</sup>	8.5 <sup>[62]</sup>
		2.87	6	3.1	//
Fe <sub>3</sub> Si	FeA	2.45	4(Fe)	2.6	8.4
		2.45	4(Si)	2.6	//
		2.83	4(Fe)	3.1	//
	FeB	2.45	8(Fe)	2.6	8.4
		2.45	6(Fe)	3.1	//
FeSi		2.29	1(Si)	2.6	8.86
		2.34	3(Si)	2.6	//
		2.50	3(Si)	3.1	//
		2.75	6(Fe)	3.1	//

Tab-A.1 Paramètres utilisés dans le calcul de  $\chi(k)$  (Fig-A.28)

contribution des premiers voisins déduite de l'expérience pour Fe. La phase relative des courbes calculées, ainsi que la forme des amplitudes sont les mêmes que précédemment pour chacun des trois matériaux.

### Conclusion

L'ensemble des résultats présentés ci-dessus montre clairement que les structures principales qui apparaissent dans les spectres EXFAS sont bien liées à l'ordre local dans l'échantillon et que l'interprétation des données sur la base d'un mécanisme type-EXAFS est justifiée. Le pic principal dans la F.D.R obtenue en appliquant un traitement type EXAFS aux spectres EXFAS, reflète alors la distance entre l'atome absorbeur et ses plus proches voisins. D'autres phénomènes, tel que la diffraction des électrons secondaires pourraient contribuer aux spectres, mais leurs contributions restent insignifiantes devant celle du processus dominant type-EXAFS, au moins dans les conditions de travail que nous avons utilisées (matériaux polycristallins, analyseur sans résolution angulaire, ici CMA).



## REFERENCES

- 1 - D.R. Penn, *J. Elect.Spect.* **2** (1976), p. 29.
- 2 - M.P. Seah and W. Dench, *Surf. Int. anal.* **1**, (1979), p.2
- 3 - C.F. Brundle, *Surf. Sci* (48), (1975),p. 99.
- 4 - P. Auger, *Surf. Sci*(48), (1975).
- 5 - J.J. Lander, *Phys. Rev.* **91** (1953) 1382.
- 6 - D.A. Shirley, *Phys. Rev. A* **7** (1973) 1520.
- 7 - T. Koopmans, *Physica* (1), (1934), p. 104.
- 8 - G.A. Sawatzky and A. Lenseink, *Phys. Rev.* **B21**, (1980), p.1790.
- 9 - D.E. Ramaker, *Phys. Rev. B* **21** (1980), p. 4608.
- 10 - R.E. Weber et al, *Hand-book Auger. Elect.Spect. Physical Electronic Industries* (1972).
- 11 - D. Pines and D. Bohm, *Phys. Rev.* **92** (1953), p.609-626.
- 12 - R.M. Ritchie, *Phys.Rev.* **106**(5), (1957), p.874-875.
- 13 - R.M. Ritchie et al., *Phys. Rev.* **98**, (1955) p.1632.
- 14 - J. Hubbard, *Proc.Phys.Soc.* (1955), **68**, 976.
- 15 - G. Ruthemann, *Ann.Phys.* **2** (1948), p. 133.
- 16 - H. Reather, "Excitations of plasmons and interband transitions by electrons", Vol.88, Springer-Verlag, Berlin (1980).  
-H. Froitzheim, in "Electron Spectroscopy for Surface Analysis", ed. H. Ibach, Springer-Verlag (1977).
- 17 - N.R. Avery, *Surf.Sci*(111), (1981), p. 358.
- 18 - A.G. Nassiopoulos and J. Cazaux, *Surf.Sci* (149), 313 (1985).
- 19 - E. Calavita et al., *Phys.Rev. B*(25), (1982) p.2490.  
-G.Chiarello et al,*Phys.Rev.B*(29),4878,(1984)  
-G.Chiarello et al. *Surf.Science*, 146, (1984), 241.
- 20 - W. Eberhardt and F.J. Himpsel, *Phys. Rev. B*(21), (1980) p. 5572.
- 21 - S. Nannarone et al., *Surf.Sci.*, 122 (1982), p. 307.
- 22 - M. De Crescenzi et al., *Solid Stat.Comm.*, Vol. 39 (1981), p. 117.
- 23 - M. De Crescenzi, "Critical Reviews in Solid stat. and materials sciences (C.R.C.), Vol.15, 3 (1989)
- 24- M. De Crescenzi, G. Chiarello, E. Colavitta, R. Memeo, *Phys.Rev. B* **29**, (1984), p.3730.
- 25 - E. Stern, D. Sayers, F. Lytle : *Phys.Rev.* **B11**, (1975), p. 4836.
- 26 - A. Ficke, *Phys.Rev.* **16**, 202 (1920).
- 27 - G. Hertz, *Z. Phys.* (3), 19 (1920).
- 28 - R. Kronig, *Z. Phys.* (70), 317 (1931).
- 29 - E. Stern, D. Sayers, F. Lytle, *Phys.Rev.Lett.* (27), (1971), p. 1204.

- 30 - P. Lagarde, "L'EXAFS" : école d'été "Rayonnement Synchrotron" Aussois, S  
Sept.1986, pp. 300-317.
- 31 - J.J. Ritsko et al. , Phys.Rev.B32, 12 (1974) p. 671.
- 32 - M. De Crescenzi et al., Solid. Stat.Com. 40, (1981), p. 613.et Surf.Sci.11 (1982),  
p. 525.
- 33 - F. Mila and C. Noguera, J. Phys. (Paris) - Colloq.47 (1986) C8-539.
- 34 - P.A. Lee, Phys.Rev. B(13), (1976), p. 526.
- 35 - A. Liebsch, Phys.Rev. B13, (1976), p. 544.
- 36 - B.K. Teo and P.A. Lee, J. Am.Chem.Soc. 101, (1979), p.2815.
- 37 - M. De Crescenzi et al., Surf.Sci. 162 (1985), p.838.
- 38 - M. De Crescenzi et al., J. Phys.. C18 (1985), p. 3595.
- 39 - A.G. Nassiopoulos and J. Cazaux, Surf.Sci.165 (1986).
- 40 - A.W. Hitchcock and C.H. Teng, Surf.Sci 149 (1985).
- 41 - M. De Crescenzi et al. : to be published.
- 42 - J. Cazaux and A.G. Nassiopoulos. Surf.Sci. 162, 965 (1985).
- 43 - P.H. Citrin, P. Einsenberger and B.M.Kincaid, Phys.Rev.Lett. 36 (1976), p. 1346.
- 44 - E.A. Stern, Phys.Rev. B10 (1974), p. 3027.
- 45 - P.A. Lee, B.K. Teo and A.L. Simons, J. Am. Chem.Soc. 99, 3856 (1977).
- 46 - R.D. Leapman, L.A. Grunes, P.L. Fejes and J. Silcox "EXAFS Spectroscopy,  
technique and applications".  
B.K. Teo and D.C. Joy - Plenum Press, New-York (1981), p. 217.
- 47 - T.L. Einstein and al., Phys. Rev. Lett. 44, 496, (1980).
- 48 - J.C. Fuggle and al., Phys.Rev.Lett. 55, 1693 (1985).
- 49 -M. De Crescenzi, E. Chainet and J. Derrien, Solid.Stat.Comm. 57, 487 (1987)
- 50 - L. McDonnell, B.D. Powel and D.P. Woodruff, Surf.Sci.40 (1973), p. 669.
- 51 - G.E. Becker and H.D.Hagstrum, J. Vac.Sci.Tech. 11 (1974), p.284.
- 52 - D.P. Woodruff, Surf.Sci. 189/190 (1987), 64-68.
- 53 - M. De Crescenzi, A.P. Hitchcok and T. Tiliszczak, Phys.Rev. B39, 14 (1989),  
p.9839.
- 54 - J. Derrien, E.. Chainet, M. De Crescenzi and C. Noguera, Surf.Sci. 189/190  
(1987), 590-604.
- 55 - J.Y. Veuillen, A. Bensaoula,, M. De Cresenzi and J. Derrien, Phys.Rev. B39, 14  
(1989).
- 56 - E. Chainet, Thèse de doctorat - LEPES (CNRS) - GRENOBLE 1987.
- 57 - G. Chiarello et al., Phys.Rev. B35, 10 (1987), p. 5311.
- 58 - B.K. Teo, "Inorganic Chemistry Concepts 9" EXAFS : Basic Principles and data  
Analysis.
- 59 - M. De Crescenzi and G. Chiarello, J. Phys. C18, (1985), p. 3894.
- 60 - B. Egert et al., Phys.Rev. B29, 4 (1984).
- 61 - N. Motta, M. De Crescenzi and A. Balzarotti, Phys. Rev. B27, 8 (1983), p. 4712.

- 62 - M.A. Nicolet "V.L.S.I. Electronics" - Chap.6. Academic Press - California (1983).
- 63 - T. Tyliczszak et al., Phys.Rev. B38, 5768 (1988).
- 64 - P.A. Lee et al., Reviews of Modern Physics 53, 769 (1981).
- 65 - F. Combet-Farnoux et A.P. Hitchcock, Solid State Com. 64, 961 (1987).
- 66 - S.D. Bader et al., Phys.Rev.Lett.50 (16), (1987), 1211.



## **CHAPITRE-B**

LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL



Handwritten text or signature, possibly a name, located in the upper middle section of the page.

Handwritten text or signature, possibly a name, located in the middle section of the page.

Handwritten text or signature, possibly a name, located in the lower middle section of the page.

Handwritten text or signature, possibly a name, located in the lower section of the page.

Handwritten text or signature, possibly a name, located in the lower section of the page.

Handwritten text or signature, possibly a name, located in the lower section of the page.

Handwritten text or signature, possibly a name, located in the lower section of the page.

Handwritten text or signature, possibly a name, located in the lower section of the page.

Handwritten text or signature, possibly a name, located in the lower section of the page.

Handwritten text or signature, possibly a name, located in the lower section of the page.

Handwritten text or signature, possibly a name, located in the lower section of the page.

Le développement croissant des techniques spectroscopiques particulièrement sensibles à la surface des solides (5 - 20 Å) a engendré la mise au point d'un certain nombre de systèmes qui permettent d'opérer dans des conditions expérimentales convenables. Pour cela, il est nécessaire de s'affranchir (à la surface de l'échantillon) de toute contamination apportée par les gaz résiduels présents dans l'enceinte. Le maintien d'un bon vide pendant les mesures devient donc indispensable. Il faut généralement quelques heures pour qu'une surface propre soit contaminée, dans un vide de  $10^{-9}$  Torr, qui est la pression de base de la plupart des installations.

## I - DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE :

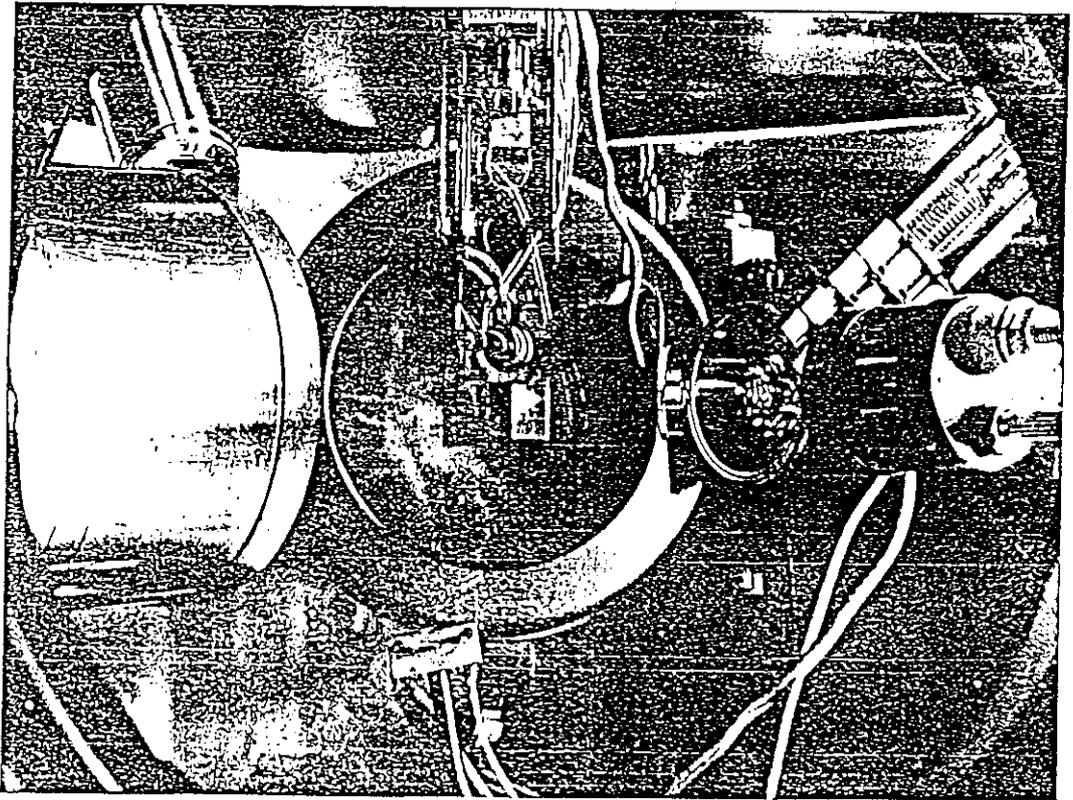
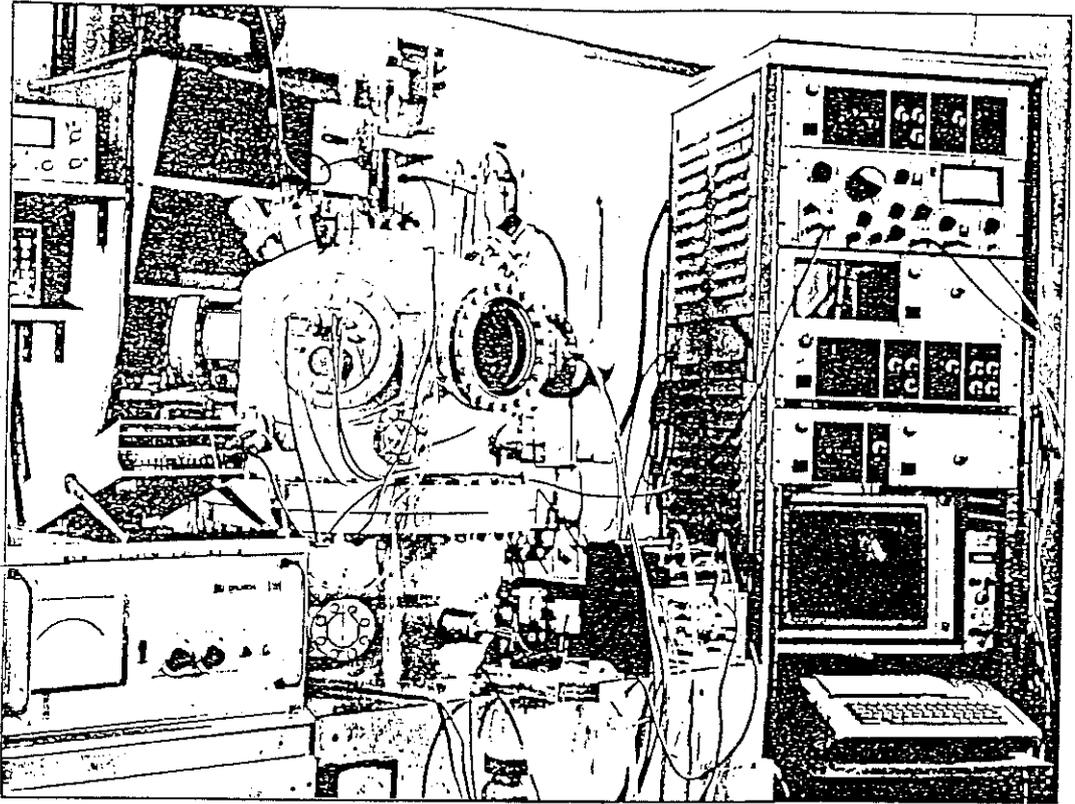
Toutes nos analyses ont été effectuées in-situ dans un groupe à ultra-vide (photo ci-jointe) conçu et réalisé au C.N.R.S. de Grenoble. Le bâti, en acier inoxydable, est protégé des champs magnétiques parasites par un blindage intérieur en Mu-métal (alliage Ni-Fe). L'ensemble du système peut être décrit en deux parties :

L'étage supérieur, qui comporte :

- Un manipulateur pouvant recevoir deux porte-échantillons disposés à  $180^\circ$  ainsi qu'un support prévu pour le monocristal à quartz (mesure d'épaisseurs). Ce système permet d'orienter par rotation ( $\theta$ ) ou de déplacer par translation (x,y,z) les échantillons, soit dans un plan (x,y, $\theta$ ), soit verticalement (z).
- Une jauge à ionisation pour la mesure des pressions dans l'enceinte.
- Un canon à électrons utilisable avec un analyseur CMA.
- Un canon à bombardement ionique destiné au décapage des surfaces.

Dans la partie inférieure, on trouve :

- les analyseurs : CMA, diffracteur d'électrons lents.
- les cellules d'évaporation (Si, Co ou Fe).
- A ce niveau, on dispose aussi d'un système mobile permettant le recuit des échantillons par bombardement électronique de la face arrière du porte-échantillon. La



- Ensemble :Bâti-Appareillages  
- Vue intérieure par le hublot.

mesure de la température se fait avec un pyromètre optique à infrarouge, sur la face avant de l'échantillon placé en face du hublot.

- L'entrée des gaz (Argon, Oxygène) est assurée par une micro-vanne qui se trouve également dans cette partie de l'enceinte.

## II - OBTENTION DU VIDE

L'enceinte comporte une double paroi prévue pour faire circuler l'air ou l'azote liquide. Elle est entourée à l'extérieur par un ensemble de pompage permettant d'atteindre après plusieurs étapes un vide de l'ordre de quelques  $10^{-10}$  Torr. A chaque étape on utilise un système de pompage particulier.

Pour obtenir le vide primaire, on utilise dans un premier temps une pompe à membrane (pompe sèche) qui permet de descendre jusqu'à 1 Torr au bout d'une heure. Par la suite on effectue un pompage avec deux pompes à zéolithes constituées de tamis moléculaires refroidis à l'azote liquide. Cette opération dure environ deux heures pour donner un vide de quelques  $10^{-3}$  Torr.

L'obtention d'un vide plus poussé ( $10^{-6}$ - $10^{-8}$  Torr) nécessite le déclenchement d'une pompe ionique (ULTEK, 400 l/s) et préalablement d'une pompe à diffusion d'huile doté d'un piège à azote liquide. En fin de gamme le pompage est assuré par la pompe ionique seule. Cependant, pour atteindre de tels vides, un étuvage préalable du groupe à ultra-vide, ainsi que de la pompe ionique est nécessaire. Signalons qu'après une introduction de gaz (Ar, Oxygène), ceux-ci sont pompés essentiellement avec la pompe à diffusion, qui permet de descendre en quelques minutes à la pression initiale. Le groupe est équipé également d'un système de sublimation de titane, constitué par deux filaments alimentés en courant jusqu'à 45 A. Grâce à sa grande réactivité chimique, en particulier avec l'oxygène, le titane forme avec les gaz résiduels des composés qui sont fixés sur la paroi refroidie par une circulation d'air. Après toutes ces opérations de pompage, le

groupe est maintenu dans son régime d'équilibre à une pression de quelques  $10^{-10}$  Torr avec seulement la pompe ionique.

### III - PREPARATION DES ECHANTILLONS

Au cours de nos différentes analyses, nous avons utilisé uniquement des substrats de silicium orientés Si(111), découpés aux dimensions du porte-échantillon (10 x 10 mm). Après leur introduction dans l'enceinte et la descente en vide, l'ensemble des systèmes internes (canons, filaments, porte-échantillon, cellules d'évaporation ...) est dégazé. C'est alors que l'on peut procéder au nettoyage de la surface du substrat par un bombardement ionique avec une tension d'accélération des ions de 600 V. Une pression d'Ar de  $5 \times 10^{-5}$  Torr est nécessaire pour que le décapage soit efficace. Après avoir contrôlé la propreté de la surface par une analyse Auger, on lui fait subir un recuit à  $800^\circ$  C pendant quelques minutes pour la recristalliser. La surface ainsi obtenue possède une reconstruction stable, qui se caractérise par un diagramme  $7 \times 7$  en diffraction d'électrons lents. On peut alors effectuer les mesures nécessaires qui serviront de références pour la suite des analyses.

L'étape suivante consiste à déposer les couches de métal (Co ou Fe) à analyser. Cette opération est assurée par une cellule d'évaporation représentée schématiquement sur la figure B.1. Un barreau de métal (source) de diamètre 0.5 mm, porté à une haute tension (1 KeV) est suspendu à quelques mm d'un filament, qui permet le bombardement électronique de la source. L'ensemble se trouve dans un boîtier cylindrique en tantale doté de deux ouvertures avec caches. L'une permet la sortie du jet atomique vers la surface de l'échantillon, tandis que l'autre sert à la visualisation de la source. Le contrôle de la vitesse d'évaporation est assuré par une microbalance à quartz. Celle-ci nous permet de mesurer des épaisseurs de l'ordre de l'Å, nécessaires pour l'étude de la formation des interfaces lors des premiers stades de dépôts à température ambiante.

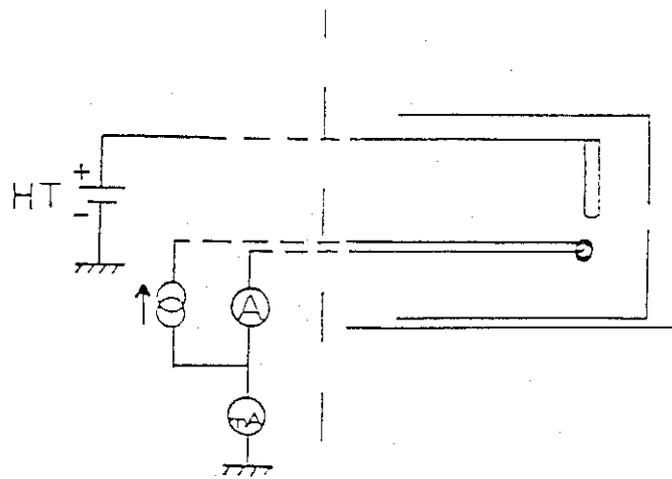


Fig-B.1 Schéma de principe de l'évaporateur

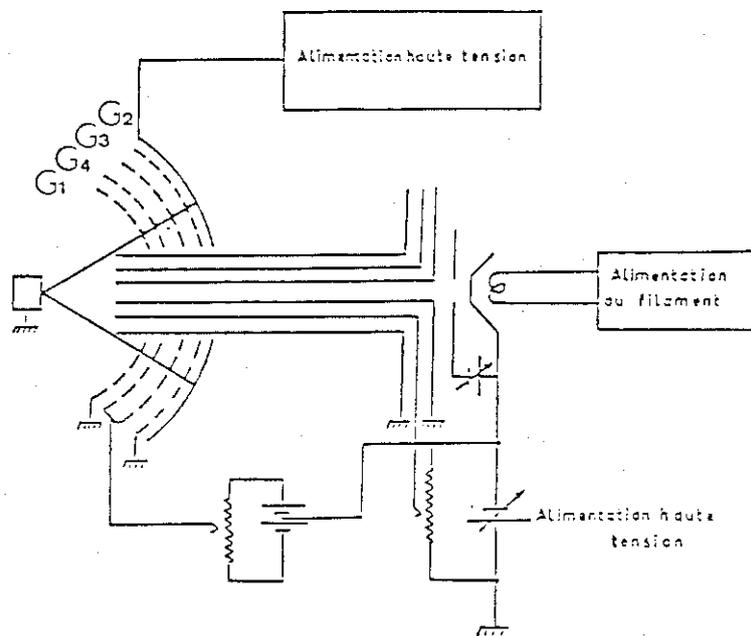


Fig-B.2 Optique D.E.L

#### IV - LES ANALYSEURS

Toutes nos mesures ont été faites essentiellement avec l'analyseur à miroir cylindrique (C.M.A. : Cylindrical Mirror Analyser). Cependant, certaines analyses et en particulier l'observation des diagrammes de diffraction, ont nécessité l'utilisation du diffracteur d'électrons lents (D.E.L.).

##### a) L'analyseur D.E.L. : (Fig. B.2)

Cet analyseur à champ retardateur (en anglais R.F.A. : Retarding Field Analyser) est conçu autour d'une optique à quatre grilles concentriques, d'un écran fluorescent de forme hémisphérique et d'un canon à électrons aligné avec l'axe du système. Les électrons diffusés par la surface de l'échantillon rencontrent d'abord un potentiel nul ( $G_1$ ) avant de traverser le champ retardateur entre les grilles  $G_3$  et  $G_4$ . Celles-ci sont portées à un potentiel voisin de celui des électrons primaires. Ainsi, seuls les électrons diffusés élastiquement peuvent franchir la grille  $G_2$  maintenue à la masse, pour être accélérés ensuite sur l'écran par une tension de quelques KeV.

##### b) L'analyseur C.M.A. : (Fig. B.3)

Le principe de cet analyseur, qui se compose de deux cylindres concentriques, est représenté sur la figure B.3 avec l'ensemble de la chaîne d'acquisition. Le cylindre intérieur est muni de deux fenêtres pour le passage des électrons rétrodiffusés par la surface de l'échantillon. Ce cylindre est maintenu à la masse. Le deuxième cylindre est relié à une rampe de balayage qui fournit une tension variable négative. Ce système permet le filtrage des électrons suivant leur trajectoire, qui est définie par leur énergie cinétique  $E_C$ . Celle-ci est reliée au potentiel appliqué par la relation :  $eV_{app} = 1.72 \times E_C$ .

A la sortie de l'analyseur, le courant électronique est très faible ( $\sim 10^{-4} \mu A$ ), ce qui nécessite une amplification convenable (gain élevé, faible bruit) du signal. Les

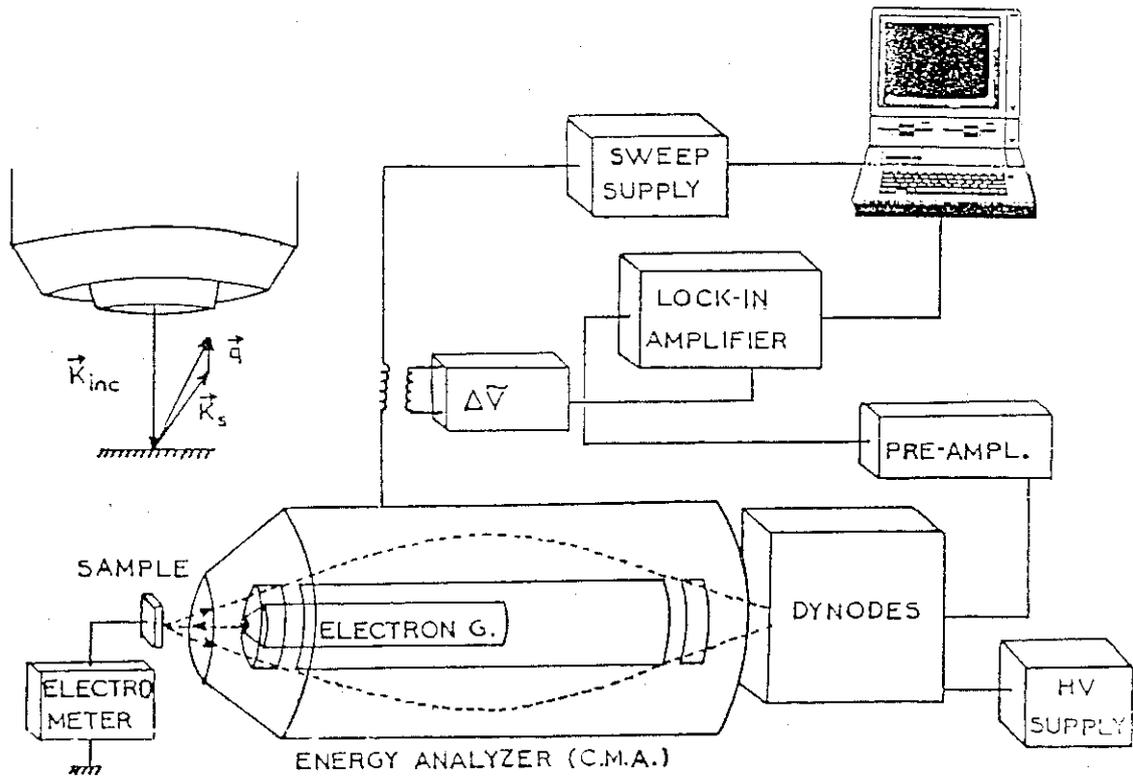


Fig-B.3 Ensemble de la chaine de mesure :  
 -Analyseur C.M.A.  
 -Décteur synchrone.  
 -Pilotage et Acquisition.

dispositifs utilisés à cette fin sont des multiplicateurs d'électrons constitués soit d'une série de dynodes (gain  $\sim 10^6$ ) ou d'un tube de verre semiconducteur (multiplicateur tubulaire) avec un gain plus élevé ( $\sim 10^8$ ).

## V - ACQUISITION DES DONNEES

Si  $F(E)$  est la réponse impulsionnelle de l'analyseur (c'est-à-dire sa fonction de transmission), le courant total détecté peut s'écrire comme une convolution de  $F(E)$  par la distribution  $N(E)$  des électrons diffusés par la surface :

$$I(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} N(\epsilon) \cdot F(E, \epsilon) d\epsilon$$

$F(E)$  est décrite par une gaussienne de largeur variable  $\delta(E) = R.E.$  :  $F(E, \epsilon) \sim \exp[-2(E-\epsilon)^2/\delta^2]$ .  $R$  est la résolution de l'analyseur ( $\frac{\Delta E}{E}$ ) supposée constante. Elle vaut typiquement 2 à 5<sup>0</sup>/100, ce qui donne une faible largeur  $\delta(E)$  à basse énergie où l'analyseur se caractérise par une bonne résolution. On peut alors écrire en première approximation :

$$I(E) \sim \Delta E \cdot N(E) \sim E \cdot N(E)$$

Ce signal reste toutefois assez faible pour rendre difficile l'observation des structures par rapport au fond continu. Comme celui-ci est lentement variable devant les pics caractéristiques, on peut le faire disparaître par dérivation pour ne garder que le signal utile. Pour cela, on superpose à la rampe de balayage une tension (de modulation)  $V_p$  sinusoïdale et d'amplitude variable. Ceci fait apparaître un certain nombre d'harmoniques dont la sélection se fait par un détecteur synchrone, qui fournit alors un signal proportionnel à la dérivée première ( $dN/dE$ ) ou à la dérivée seconde ( $d^2N/dE^2$ ). Le choix du mode d'acquisition, ainsi que la valeur de la tension de modulation, est fait selon la technique employée et les besoins d'analyse, dans le but d'améliorer le rapport signal sur bruit :  $V_p = 2 - 3$  V ( ELS., AES ),  $V_p = 5 - 8$  V ( EELNES., EELFS., EXFAS ).

Signalons enfin que l'ensemble du système d'acquisition des données, ainsi que la rampe de tension sont pilotés par un micro-ordinateur Apple IIe.



## CHAPITRE-C

RESULTATS EXPERIMENTAUX

## CONTENTS

### CONTENTS OF VOLUME 1

1	1
2	2
3	3
4	4
5	5
6	6
7	7
8	8
9	9
10	10
11	11
12	12
13	13
14	14
15	15
16	16
17	17
18	18
19	19
20	20
21	21
22	22
23	23
24	24
25	25
26	26
27	27
28	28
29	29
30	30
31	31
32	32
33	33
34	34
35	35
36	36
37	37
38	38
39	39
40	40
41	41
42	42
43	43
44	44
45	45
46	46
47	47
48	48
49	49
50	50
51	51
52	52
53	53
54	54
55	55
56	56
57	57
58	58
59	59
60	60
61	61
62	62
63	63
64	64
65	65
66	66
67	67
68	68
69	69
70	70
71	71
72	72
73	73
74	74
75	75
76	76
77	77
78	78
79	79
80	80
81	81
82	82
83	83
84	84
85	85
86	86
87	87
88	88
89	89
90	90
91	91
92	92
93	93
94	94
95	95
96	96
97	97
98	98
99	99
100	100

## I - REVUE RAPIDE DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE QUELQUES SYSTEMES METAL (M)/SILICIUM.

Le bref aperçu descriptif que nous allons présenter est axé essentiellement sur le comportement de l'interface entre deux éléments chimiques (M - S), quand un métal (M) est déposé à température ambiante en couches ultra-minces sur un substrat (S) (il s'agit ici d'un substrat de Si). La question généralement posée est celle de savoir s'il y a réaction ou non entre les deux espèces chimiques mises en contact. Il est clair que dans les deux cas, la compréhension du processus physico-chimique qui gouverne la réaction et le mode de croissance à l'interface permet de dégager un certain nombre de paramètres qui peuvent être utiles dans les calculs théoriques. Nous décrivons également l'évolution de ces interfaces lors des recuits.

### I. 1 - Les systèmes métaux réfractaires (M)/Si : (M = Cr, Nb, Ta, V, Ti, W, Mo)

Ces éléments se divisent en deux groupes quand ils sont mis en contact à température ambiante avec le substrat.

#### a) *Cr/Si - Nb/Si et Ta/Si*

Ces trois systèmes présentent une interface diffuse, avec formation d'une phase mixte interfaciale, sur une épaisseur de 4 à 10 mc

#### - Cr/Si

En suivant l'évolution du signal Si2p en fonction du recouvrement, Franciosi et al [1] ont mis en évidence une forte diffusion des atomes de Si à travers la couche. En effet, ce pic reste visible jusqu'à des épaisseurs de l'ordre de 30Å. Après recuit, la réaction entre les atomes de Cr et de Si conduit à la formation de deux siliciures : CrSi et

CrSi<sub>2</sub> successivement. Ce dernier se forme à une température relativement faible (450°C)[2,3].

- Nb/Si et Ta/Si

Les deux systèmes ont été étudiés par Azizan<sup>[4]</sup> qui a montré par photoémission que dans les deux cas il se forme une couche interfaciale de composition proche de celle du siliciure MSi<sub>2</sub> correspondant (M = Nb ou Ta). La réaction se poursuit jusqu'à des recouvrements de 4 et 6 mc. Pour une couche plus importante (~ 100 Å) recuite, la réaction est complète vers 500°C et conduit respectivement à la formation des NbSi<sub>2</sub> et TaSi<sub>2</sub>.

*b) V/Si, Ti/Si, W/Si et Mo/Si*

Toutes ces interfaces possèdent un caractère abrupt quand les deux éléments (Métal et Si) sont mis en contact à température ambiante [5,6]. Les comportements des deux systèmes Ti/Si et V/Si sont relativement identiques. Ils sont stables jusqu'à une température de 200°C. La réaction est complète vers 500°C avec formation de disiliciure MSi<sub>2</sub> (M = Ti ou V). Les deux autres systèmes sont stables respectivement jusqu'à 300°C pour le Mo/Si et 500°C pour le W/Si. Des recuits à des températures plus élevées conduisent à la formation d'un film de disiliciure de MoSi<sub>2</sub> (à 600°C) et de WSi<sub>2</sub> (à 750°C). Signalons cependant que lors d'une étude antérieure Rossi et al [7] ont trouvé par photoémission que l'interface Mo/Si(111) est diffuse.

**I.2 - Les systèmes métaux nobles (M)/Si : (M = Ag, Cu, Au)**

- Ag/Si

Au cours de la formation de l'interface Ag/Si aucune réaction ou diffusion n'a été mise en évidence quelque soit la surface du substrat considérée (Si(111) 7 x 7 [8] ou Si(100) 2 x 1 [9]). En effet, après adsorption des premiers atomes d'Ag déposés

(< 1 mc), le métal pur croit sous forme d'îlots très étalés. L'étude en température d'une couche ultra-mince de quelques plans atomiques ( $\sim 3$  mc) sur un substrat de Si(111)  $7 \times 7$ , révèle une surstructure  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ . R(30) en D.E.L. Derrien et al [8] ont montré par spectroscopie de pertes d'énergie (E.L.S.) que le mode de croissance varie selon que la température est basse (croissance couche par couche) ou élevée (îlots tridimensionnels).

#### - Cu/Si et Au/Si

Tout au contraire, ces interfaces sont réactives dès les premiers stades de dépôts ( $\sim 4 - 10$  mc).

Pour le système Cu/Si(111), par exemple, une phase mixte de composition  $\text{Cu}_3\text{Si}$  se forme jusqu'à une dizaine de monocouches. Puis des îlots de cuivre pur poussent sur la couche interfaciale. Ceci a été clairement montré à partir de la forme de raie  $L_{23}VV$  du Si [10,11]. Pour un substrat Si(100), cette phase mixte  $\text{Cu}_3\text{Si}$  croit de façon désordonnée. On retrouve aussi cette différence dans le mode de croissance au cours de la réaction en fonction du recuit. En effet, sur la surface Si(111)  $7 \times 7$ , un film de  $\text{Cu}_3\text{Si}$  s'épitaxie en îlots à la température de  $500^\circ\text{C}$ . Alors que sur la surface Si(100) ces îlots sont recouverts d'une couche de quelques dizaines d'Å de Si.[11].

#### - Au/Si

Tout aussi réactif que le précédent, ce système présente cependant une particularité liée à la forte ségrégation du Si à la surface de la couche réagie. Pour les faibles recouvrements des études de rétrodiffusion Rutherford (RBS) menées par Hiraki et al [12,13] ont montré que jusqu'à une épaisseur dite critique ( $\sim 4$  mc) le métal pur croit couche par couche. Pour des dépôts plus élevés l'interdiffusion commence avec formation d'un composé voisin de  $\text{Au}_4\text{Si}$  [14]. Par spectroscopie Auger et photoémission, d'autres auteurs [15] arrivent à une conclusion différente. Ces observations montrent que la

réaction démarre plus tôt, c'est-à-dire pour des recouvrements inférieurs à 4 mc. Quand l'épaisseur du dépôt devient plus importante, le signal Si L<sub>23</sub> VV reste visible jusqu'à 200 mc, ce qui indique une forte ségrégation du Silicium à la surface de la couche.

L'effet du recuit sur l'interface ( $\sim 1$  mc) donne en D.E.L. une surstructure  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  .(R30) [16]. Cependant, une autre structure de type 6 x 6 superposée à la première a été aussi observée par des analyses plus fines à l'aide de la microscopie à effet tunnel [17].

Dans le cas d'une couche plus épaisse ( $\sim 10$  mc) portée jusqu'à une température de 550°C [18], aucune phase stable n'a été mise en évidence. Le Lay et al [19] ont suggéré dans ce cas une croissance d'îlots tridimensionnels qui se forment sur la couche mixte.

### **I.3 - Les systèmes métaux presque - nobles (M)/Si : (M = Ni, Co, Pd, Pt et Fe)**

Toutes ces interfaces présentent un caractère diffus à température ambiante. Le composé qui se forme à l'interface est généralement proche d'un siliciure. Les deux premiers systèmes (Ni/Si et Co/Si) ont été les plus étudiés ces dernières années, tant sur le plan expérimental que théorique. Ceci est lié d'une part, à la possibilité d'épitaxie quasi parfaite des deux disiliciures correspondants (NiSi<sub>2</sub> et CoSi<sub>2</sub>) favorisée par les faibles désaccords paramétriques avec le plan (111) du substrat, et d'autre part à l'intérêt technologique qu'offre en particulier le CoSi<sub>2</sub> en microélectronique.

#### **- Ni/Si et Co/Si**

Les résultats obtenus jusqu'alors sur les deux systèmes sont très similaires, c'est pourquoi nous allons nous limiter dans cette description seulement au premier (Ni/Si). L'autre système (Co/Si) sera décrit plus loin, puisqu'il fait l'objet d'une étude spécifique dans ce chapitre.

La densité et le nombre de résultats concernant l'interface Ni/Si ne nous permettent pas de nous approfondir ici. Nous ne citerons donc que les trois grandes tendances suggérées dans la littérature. N'Guyen et Cinti [20] trouvent dans leur étude par photoémission que l'interface présente un caractère diffus et graduel, avec une diminution progressive de la concentration en Si quand le recouvrement augmente. Cette conclusion n'est pas en accord avec les résultats de Van Leennen et al [21] qui ont montré plus tard, à l'aide de la canalisation d'ions, que des îlots de Ni<sub>2</sub>Si se forment lors des premiers stades de dépôts. Ce résultat est par ailleurs contesté par F. Comin et al, dont les études par la technique EXAFS, révèlent la formation d'une phase homogène stable, identifiée comme étant du NiSi<sub>2</sub> interfacial. Cette dernière hypothèse paraît la plus soutenue par la majorité des études faites à ce jour sur ce système.

L'effet de la température sur une couche épaisse de quelques dizaines d'Angström ( $\sim 100\text{\AA}$ ) fait apparaître une succession de trois siliciures stables qui se forment l'un à la suite de l'autre quand la température augmente : Ni<sub>2</sub>Si (300°C), NiSi (400°C), NiSi<sub>2</sub> ( $\geq 600^\circ\text{C}$ ). Ce dernier s'épitaxie parfaitement sur toutes les surfaces de Silicium [22] - Si(100), Si (110), et Si(111) -. Sur cette dernière surface on observe deux orientations possibles du film de disiliciure : une orientation A parallèle au substrat et une orientation B tournée de 180° par rapport à celle du substrat.

#### - Pd/Si et Pt/Si

Ces deux interfaces sont également réactives et ont la particularité de former un composé interfacial plus riche en métal que dans les systèmes précédents.

Le premier se caractérise par une croissance à température ambiante, d'une couche épitaxiale de Pd<sub>2</sub>Si(0001) sur un substrat Si(111). Ceci est favorisé par le faible désaccord paramétrique ( $\sim 1\%$ ) entre les deux plans d'accrolement.

La surprise vient du système Pt/Si, où en dépit d'un désaccord paramétrique de 12 % entre les deux faces (111) du Si et (001) du PtSi, on observe une épitaxie de ce dernier quand une couche d'environ 100 Å de Pt déposée sur le substrat est portée à 800°C [23].

#### - L'interface Fe/Si

Comme pour le système Co/Si, celui-ci fait également l'objet d'une étude approfondie plus loin dans ce chapitre. Bien que ce système n'ait été que peu étudié jusqu'alors, la nature de l'interface à température ambiante commence à être controversée. Nous apportons dans ce mémoire notre contribution à l'étude de ce système à l'aide des techniques de pertes d'énergie (ELS, EELNES) et de la spectroscopie Auger (AES, EXFAS). Depuis quelques années l'attention des chercheurs s'est portée sur l'étude du disiliciure de Fer qui existe sous deux phases différentes : le  $\text{FeSi}_2\text{-}\alpha$  (phase haute température) qui cristallise vers 950°C dans le système quadratique et possède des propriétés métalliques, et le  $\text{FeSi}_2\text{-}\beta$  (phase basse température) qui se forme à 600°C dans le système orthorombique. Cette dernière phase est semiconductrice.

### CONCLUSION

De ce survol de quelques résultats relatifs aux interfaces des métaux de transition avec le silicium, il se dégage deux constatations :

- La première concerne les divergences dans les résultats obtenus par diverses techniques de surface. En effet, malgré le développement de ces techniques les interprétations des résultats sur un système donné sont souvent controversées. Ceci tend à prouver la complexité des problèmes liés à la nature des interfaces, dont les propriétés dépendent beaucoup des conditions expérimentales dans lesquelles elles sont préparées.

- Au cours de la présentation des divers systèmes (Métal/Si), ceux-ci ont été classés par famille en respectant les propriétés spécifiques du métal. Or on a vu que dans

une même famille les interfaces peuvent être diffuses ou abruptes. D'autres facteurs doivent donc jouer un rôle important dans les premiers stades de formation de l'interface.

Plusieurs modèles ont été proposés [4] pour expliquer ces phénomènes et prévoir la nature de l'interface, mais ils ne sont valables que dans un nombre de cas restreint. Azizan et al [24] ont montré qu'ils pouvaient prévoir correctement la nature chimique des interfaces M/Si en prenant en compte dans le processus de formation de l'interface deux mécanismes en compétition :

- L'affaiblissement de la liaison Si-Si par les électrons itinérants du métal, favorisant le processus d'interdiffusion.

- La force de la liaison M-Si qui s'établit dans le plan de l'interface et s'oppose à l'interdiffusion. En ce qui concerne les métaux de transition, ces auteurs [24] ont défini le rapport  $R = -\Delta H_f / \gamma$ , de l'enthalpie de formation du siliciure ( $-\Delta H_f$ ) à la capacité calorifique  $\gamma$  du métal. Pour les interfaces abruptes, ce rapport est supérieur à 2.6 [Tableau C.I].

Metal	$\gamma$ mJ/mol.K <sup>2</sup>	$-\Delta H_f$ K <sub>cal</sub> /metal atom	$R = \frac{-\Delta H_f}{\gamma}$	Interfaces
Ti	3.35	10.7	3.2	abrupt
V	9.25	24.3	2.6	abrupt
Cr	1.4	7.7	5.5	diffuse
Co	4.73	8.2	1.7	diffuse
Ni	7.02	10.5	1.5	diffuse
Nb	7.79	10.7	1.4	diffuse
Mo	2	10.5	5.2	abrupt
Pd	9.42	6.9	0.7	diffuse
Ta	5.9	9.3	1.6	diffuse
W	1.3	7.3	5.6	abrupt
Pt	6.8	7.9	1.1	diffuse

Tab-C.1 Natures des interfaces Métaux de transition-Si (Ref 24)

## REFERENCES .

- 1 - A. Franciosi, D.J. Peterman and J.H. Weaver. *J. Vac.Sci.Tech.* 19 (1981), p.657.
- 2 - P. Wetzel, C. Pirri, J.C. Peruchetti, D. Bolmont and G. Gewinnes, *Phys.Rev.B(35)*,(1987),5880
- 3 - L. Haderbache, P. Wetzel, C. Pirri, J.C. Peruchetti, D. Bolmont and G. Gewinner, *Surf.Sci.Lett.* (209), (1989), L139.
- 4 - M. Azizan, Thèse de Doctorat d'Etat, LEPES (CNRS), Grenoble, (juillet 1987).
- 5 - G. Balaska, R. Cinti, T.T.A. Nguyen and J. Derrien, *Surf.Sci.*168 (1986),p.225.
- 6 - M. Azizan, T.T.A. Nguyen, R. Cinti, R. Baptist and G. Chauvet, *Surf.Sci.* 178, (1986), 17-26.
- 7- G. Rossi et al., *Physica B*, 117-118 (1983), p.795.
- 8 - J. Derrien, G. Le Lay and F. Salvan, *J. Phys.Lett.* 39, (1978), p. 287.
- 9 - M. Hanbücken and H. Neddermeyer, *Surf.Sci.* 95, (1980), p. 411.
- 10 - F. Ringeisen, J. Derrien, E. Daugy, J.M. Layet, P. Mathiez and F. Salvan, *J. Vac. Sci.Tech.A1* (1983), p. 987.
- 11 - M. Hanbücken, J.J. Metois, P. Mathiez and F. Salvan, *Surf.Sci.* 162 (1985), p.622.
- 12 - A. Hiraki, M.A. Nicolet and J.W. Mayer, *App.Phys.Lett.* 18, (1971), p. 178.
- 13 - A. Hiraki, *Surf.Sci.Rep.* 7 (1983), p. 357.
- 14 - L. Braicovich and al., *Phys.Rev.B20* (1979), p. 5131.
- 15 - M. Dallaporta and A. Cros, *Surf.Sci.*176 (1986), p. 64.
- 16 - A.K. Green and E. Bauer, *J. App.Phys.* 47, (1976), p. 1284.
- 17 - A. Baratoff, G. Binnig, H. Fuchs, F. Salvan and E. Stoll, *Surf.Sci.*, 168 (1986), 734.
- 18 - I. Abbati, L. Braicovich and A. Franciosi, *Solid.Stat.Comm.* 33, (1980), 881.
- 19 - G. Le Lay and J.P. Faurie, *Surf.Sci.* 47, (1977), p. 295.
- 20 - P.J. Grunthaner, F.J. Grunthaner, J.W. Mayer, *J. Vac.Sci.Tech.*, 17 (1980), 924.
- 21 - E.J. Van Leonnen, J.F. Van der Veen and F.K. Legoues, *Surf.Sci.* 157 (1985), p.1
- 22 - C. Calandra, O. Bisi and G. Ottaviani, *Surf.Sci.Rep.*(4), (1985), p.271.
- 23 - M. Ishiwara, K. Mikosaka, M. Nagatomo and S. Furukama, *Surf.Sci.*86 (1979), p.711
- 24 - M. Azizan, T.T.A. N'guyen and J. Derrien, *Le vide, les couches minces* 24, (1987), p. 219.



LE SYSTEME Co/Si(111)

The first part of the paper discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. This is particularly true for businesses that operate in highly regulated industries, where the consequences of non-compliance can be severe. The author emphasizes that a robust record-keeping system is essential for ensuring transparency and accountability.

### CONCLUSION

In conclusion, the author argues that the implementation of a comprehensive record-keeping system is a critical step towards achieving long-term success. By ensuring that all transactions are properly documented and recorded, businesses can avoid costly legal disputes and maintain a strong reputation. The author also notes that such a system can provide valuable insights into a company's financial performance and help identify areas for improvement.

The second part of the paper explores the challenges associated with record-keeping in a digital age. While digital tools offer significant advantages in terms of efficiency and accuracy, they also present new risks, such as data loss and cyberattacks. The author suggests that businesses should invest in secure digital storage solutions and implement strict access controls to protect their records. Additionally, the importance of regular backups and disaster recovery plans is highlighted.

## II - LE SYSTEME COBALT-SILICIUM

### II.1- Généralités

A l'issue des nombreuses études sur ce système, les technologues ont pu mettre en application les remarquables propriétés physico-chimiques, électriques et structurales du  $\text{CoSi}_2$ . De structure cubique (type  $\text{CaF}_2$ ) avec un désaccord paramétrique de 1.2 % par rapport au Si, il offre en effet la possibilité de reprendre l'épitaxie du silicium sur la jonction quasi-parfaite  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$ . C'est ainsi que deux systèmes micro-électroniques ont été mis au point. Le transistor à base métallique (T.B.M.) suivi du transistor à base perméable (T.B.P.), avec des performances remarquables en hyperfréquence [1,2,3].

Sur le plan fondamental, un grand nombre d'études expérimentales et théoriques ont précédé ces applications, et n'ont cessé de se développer jusqu'à ce jour.

Pour des couches minces ( $\leq 50 \text{ \AA}$ ) de Cobalt déposées sur un substrat de silicium, l'évolution du système en fonction de la température montre la formation de trois phases successives [4] :  $\text{Co}_2\text{Si}$  ( $300^\circ \text{C}$ ),  $\text{CoSi}$  ( $400^\circ \text{C}$ ) et en phase finale le  $\text{CoSi}_2$  ( $600^\circ \text{C}$ ). Pour des films plus épais, de quelques centaines d'Angström, les trois phases peuvent toutefois coexister [5] au cours de la réaction. Celle-ci n'est complète que pour des températures beaucoup plus élevées ( $\approx 1000^\circ \text{C}$ ) que dans le cas des couches minces.

Dans le domaine des couches ultra-minces, quelques plans atomiques, toutes les études faites confirment le caractère réactif de l'interface à température ambiante. Un composé stable se forme alors jusqu'à des recouvrements de 4 mc. Cependant, la nature exacte de ce composé interfacial constitue un point de désaccord entre certains auteurs. Les analyses spectroscopiques montrent que l'interface est graduelle avec dans un premier temps, la formation d'une phase riche en silicium type  $\text{CoSi}_2$ , puis enrichissement progressif en métal lorsque le recouvrement augmente [6,7,8]. Ces résultats s'appuient essentiellement sur des mesures de densités d'états électroniques, de travail de sortie ou

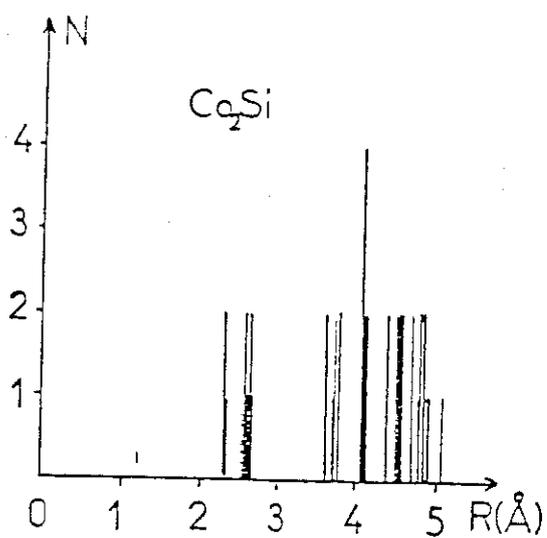
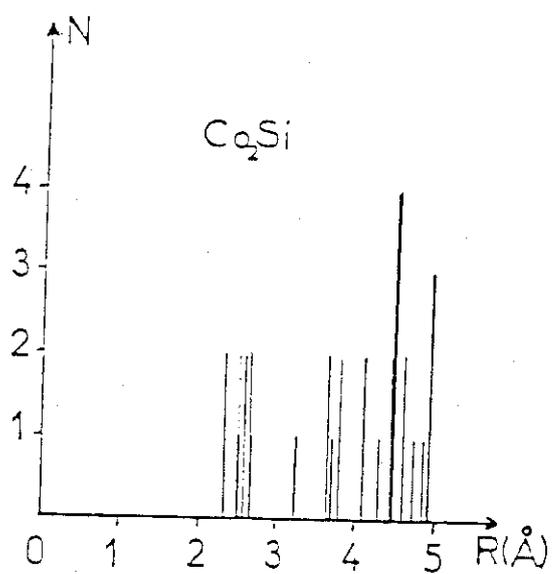


Fig-C.1 Fonctions de distribution radiale autour des deux sites non équivalents du Co dans  $\text{Co}_2\text{Si}$  (Ref 13).

d'ordre local (EELFS). Les études structurales d'un films épais déposé sur un substrat de Si(111) révèlent au contraire la coexistence des trois phases <sup>[9,10]</sup> ( $\text{Co}_2\text{Si}$ ,  $\text{CoSi}$  et  $\text{CoSi}_2$ ). Cette dispersion des résultats n'est pas étonnante dans la mesure où la cinétique de réaction d'une couche ultra-fine est plus rapide que celle d'un film épais. Récemment, Rossi et al <sup>[11]</sup> ont sondé l'interface Co/Si à l'aide de la technique SEXAFS pour des recouvrements de 0.5, 1 et 2 mc de cobalt déposé sur un substrat de Si(111). Malgré des distances des premiers voisins de l'atome de Co, comparables à celles trouvées dans le  $\text{CoSi}_2$ , ils écartent l'hypothèse de la formation d'une phase type disiliciure à l'interface, dans la mesure où les sites de chimisorption ne sont pas les mêmes que ceux de la nucléation du  $\text{CoSi}_2$ .

## II.2-Les siliciures de Cobalt : ( $\text{Co}_2\text{Si}$ , $\text{CoSi}$ et $\text{CoSi}$ ).

Par la technique d'épitaxie en phase solide (dépôt de Co à température ambiante suivie d'un recuit), seuls trois siliciures de Co peuvent être obtenus :  $\text{Co}_2\text{Si}$  à 300° C,  $\text{CoSi}$  à 400° C et  $\text{CoSi}_2$  à 550° C. Nous allons donner ici quelques caractéristiques cristallographiques de chacun de ces siliciures. Pour ce qui concerne la phase finale ( $\text{CoSi}_2$ ) nous examinerons aussi les différents modèles proposés pour décrire l'interface entre le siliciure et le substrat, et nous présenterons nos résultats obtenus par AES et DEL sur la surface du  $\text{CoSi}_2$ .

### 1) - $\text{Co}_2\text{Si}$

Cette phase cristallise dans le système orthorhombique (C23) comme le  $\text{PbCl}_2$ , avec les paramètres de mailles suivants <sup>[12]</sup> :  $a = 4.901 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.095 \text{ \AA}$  et  $c = 3.738 \text{ \AA}$ . D'une géométrie très complexe, cette maille présente deux sites différents pour l'atome de Co. Les distributions radiales relatives à ces deux sites sont reportées sur la Figure C.1 <sup>[13]</sup>.

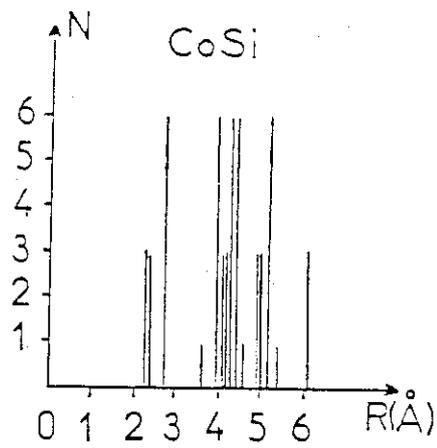
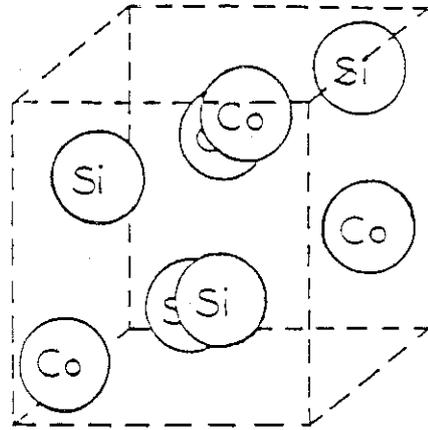


Fig-C.2 Fonction de distribution radiale et maille élémentaire dans CoSi (Ref 13)

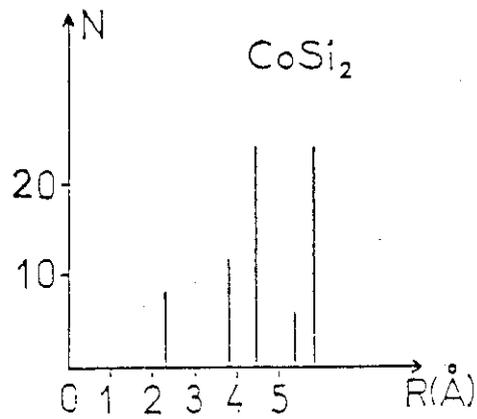
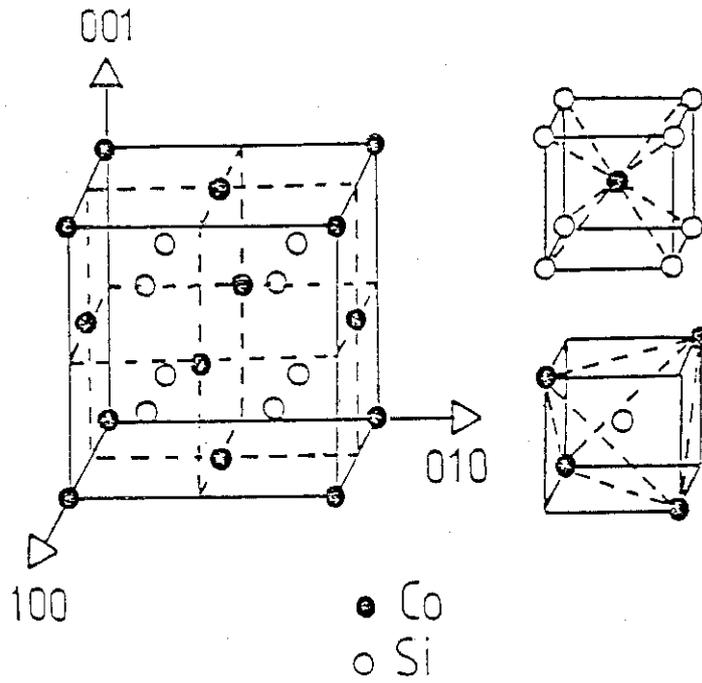


Fig-C.3 Maille élémentaire dans  $\text{CoSi}_2$  et Fonction de distribution radiale autour d'un atome de Co.(Ref 13)

## 2) - CoSi.

La structure cristalline du CoSi est la même que celle du FeSi - cubique simple (C 20) - avec un paramètre de maille  $a = 4.438 \text{ \AA}$ . Dans la direction (111), les atomes sont disposés selon des plans alternés Co-Si-Co (Fig. C.2). La fonction de distribution radiale autour de l'atome de Co est représentée sur la Figure C.2.

3) - CoSi<sub>2</sub>.

Le CoSi<sub>2</sub> cristallise dans la structure "cubique centrée" (C 1), comme le CaF<sub>2</sub>, avec un paramètre de maille  $a = 5.356 \text{ \AA}$  [12,14]. Cette valeur très voisine de celle de la maille du silicium ( $a = 5,43 \text{ \AA}$ ) rend possible l'épitaxie du CoSi<sub>2</sub> sur un substrat Si (111). La jonction à l'interface CoSi<sub>2</sub>/Si(111) est quasi-parfaite. Dans le volume de la couche de Siliciure, chaque atome de Co est entouré de 8 atomes de Si et chaque atome de Si de quatre atomes de Co (Figure C.3). Sur cette même figure, nous avons représenté la distribution radiale des atomes de Si autour de l'atome de Co.

### II.3-Modèle de l'interface CoSi<sub>2</sub>/Si(111) 7 x 7 :

Comme pour le NiSi<sub>2</sub>, le disiliciure de Cobalt (CoSi<sub>2</sub>) peut avoir deux orientations possibles par rapport au substrat Si(111) :

- orientation A, où la direction [011] du CoSi<sub>2</sub> est parallèle à celle du substrat.
- orientation B, où la direction [011] du CoSi<sub>2</sub> est tournée de 180° par rapport à celle du substrat.

Cette dernière semble être la plus favorable et la plus souvent observée expérimentalement. Le recuit à 600° C d'une couche épaisse de Co conduit parfois à un mélange des orientations A et B. La structure atomique de l'interface reste encore un point de désaccord entre différents auteurs. D. Cherns et al [15] ont proposé pour les deux types d'orientations A et B de l'interface NiSi<sub>2</sub>/Si(111), deux modèles géométriques selon que

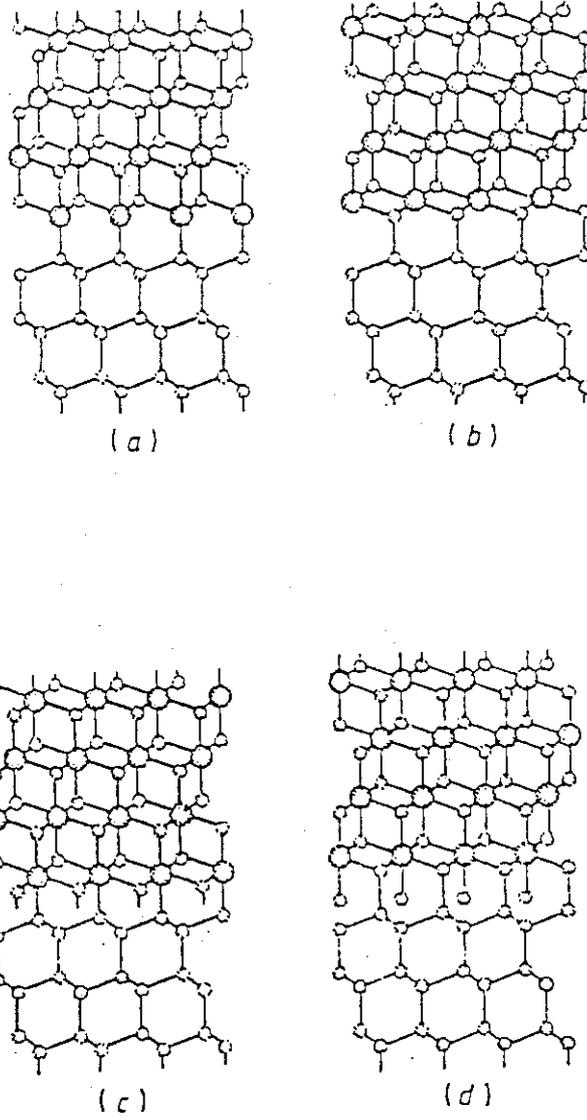


Fig-C.4 Les quatre modèles de l'interface  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$  (Ref 19)

les atomes de Si appartenant au dernier plan du substrat sont liés aux atomes du métal ou aux atomes de Si du siliciure. Dans chacune de ces situations, le nombre de voisins autour de l'atome de métal se trouve modifié par rapport à sa coordinance dans le volume du siliciure.

Concernant l'interface B-CoSi<sub>2</sub>/Si(111), Gibson et al [17] trouvent dans leur analyse que la structure présente une géométrie de coordinance 5. C'est-à-dire, que l'atome de Co est entouré de 5 atomes de Si. La liaison avec les atomes de Si du plan terminal du substrat est assurée par les atomes de Co (Fig. C4,a). Ceci a été observé par Fischer et al [16] dans leurs analyses X.S.W. (X-ray Standing Wave) et R.B.S. (Rutherford Backscattering Spectroscopy). D'autres études favorisent plutôt la coordinance - 7 [18,19] ou même la coordinance - 8 [20,21] comme dans le volume. Dans le cas de la configuration à 7 voisins, la liaison chimique avec le substrat est assurée par les atomes de Si du CoSi<sub>2</sub>. L'interface est alors caractérisée par des liaisons Si-Si. Cette situation est représentée dans la Figure (C4,b). Le modèle à huit voisins Si autour du Co, n'est en fait possible que si un plan de Si, avec une liaison non satisfaite par atome, est additionnée au modèle de coordination - 5. Cette géométrie représentée dans la figure (C4,c) est appelé "coordinance - 8(5)" [19]. Si, au contraire, on part de la configuration (C4,b), à 7 voisins, la coordinance 8 peut être obtenue soit par l'introduction d'un plan de Si, où trois liaisons par atome sont cette fois non satisfaites (ceci semble peu vraisemblable), soit par addition d'un plan de Co avec une liaison non satisfaite par atome. Cette configuration est appelée "coordinance -8(7)" (Fig. C4,d).

Expérimentalement, les coordinations "5" ou "8(5)" (correspondant à une liaison métal-silicium (substrat) dans le plan d'interface) semble être favorisée (16,17,20,21). Des calculs d'énergie interfaciale totale ont par ailleurs montré que la configuration ("coordinance 8(5)" - type B) est celle de plus basse énergie [47].

## II.4-Morphologie de la surface du $\text{CoSi}_2$

L'étude de la nucléation et de l'épitaxie d'un film mince ( $< 100 \text{ \AA}$ ) de  $\text{CoSi}_2$  sur un substrat de  $\text{Si}(111) 7 \times 7$ , a été l'objet de nombreux travaux [22-25]. La morphologie et la nature de la surface du film de siliciure dépendent beaucoup des conditions de préparation.

Il existe essentiellement trois méthodes de croissance pouvant donner un film épitaxial de  $\text{CoSi}_2$  sur un substrat  $\text{Si}(111)$ . Celle qui est utilisée usuellement (épitaxie en phase solide, ou SPE) consiste à déposer une couche mince ( $30 - 50 \text{ \AA}$ ) de Co à température ambiante et ensuite à la recuire à  $\sim 600^\circ \text{ C}$ . Les films de  $\text{CoSi}_2$  préparés de cette manière présentent une bonne cristallinité avec une orientation de type B, et des propriétés électriques intéressantes. Leur point faible est d'avoir des surfaces généralement rugueuses avec une densité de trous assez élevée [26,31].

Une deuxième méthode [27], nécessitant deux étapes d'évaporation et de recuit, permet aussi d'obtenir un film épitaxial de  $\text{CoSi}_2$  de type B. Dans un premier temps une couche ultrafine ( $\sim 3.5 \text{ \AA}$ ) de Co est déposée à température ambiante sur le substrat. Ensuite, par un recuit à basse température ( $400^\circ \text{ C}$ ) une première couche de  $\text{CoSi}_2$  est formée. Sur celle-ci on redépose encore du Co ( $\sim 10 \text{ \AA}$ ), que l'on recuit à  $450^\circ \text{ C}$ . Ainsi, un film d'épaisseur  $49 \text{ \AA}$  environ, est formé à basse température, avec une densité de trous réduite.

Enfin, la dernière approche qui est la plus récente [28,29,31] nécessite l'utilisation de deux sources d'évaporation pour pouvoir procéder à une co-évaporation de Si et Co dans des proportions stoechiométriques. L'ensemble est ensuite porté à une température de  $500^\circ \text{ C}$ . Dans ces conditions, la surface est d'une parfaite planéité et est exempte de trous. Cependant, les propriétés électriques du films sont moins bonnes que celles d'un film préparé à haute température.

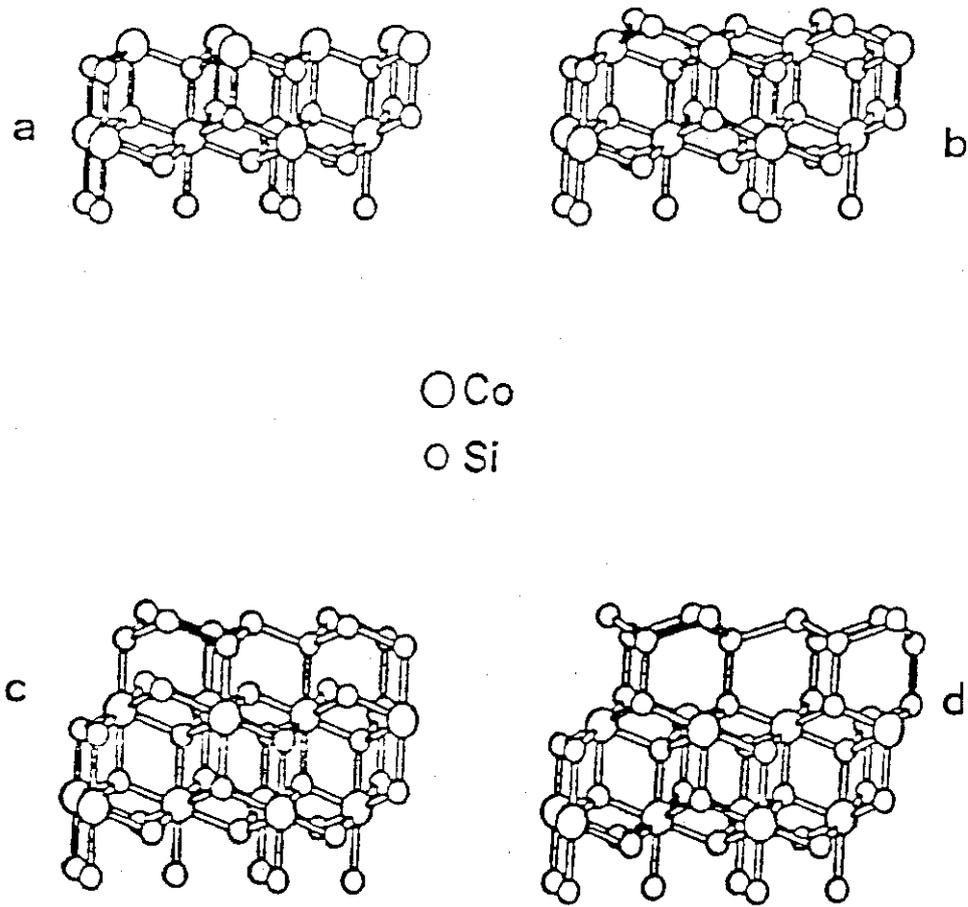


Fig-C.5 Différentes terminaisons de surface du  $\text{CoSi}_2$  (Ref 33)

Il a été démontré que la surface de  $\text{CoSi}_2$  pouvait présenter plusieurs terminaisons selon le mode de préparation de la couche de siliciure [24,31]. Ces différentes structures de surface semblent être liées à un enrichissement plus ou moins grand en Si de la surface du film. Plusieurs modèles ont été proposés pour rendre compte de ces terminaisons. Nous présentons celui de Haderbache et al [33] (Figure C.5), dans lequel trois structures de surfaces sont envisagées :

- Dans la première, dite  $\text{CoSi}_2\text{-Co}$  (ou type C), la surface est terminée par un plan de Co (Figure C5,a). Dans cette géométrie, les atomes de Co du plan de surface sont en coordination -4 (au lieu de 8 dans le  $\text{CoSi}_2$  massif). Les atomes de Si étant totalement coordonnés.

- La seconde (Figure C5,b) est celle du  $\text{CoSi}_2(111)$ , où les atomes de Cobalt du dernier plan possèdent une coordination - 7 et les atomes de Si de surface sont en coordination - 3.

- Dans la troisième configuration, dite de type S (ou  $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ ), la surface est terminée par deux plans de Si (Figure C5,c). Tous les atomes de Co sont liés à 8 atomes de Si. Dans ce cas, on a des liaisons Si-Co à la surface. Les atomes de Si de surface peuvent cependant se coordonner à d'autres atomes de Si de la couche (Figure C.5,d). Dans cette géométrie les atomes de Cobalt auront une coordination - 7.

Un modèle légèrement différent à été proposé par Hellman et Tung [31]. Ces auteurs ne considèrent que deux terminaisons : La surface de type S ( $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ ), riche en silicium (elle est semblable à celle de la figure C5,c) et la surface de type C ( $\text{CoSi}_2\text{-Co}$ ) représentée sur la Figure C5,a.

Selon le mode d'analyse utilisé, chacune de ces surfaces va montrer une signature caractéristique. Dans ce but, nous avons utilisé deux techniques de base dans les études de surfaces : la spectroscopie Auger et la diffraction d'électrons lents.

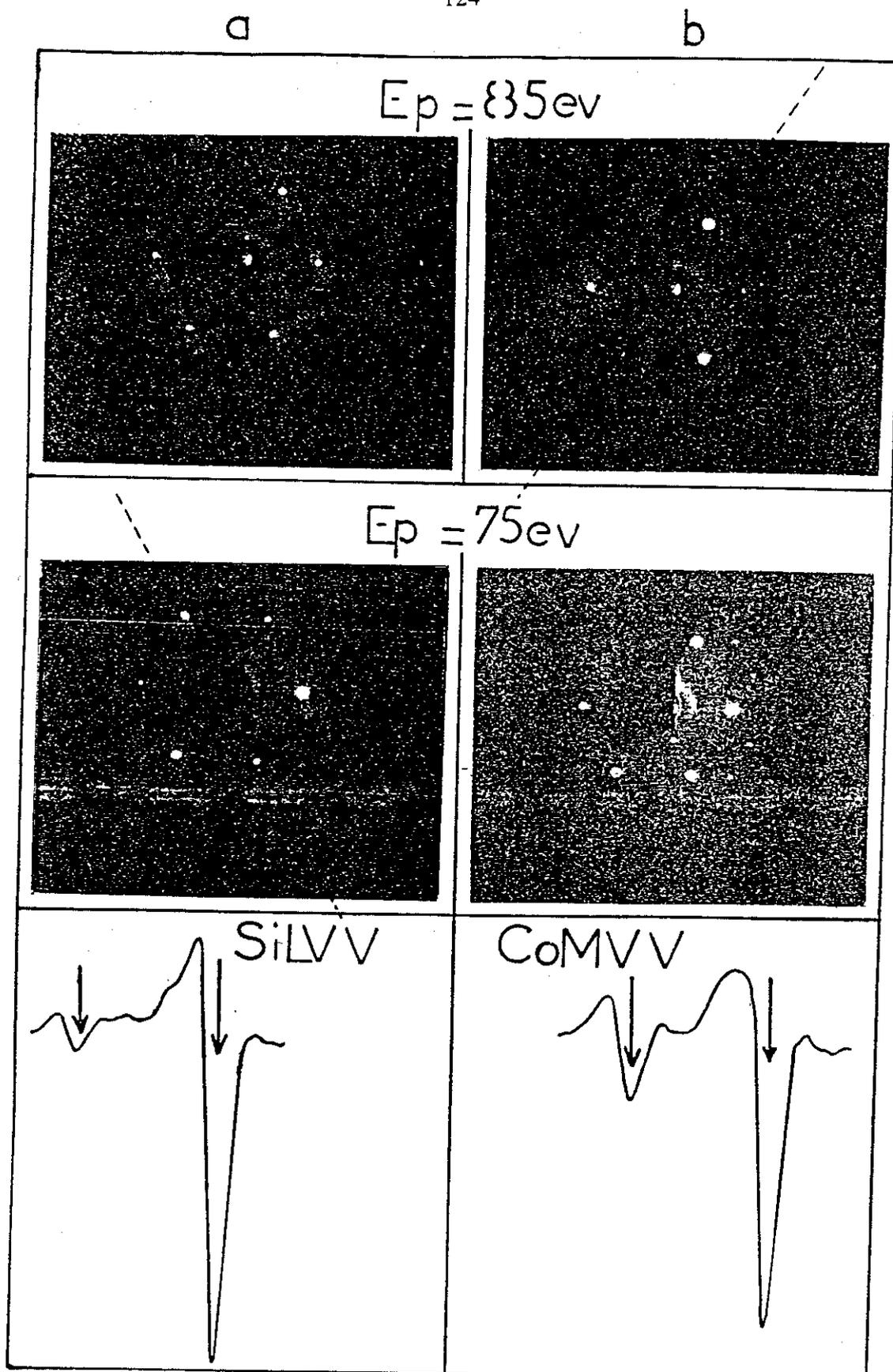


Fig-C.6 Caractéristiques (D.E.L et A.E.S) des deux terminaison de la surface du  $\text{CoSi}_2$  :

- a)  $\text{CoSi}_2\text{-Si}$  obtenu à  $550^\circ\text{C}$
- b)  $\text{CoSi}_2\text{-Co}$  après addition d'une mc de Co sur  $\text{CoSi}_2\text{-Si}$  plus un récuit à  $350^\circ\text{C}$ .

Le film de  $\text{CoSi}_2$  a été préparé à partir d'une couche de Cobalt ( $\sim 30$  mc) déposée à température ambiante sur un substrat  $\text{Si}(111) 7 \times 7$ . L'ensemble est ensuite porté à une température de  $550^\circ \text{C}$  pendant 5 minutes. Le diagramme de diffraction qui caractérise cette surface (Figure C6,a) possède une symétrie 6, où toutes les taches sont visibles pour une énergie primaire  $E_p = 85$  eV, alors que seules trois taches restent bien lumineuses à  $E_p = 75$  eV. La composition et la structure électronique de cette surface sont décrites par le spectre Auger relatif aux deux pics de surface,  $\text{CoM}_{2,3}\text{VV}$  (54 eV), et  $\text{SiL}_{23}\text{VV}$  (92 eV). La forme de raie du pic de silicium est très proche de celle observée habituellement sur une surface propre  $\text{Si}(111) 7 \times 7$ . Le rapport  $R$  des amplitudes pic à pic  $I_{\text{Si}}/I_{\text{Co}}$  est très élevé dans ce cas (10 à 12) ce qui suggère qu'une quantité importante de silicium a diffusé en surface pour donner une terminaison riche en silicium ( $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ ).

Après addition d'une monocouche de Cobalt sur le  $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ , suivie d'un recuit à  $350^\circ \text{C}$  pendant 5 minutes, la structure de la surface change sensiblement. Ceci se manifeste d'une part, dans le rapport  $R$  des amplitudes Auger qui devient beaucoup plus faible ( $\sim 3\text{-}4$ ), d'autre part dans une modification de la forme de raie du silicium (sensible à l'environnement chimique) qui devient plus large dans sa partie supérieure (Figure C6,b). La surface ainsi obtenue est plus riche en Cobalt que la précédente ( $\text{CoSi}_2\text{-Co}$ ). Le diagramme de diffraction est caractérisé dans ce cas par l'atténuation de l'intensité de trois taches sur six, à  $E_p = 85$  eV (Figure C6,b). Les taches précédemment éteintes pour  $\text{CoSi}_2\text{-Si}$  sont maintenant visibles. Pour  $E_p = 75$  eV, on note l'apparition d'une reconstruction de type  $2 \times 2$ , dont les taches secondaires sont très peu intenses alors que celles de la  $1 \times 1$  sont très nettes. En fait, cette reconstruction ( $2 \times 2$ ) est très instable. Elle se manifeste parfois lorsqu'on veut passer d'une terminaison à l'autre [23,31]. Un recuit à haute température ( $550^\circ \text{C}$ ) permet de retrouver la terminaison  $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ . De même, le dépôt de 2 à 3 mc de Si sur une surface  $\text{CoSi}_2\text{-Co}$ , suivi d'un recuit à  $350^\circ \text{C}$ , redonne une terminaison  $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ , attestée par le DEL et la spectroscopie Auger.

Nous avons ensuite adopté l'autre méthode de préparation du film de  $\text{CoSi}_2$ , qui consiste à déposer alternativement une couche de Cobalt et une de Silicium, dans des rapports stoechiométriques ( $\text{Co}_{4\text{mc}} : \text{Si}_{8\text{mc}}$ ), sur quelques périodes. L'ensemble est ensuite porté à une température de  $400^\circ \text{C}$ , pendant 5 minutes. Les résultats obtenus sur cette surface avec les deux techniques (DEL et AES) sont en tous points similaires à ceux du  $\text{CoSi}_2\text{-Co}$ . De même si l'on augmente la température jusqu'à  $550^\circ\text{C}$ , on retrouve les caractéristiques de la surface riche en silicium ( $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ ). Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature [31,33]. Ils ne permettent pas cependant à eux seuls de remonter à la structure géométrique des différentes terminaisons.

## II.5 - Résultats obtenus par la spectroscopie E.L.S

Nous avons étudié le système  $\text{Co/Si (111)7x7}$  en fonction du recouvrement ( $\theta \sim 0.3 \text{ mc}$  à  $30 \text{ mc}$ ) en utilisant la technique de pertes (ELS) par réflexion. Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un analyseur C.M.A., en mode dérivée seconde. L'énergie primaire du faisceau incident a été fixée à  $200 \text{ eV}$  avec une modulation de 2 volts pic-à-pic, donnant une résolution de  $\sim 2.5 \text{ eV}$ , estimée d'après la largeur à mi-hauteur du pic élastique. Ces conditions expérimentales concernent l'étude de l'interface, et sont choisies dans le but d'optimiser le rapport signal sur bruit. Cependant, pour certaines expériences nous avons adopté d'autres conditions expérimentales (énergie primaire ou mode d'acquisition), pour pouvoir identifier certaines structures ou pour comparer avec les résultats donnés dans la littérature. Avant d'aborder l'étude en fonction du recouvrement, nous allons d'abord présenter les résultats obtenus sur les matériaux massifs ( $\text{Co}$ ,  $\text{CoSi}_2$ ) ainsi que sur le substrat  $\text{Si(111) 7x7}$ .

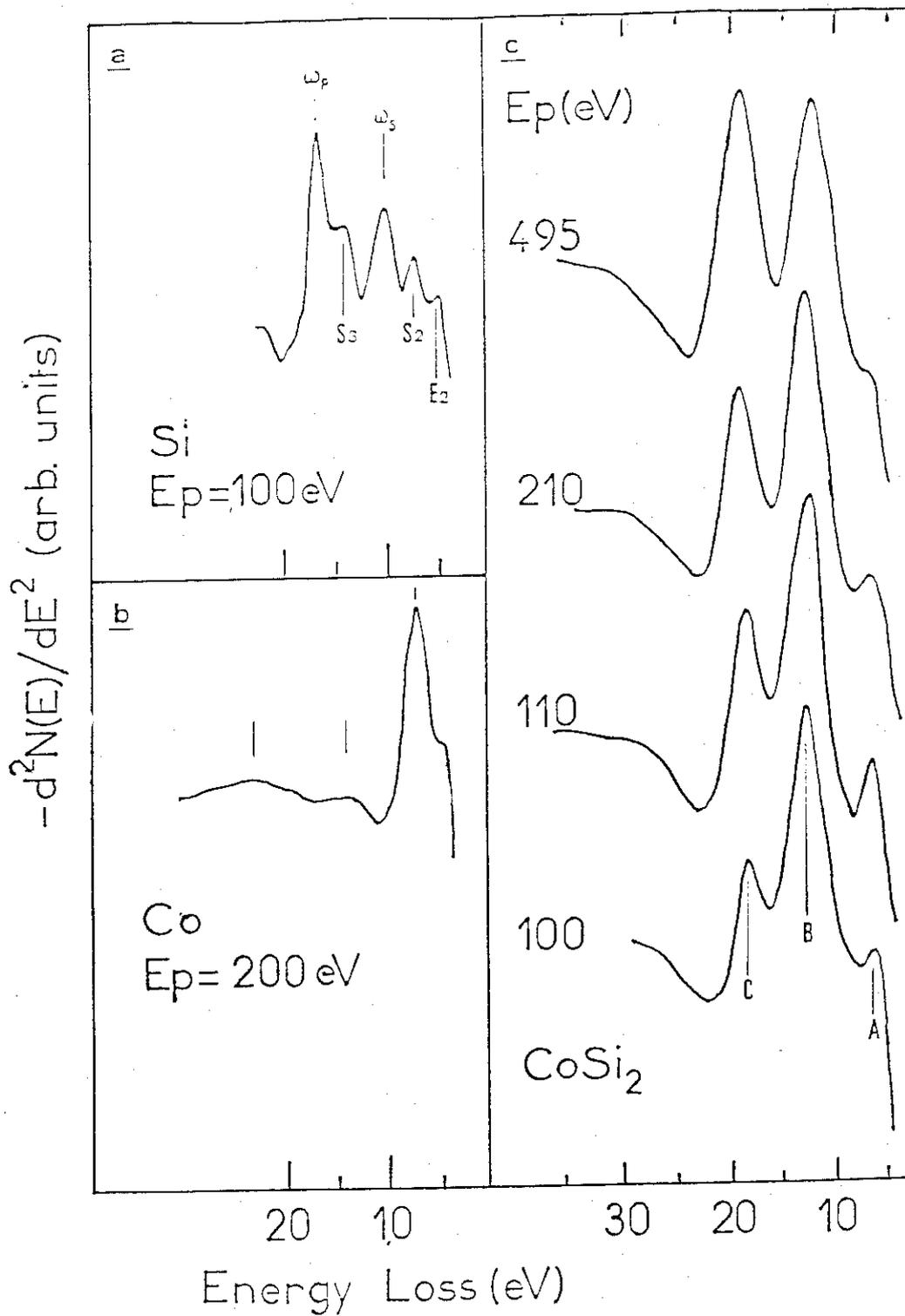


Fig-C.7 Spectres E.L.S obtenus par réflexion dans le mode dérivée seconde:  
 -a) Sur Si(111) 7x7,  $E_p=100$ ev.  
 -b) Sur un film de Co,  $E_p=200$ ev.  
 -c) Sur un film de CoSi<sub>2</sub>,  $E_p$  variable.

### 1) Matériaux Massifs :

#### a) Si(111) 7x7 :

La figure (C.7,a) montre l'un de nos spectres enregistrés sur un substrat de Si(111) 7x7. Il contient pratiquement toutes les structures de pertes obtenues par ailleurs [34]. Les deux pics dominants qui se trouvent à 16.5-17 eV et 10-10.5 eV sont attribués respectivement aux plasmons de volume ( $\hbar\omega_p$ ) et de surface ( $\hbar\omega_s$ ). Les structures  $E_2$ (4.9),  $S_2$ (7.3 eV) et  $S_3$ (14.6 eV) sont reliées aux transitions interbandes de volume ( $E_2$ ) et de surface ( $S_2$  et  $S_3$ ).

#### b) Co-massif :

Le spectre E.L.S d'une couche de cobalt polycristallin (fig. C.7,b) est moins structuré que celui du silicium, et se caractérise par un léger épaulement situé à 5 eV suivi d'un pic intense à 7.5 eV puis deux structures très larges, autour de 15 eV et 22 eV. Nos spectres sont similaires à ceux obtenus par De Fressart et al.[35]. Toutes ces structures, à l'exception de l'épaulement à 15 eV, ont été observées également par d'autres équipes, en mode transmission et à très haute énergie[36,37]. Signalons aussi les résultats obtenus par simulation de la fonction perte de volume  $\text{Im}(-\frac{1}{\epsilon})$  d'après des données optiques, pour des énergies allant jusqu'à 11 eV[38]. Ces auteurs trouvent des structures à 5.4 eV et à 7.6 eV en accord avec nos spectres, mais aussi un pic à 10.3 eV qui n'a pu être détecté dans nos expériences. Ceci est peut être dû à une transition multipolaire interdite par les règles de sélection dipolaire dans cette gamme d'énergie, comme il a été observé dans le cas du Fer[39]. Weaver et al. [40] ont aussi simulé les fonction de pertes à partir des données optiques dans la gamme 2-8 eV, et trouvent un résultat similaire à celui de Yu et al [38] pour les pertes de volume. Les structures liées à la présence de la surface et décrites par la fonction de perte  $\text{Im}[-1/\epsilon+1]$ , sont situées à 5 et 7.6 eV, très voisines des structures de volume. Cette dégénérescence des deux contributions est observée aussi pour d'autres

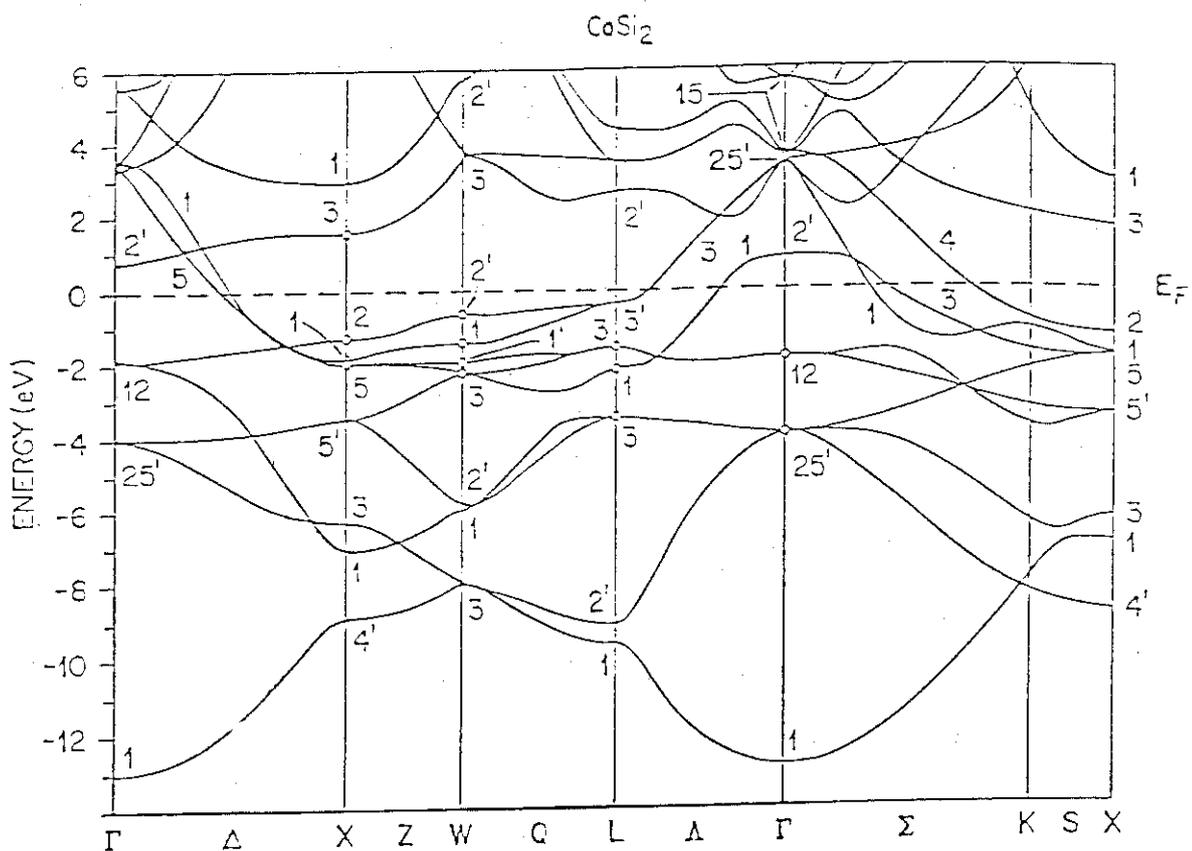


Fig-C.8 (a) Structure de bande calculée du CoSi<sub>2</sub>. (Ref 42)

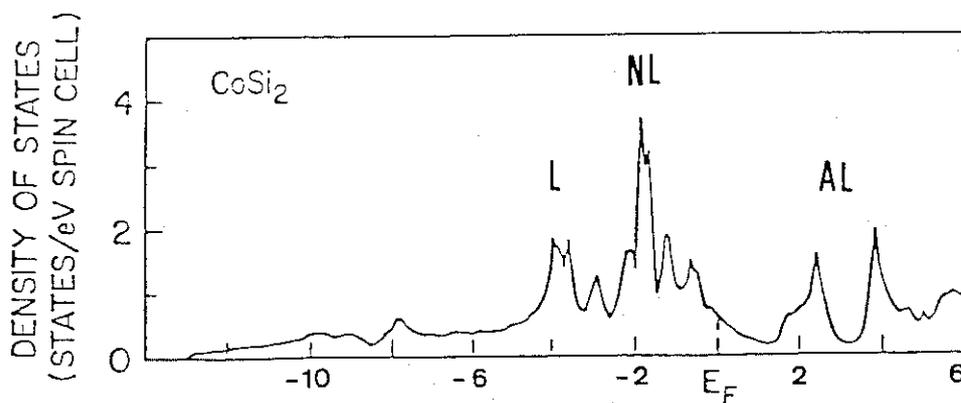


Fig-C.8 (b) Densité d'états calculée du CoSi<sub>2</sub>. (Ref 42)

métaux de transition<sup>[39,41]</sup>. Nous attribuons la structure à 22 eV aux pertes de plasmons (excitations collectives) car elle correspond au maximum du spectre de pertes enregistré en mode transmission<sup>[20,21]</sup>. Les autres structures sont liées probablement à des transitions interbandes dans le cobalt. Cependant, elles ne se trouvent pas à des énergies pour lesquelles  $\epsilon_2$  possède des maxima, c'est-à-dire à 4.5 eV et 6 eV<sup>[38]</sup>. Ce point a été discuté dans les références [39] et [41] pour d'autres métaux de transition (Ni, Fe, Cu et Pd).

c) CoSi<sub>2</sub> :

Nous avons porté sur la figure (C.7,c), les spectres relatifs au CoSi<sub>2</sub>, enregistrés en dérivée seconde, à des énergies primaires différentes. On observe essentiellement trois structures quelque soit l'énergie primaire ( $E_p = 100$  eV à 500 eV). Un épaulement localisé vers 6.5-7 eV (A), et deux pics plus intenses (B et C) situés respectivement à 12.5 eV (B) et 19 eV (C). Ces deux dernières structures ont été associées aux plasmons de surface (pic B) et de volume (pic C)<sup>[35]</sup>. L'attribution du pic C au plasmon de volume est compatible avec les résultats de Schowgerdt et al.<sup>[48]</sup>, ainsi qu'avec les mesures de photoémission faites dans notre laboratoire. L'attribution du pic B au plasmon de surface est confortée par l'évolution de l'amplitude relative des structures B et C quand l'énergie primaire varie. Une autre raison qui justifie l'attribution du pic B au plasmon de surface est que l'énergie correspondante (12.5 - 13 eV) est approximativement égale à  $\hbar\omega_p/\sqrt{2}$  qui est l'énergie du plasmon de surface dans un modèle d'électrons libres. La structure A a été identifiée comme due à une transition interbande dans CoSi<sub>2</sub><sup>[35]</sup>. Le calcul de la structure de bande de CoSi<sub>2</sub><sup>[42]</sup>, dans la gamme d'énergie qui nous intéresse (Fig.C.8,a), montre la possibilité de transitions électroniques directes à partir des états non-liants (N.L.) avec principalement un caractère Co3d (-2eV) vers des états anti-liants (A.L.) avec un fort caractère Si3p ( $\sim 3.5$  eV) (Fig.C.8, b). Ces transitions peuvent avoir lieu au voisinage des points W, L et  $\Gamma$  de la zone de Brillouin, ainsi que dans la direction Q. Un autre groupe de transitions se trouve à des énergies de 7.5 à 9 eV : elles consistent essentiellement en des excitations à partir des états liants (L) avec un caractère 3d(-4 eV)

près de  $\Gamma$  et L et le long de  $\Sigma$ , vers des états Si3p anti-liants (A.L.) situés à 3.5 eV et 5 eV au-dessus de  $E_F$ . On peut alors décrire la structure située à 7.5 eV dans nos spectres comme une excitation longitudinale associée à de telles transitions interbandes.

## 2) Interface Co/Si :

La figure C.9 montre l'évolution des spectres E.L.S. en fonction du recouvrement  $\theta$ (mc). L'expérience a été réalisée en mode dérivée seconde, avec un faisceau incident d'énergie primaire  $E_p = 200$  eV et une modulation pic-à-pic de 2 Volts. On distingue essentiellement quatre domaines de recouvrement pour décrire l'évolution des spectres.

### a) $\theta \leq 2mc$ :

A ces épaisseurs la contribution du substrat demeure importante. En particulier, le plasmon de volume reste détectable jusqu'à 2 mc. Pour  $\theta \sim 1$  mc, une structure (A') apparaît autour de 7 eV, voisine de la position de la structure A du CoSi<sub>2</sub> (Fig.C.7,c). Signalons que dans cette gamme d'épaisseurs, les analyses de photoémission [43] montrent que la structure électronique du dépôt est proche de celle du CoSi<sub>2</sub>. Pour  $\theta = 2mc$ , un épaulement peu visible apparaît à la même énergie ( $\sim 19$  eV) que les plasmons de volume de CoSi<sub>2</sub> (pic C). Le plasmon de surface du substrat subit un important déplacement dans cette gamme d'épaisseurs et s'établit rapidement ( $\theta \sim 2$  mc) à la même valeur (12.5-13 eV) que le pic B du CoSi<sub>2</sub>, que nous avons décrit précédemment comme le plasmon de surface de disiliciure. Ce comportement du plasmon de surface dans cette gamme de recouvrements peut être expliqué par la formation d'un composé interfacial dont la stoechiométrie est proche de celle du CoSi<sub>2</sub>, et par un couplage des deux modes d'interface : CoSi<sub>2</sub>/vide - CoSi<sub>2</sub>/Si. Expérimentalement, on peut estimer à  $\sim 6$  Å l'épaisseur de la couche de CoSi<sub>2</sub> pour laquelle le couplage entre ces deux modes disparaît. Ceci correspond à  $\theta \sim 2$  Å de Cobalt déposé. Théoriquement, ce couplage est

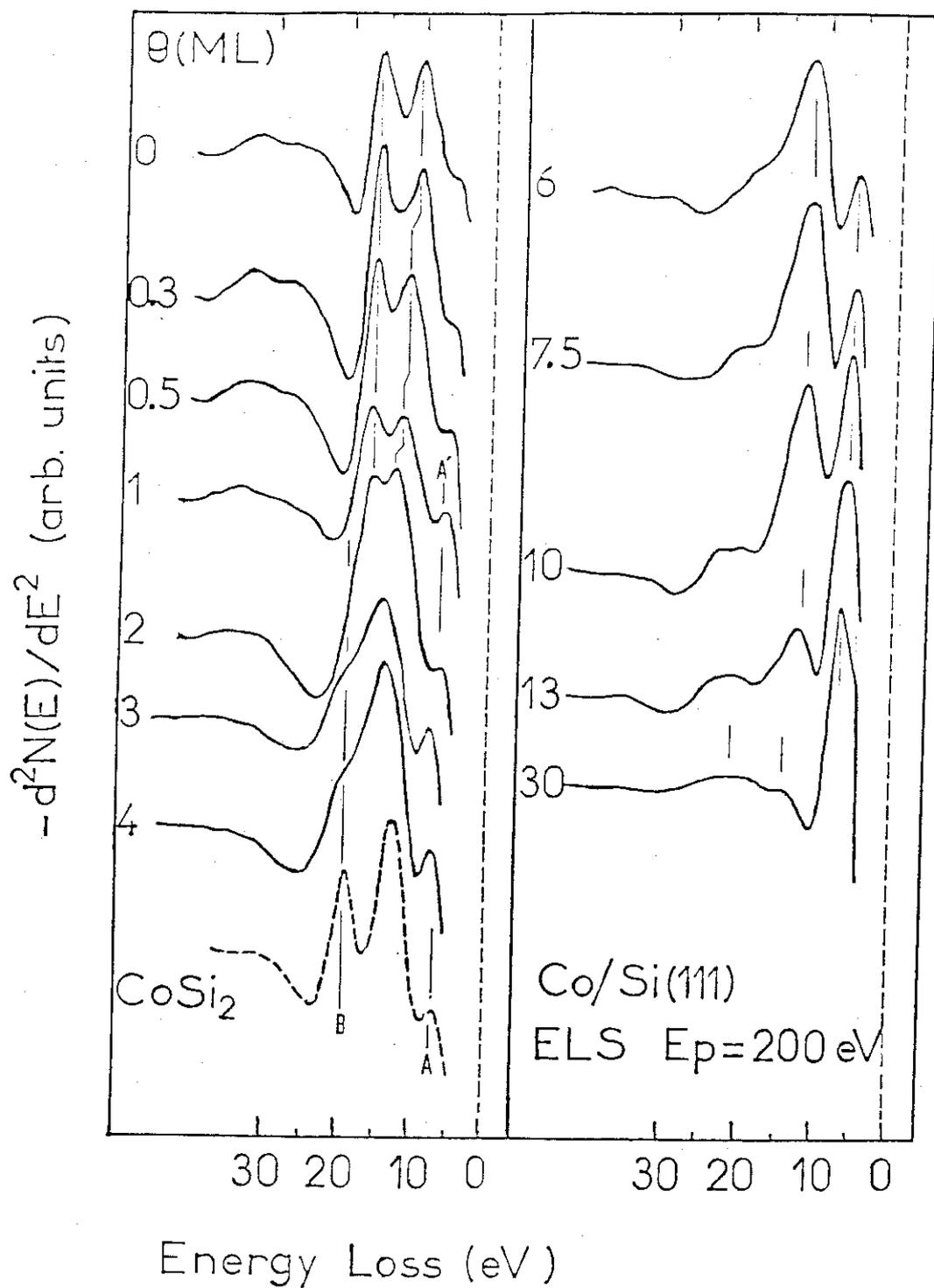


Fig-C.9 Evolution des spectres E.L.S ( $E_p=200\text{eV}$ ) en fonction du recouvrement.

susceptible de se produire tant que la quantité  $q_{//} \cdot d \leq 1$ , où  $q_{//} \sim q_{\min} = k_0 \frac{\Delta E}{2E_p}$  ( $k_0$  étant le vecteur d'onde de l'électron incident d'énergie  $E_p$  et  $\Delta E$  l'énergie de la perte correspondante)<sup>[44]</sup>. Dans notre situation  $E_p = 200$  eV et  $\Delta E = 12.5-13$  eV, ce qui donne  $q_{//} \sim 0.2 \text{ \AA}^{-1}$  et  $d \sim 5 \text{ \AA}$  ( $d$  étant l'épaisseur du  $\text{CoSi}_2$ ). Cette valeur calculée est tout à fait comparable à la valeur expérimentale, ce qui soutient notre interprétation.

b)  $2 < \theta(\text{mc}) < 5$  :

Dans ce domaine de recouvrements les spectres n'évoluent pas de façon sensible. Ils se caractérisent par deux pics localisés à 7 eV et 14 eV, ainsi qu'un épaulement autour de 19 eV. Toutes ces énergies sont voisines de celles des structures du  $\text{CoSi}_2$ . Cependant, la forme des spectres relatifs aux dépôts est moins structurée que celle du  $\text{CoSi}_2$  où les pics sont bien nets. Le rapport des amplitudes des pics Auger de basse énergie,  $R = \frac{I_{\text{Co}}(M_{23}VV)}{I_{\text{Si}}(L_{23}VV)}$ , montre que dans cette gamme d'épaisseurs le dépôt est plus riche en métal que le  $\text{CoSi}_2$  ( $R \approx 0.7$  pour  $\theta = 4$  mc et  $R \leq 0.3$  pour  $\text{CoSi}_2$ ). Ceci est en accord avec les analyses faites par U.P.S<sup>[43]</sup> et par photoémission haute résolution<sup>[45]</sup>. Ces auteurs estiment que dans ce domaine de recouvrements ( $\theta \leq 4$  mc), il se forme un composé interfacial  $\text{CoSi}_x$  ( $1 \leq x \leq 2$ ). Nos observations ne sont pas en contradiction avec cette conclusion. Par ailleurs, De Fressart et al<sup>[35]</sup> montrent que les énergies des plasmons (de surface et de volume) sont très voisines (à 1 eV près) pour le  $\text{CoSi}$  et le  $\text{CoSi}_2$ . Sur la figure C.10, nous avons représenté l'évolution en fonction de la température, d'une couche ultra-fine ( $\theta = 4$  mc) déposée à température ambiante (ce qui correspond à un film de  $\text{CoSi}_x$  ( $1 \leq x \leq 2$ )), puis recuite jusqu'à 350°C pour former du  $\text{CoSi}_2$ . Les spectres ont été enregistrés en mode dérivée première à des énergies primaires  $E_p = 100$  eV et 200 eV. Ces derniers ( $E_p = 200$  eV) ont été par la suite dérivés numériquement pour obtenir la dérivée seconde. Comme précédemment, le rapport R des intensités Auger indique que le composé interfacial qui se forme à température ambiante est plus riche en cobalt que le  $\text{CoSi}_2$ . A température ambiante le film est désordonné. Le

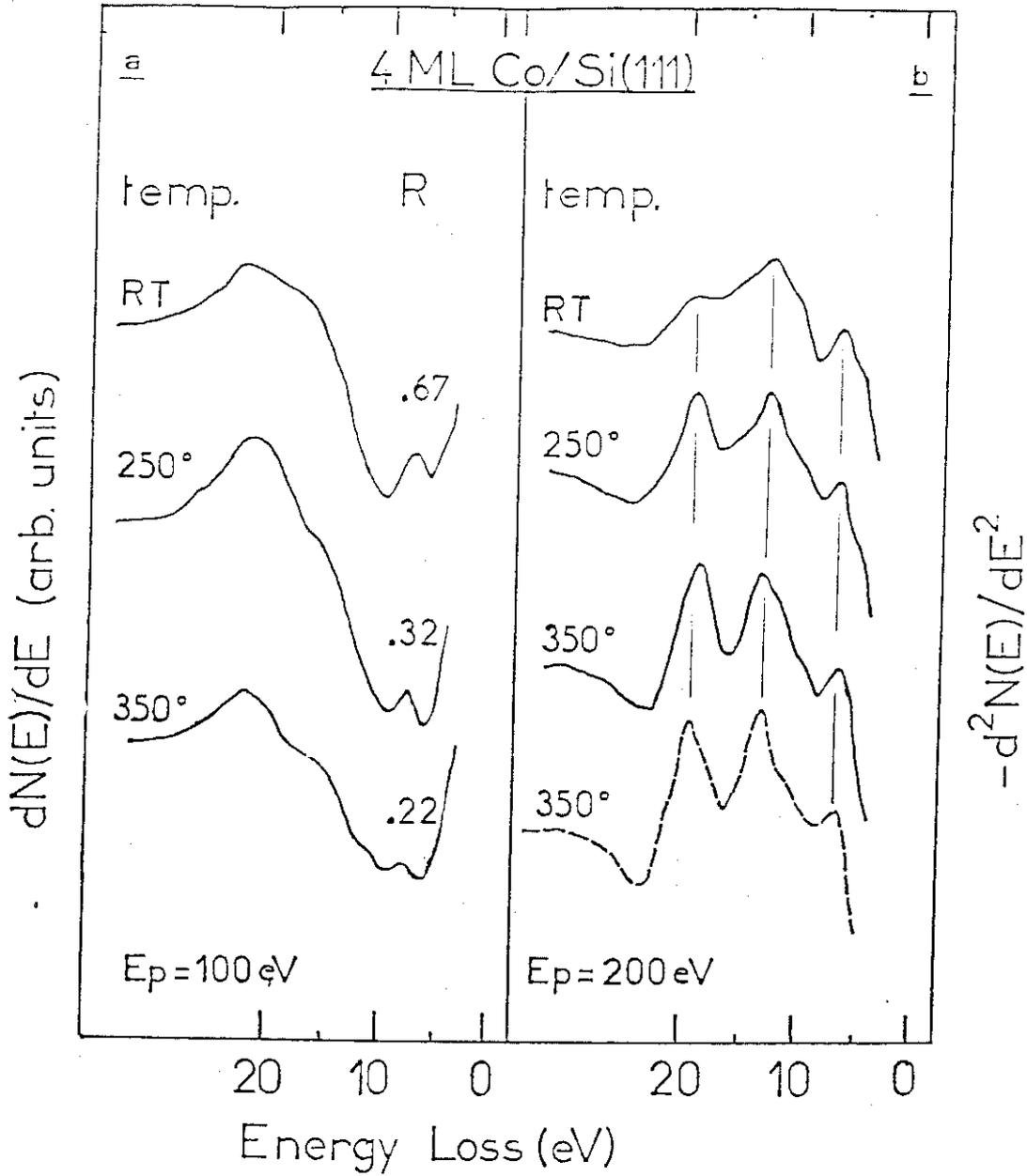


Fig-C.10 Evolution des spectres E.L.S d'un dépôt de 4 mc en fonction de la température :

- a) dans le mode dérivé 1ère ( $E_p=100\text{eV}$ ).
- b) dans le mode dérivé 2ème ( $E_p=200\text{eV}$ ).

$$R = I(\text{CoM}_{23}\text{VV}) / I(\text{SiL}_{23}\text{VV}).$$

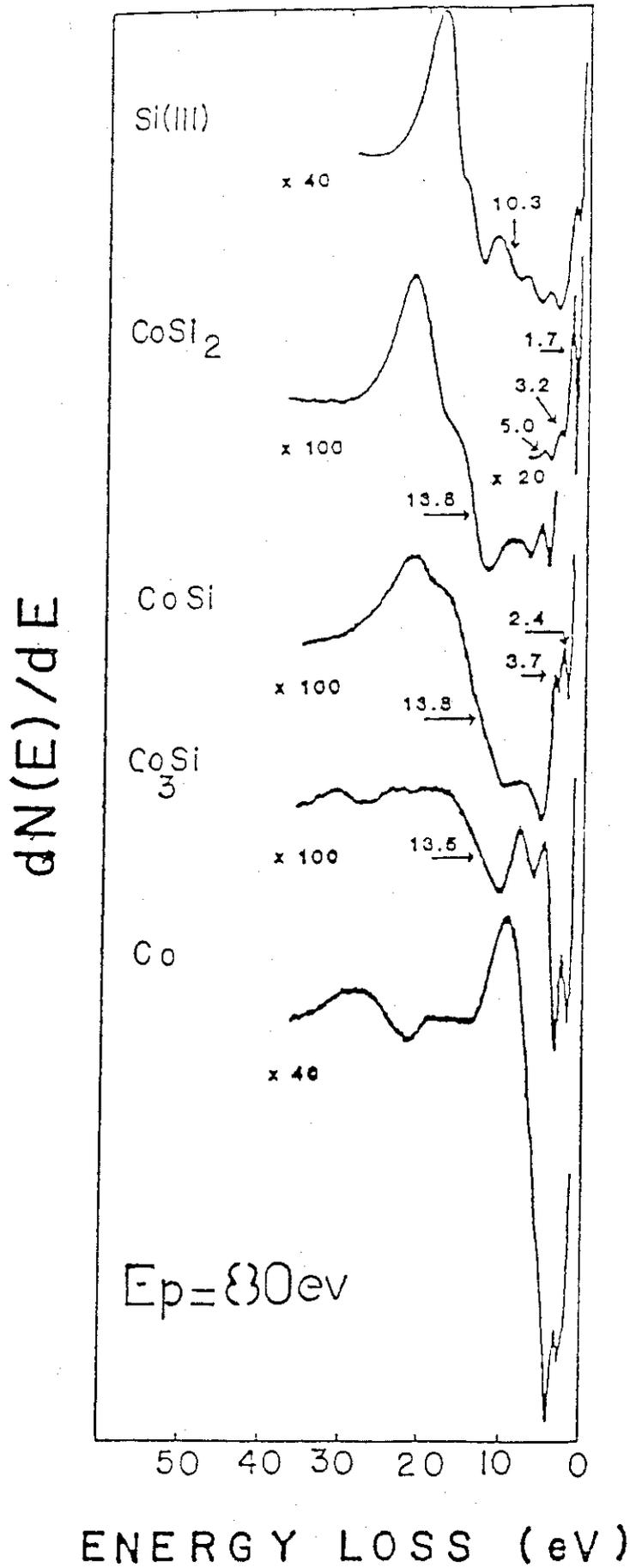


Fig-C.11 Spectres E.L.S de matériaux massifs (Co ,Siliciures,Si) avec  $E_p=80\text{ev}$ .(Ref 35)

diagramme D.E.L apparaît à 250°C, et à 350° C il devient bien visible et caractéristique d'une surface de type  $\text{CoSi}_2\text{-Co}$  que nous avons décrite dans le paragraphe II.2 de ce chapitre. Au cours du recuit, les spectres E.L.S. (Fig.C.10,b) deviennent plus structurés, mais les positions des pics principaux ne sont pas affectées et restent très voisines pour tous les spectres. Notons au passage que le spectre de  $\text{CoSi}_2\text{-Co}$  est presque identique à celui du  $\text{CoSi}_2\text{-Si}$  que nous avons formé à partir d'une couche épaisse recuite à 550°C (Fig.C.7,c), avec cependant des petites variations dans les intensités des différentes structures. Ceci est probablement lié à la nature de la terminaison de la surface. Ces observations suggèrent que la structure électronique du film formé à température ambiante n'est pas très différente de celle du  $\text{CoSi}_2$  massif. Cependant, les spectres E.L.S. de référence relatifs aux deux siliciures riches en silicium ( $\text{CoSi}$  et  $\text{CoSi}_2$ ) sont globalement assez semblables (cf. Fig.C.11). De plus, lorsqu'on examine le spectre enregistré en dérivée première ( $E_p = 100 \text{ eV}$ ) sur la couche non recuite (Fig.C.10), on constate qu'il est intermédiaire entre celui du  $\text{CoSi}$  et celui du  $\text{CoSi}_2$ . En conséquence, nos résultats E.L.S. sont compatibles avec la formation d'un composé interfacial de composition moyenne  $\text{CoSi}_x$  ( $1 \leq x \leq 2$ ) pour  $\theta \approx 4 \text{ mc}$ , sans qu'il ne soit raisonnablement possible d'être plus précis sur la phase exacte pour des raisons que nous avons évoquées plus haut.

c)  $6 \leq \theta \text{ (mc)} \leq 10$  :

Dans cette gamme de recouvrements, les spectres sont dominés par une structure (B') localisée vers 12.3 eV (Fig.C.9), ainsi qu'un pic situé vers 5 eV. Dans le mode dérivée première le spectre que nous avons obtenu pour un dépôt de 8 mc (Fig.C.12) est proche de celui du  $\text{Co}_3\text{Si}$  massif (Fig.C.11). Comme la phase  $\text{Co}_3\text{Si}$  pure n'a pas été mise en évidence lors des études structurales de couches recuites de  $\text{Co/Si}$ <sup>[46]</sup>, on peut penser raisonnablement que ces spectres sont caractéristiques d'une couche plus riche en métal que le  $\text{CoSi}$ , de composition moyenne  $\text{Co}_3\text{Si}$ . La croissance avec le recouvrement du pic à 5 eV montre par ailleurs que le film devient effectivement de plus en plus riche en cobalt.

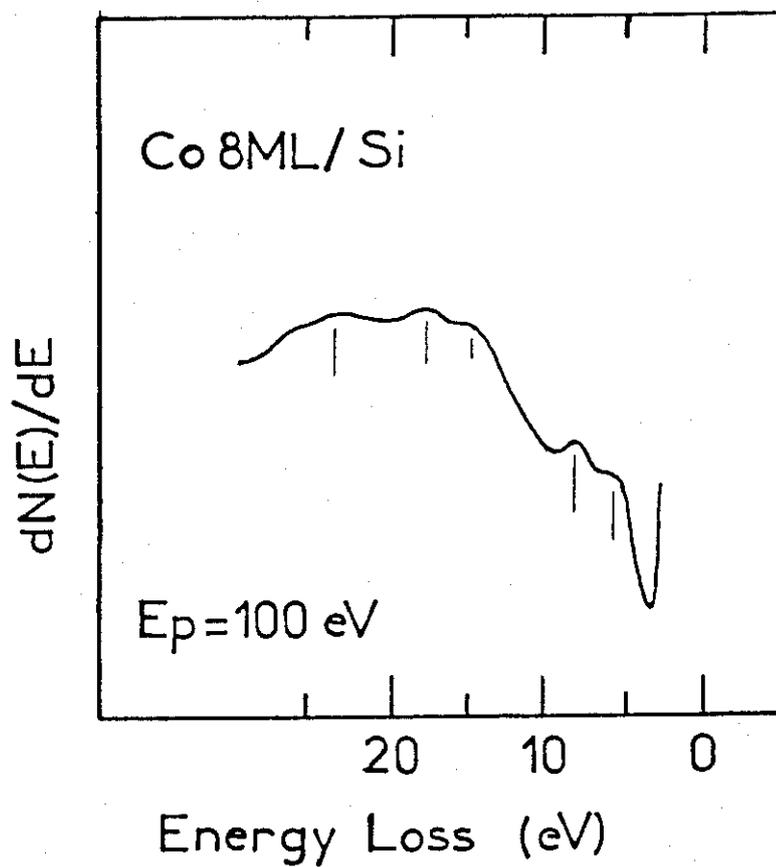


Fig-C.12 Spectres E.L.S obtenus sur un dépôt de 8 mc de Co à température ambiante en dérivée 1ère,  $E_p=100\text{eV}$ .

d)  $\theta > 10 \text{ mc}$  :

A partir de cette épaisseur toutes les structures du cobalt massif commencent à apparaître, alors que le pic B' s'atténue progressivement. Ceci montre qu'un film de métal pur croît sur la phase mélangée, à partir de  $\theta > 10 \text{ mc}$ .

#### Conclusion :

Nos analyses sur le système Co/Si à l'aide de la spectroscopie de pertes d'énergie montrent que le mécanisme de formation de l'interface se traduit effectivement dans l'évolution de nos spectres E.L.S. Nous pouvons ainsi donner des éléments de réponse à certaines questions et en particulier :

- La formation d'un composé  $\text{CoSi}_x$  ( $1 \leq x \leq 2$ ) pour  $\theta \approx 4 \text{ mc}$ . Cependant, les résultats E.L.S. ne permettent pas de donner une conclusion plus précise sur l'homogénéité du film.

- La composition moyenne de la phase mélangée pour les dépôts intermédiaires ( $\theta=8\text{mc}$ ) entre la couche interfaciale réagie ( $\theta < 5 \text{ mc}$ ) et le métal pur ( $\theta > 10 \text{ mc}$ ). Il faut noter que l'interprétation des spectres E.L.S. est assez délicate, surtout pour les faibles recouvrements, où la contribution du substrat (parmi d'autres effets) peut déformer les spectres relatifs aux dépôts.

#### **II.6 - Etude de l'ordre local par la technique EXFAS**

Nous reportons ici les résultats relatifs à l'étude de l'ordre local autour de l'atome de cobalt à l'interface Co/Si à l'aide de la technique EXFAS (Extend Fine Auger Structure), basée sur les oscillations qui apparaissent après les transitions Auger CVV. Ce phénomène a reçu deux interprétations complètement opposées : l'une repose sur le processus de diffraction et suppose un ordre à longue distance. L'autre hypothèse, que

nous soutenons ici, l'attribue au contraire à l'ordre à courte distance (mécanisme de type EXAFS).

Nos résultats, en accord avec ceux obtenus par d'autres techniques de surface sur le système Co/Si (interface, cobalt massif, siliciure) montrent clairement que l'hypothèse basée sur l'ordre local est la plus plausible pour expliquer ce phénomène. En particulier :

- L'absence des oscillations sur un substrat propre et ordonné de Si(111)  $7 \times 7$  semble exclure le mécanisme de diffraction.

- Dès qu'on dépose quelques Angström (2 - 4 Å) on voit apparaître immédiatement des structures EXFAS, bien que le système soit alors plutôt désordonné, puisque le diagramme D.E.L. disparaît dans cette gamme d'épaisseurs. Ceci suggère donc que ces oscillations sont liées à l'ordre local.

Pour ce qui concerne l'aspect physico-chimique de l'interface Co/Si, nos résultats montrent clairement que l'environnement des atomes de Co est riche en Si dans les premiers stades de dépôt (2 et 4 Å). Ils sont donc tout à fait compatibles avec la formation d'un composé interfacial de composition proche de celle du  $\text{CoSi}_2$ . La publication ci-jointe fournit un compte rendu plus détaillé de cette étude.

## Short-range local order of the Co/Si(111) interface studied by the extended Auger fine-structure technique

J. Y. Veuillen and A. Bensaoula

*Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides, Centre National de la Recherche Scientifique,  
Boîte Postale 166, 38042 Grenoble CEDEX, France*

M. De Crescenzi\* and J. Derrien

*Centre de Recherche sur les Mécanismes de la Croissance Cristalline, Centre National de la Recherche Scientifique,  
Case 913, 13288 Marseille CEDEX 09, France*

(Received 12 September 1988)

Extended Auger fine-structure (EXFAS) spectra have been successfully recorded on ultrathin films of cobalt deposited on silicon (111) surface. Thanks to a detailed comparison of the static disorder of the interface, the short-range order characteristics of EXFAS and its surface-structural sensitivity have been clearly demonstrated.

The study of electrons reemitted from solid surfaces has greatly contributed to a detailed understanding of phenomena occurring at the outermost atomic layers of the investigated samples. So far Auger-electron spectroscopy has been widely used to get information on the chemical composition of a solid surface.<sup>1</sup> Very recently we have demonstrated that fine structures observed in the electron-energy distribution above *CVV* Auger lines of several transition metals can be used to determine the local order of these samples.<sup>2</sup> We have attributed the physical origins of these extended fine Auger structures (hereafter called EXFAS) to the same interference mechanisms which produce extended x-ray-absorption fine structure (EXAFS) usually observed in the x-ray photo-absorption spectra.<sup>3</sup> Our explanation of fine structures in Auger spectra is, in fact, a natural extension of the autoionization emission associated with direct recombination of a core electron initially excited into the continuum states.<sup>4</sup> These continuum states contain EXAFS-like features extending on several hundreds of electron volts.<sup>5</sup> The energy relaxed during the core-electron recombination with its own hole is used to eject into vacuum a valence electron. Measuring the kinetic-energy distribution of these emitted valence electrons (i.e., EXFAS) one can probe the final states of the excited core electrons and therefore reproduce the EXAFS-like features which are connected to the local order of the sample.<sup>5</sup>

Experimental observation of EXFAS signal is very difficult because of its low yield, except in the case of a very narrow, high-density *d* valence band. This is the reason why up to date EXFAS results are only reported on *3d* or *4d* transition-metal surfaces.<sup>2,7,8</sup> The fine structures observed in Auger spectra had been observed in the past by several authors.<sup>7,8</sup> Thanks to empirical characteristics of their experimental results these authors<sup>7,8</sup> suggested a diffraction process [low-energy electron diffraction (LEED)] based on long-range order as a possible cause of the EXFAS features, rather than a scattering

process based on a short-range order (EXAFS-like mechanism).

We report here on an EXFAS study of ultrathin layers of cobalt deposited on silicon (111). The results obtained with this system allow us to remove this controversy and to assess definitively the short-range-order characteristics of the EXFAS features. In particular, we will show that EXFAS cannot be observed on a clean well-ordered ( $7 \times 7$ ) silicon (111) surface, which is contradictory to the long-range-order suggestion, while with small Co amounts deposited on this Si surface, EXFAS features immediately appear although the Co/Si(111) interfaces are more or less disordered as testified by the Si LEED diagram disappearance with increasing Co coverage, favoring rather the short-range-order suggestion. Moreover, from the analysis of EXFAS features we were able to follow the Co/Si(111) interface formation for the first time with this technique, in complete agreement with previous investigations using other surface techniques. Therefore, our experimental results presented here clearly demonstrate also the wide applicability and usefulness of the EXFAS technique as a structural probe for surfaces and interfaces of *d* elements and related compounds.

Prior to the EXFAS results presentation let us discuss the Co/Si state of the art. This system has been extensively investigated in the past because of both fundamental and technological interests. It has been demonstrated that quasiperfect epitaxial  $\text{CoSi}_2$  layers may be formed by simply annealing to higher temperatures ( $\geq 600^\circ\text{C}$ ) Co thin films previously deposited at room temperature (RT) on Si substrates.<sup>9-14</sup> These  $\text{CoSi}_2/\text{Si}(111)$  heterostructures display a very sharp interface on the monolayer scale.<sup>15</sup> Further, new transistor devices have been achieved based on the reepitaxy of Si on  $\text{CoSi}_2$  leading to Si/ $\text{CoSi}_2$ /Si heterostructures.<sup>15-17</sup> The understanding of the mechanisms of silicide formation on top of a Si substrate is of paramount importance and of particular in-

terest are the initial stages of the interface development during Co deposition at room temperature. So far all measurements performed on the (RT) Co/Si(111) interface prepared under ultrahigh-vacuum (UHV) conditions plead for an initial  $\text{CoSi}_2$ -like phase within a very low Co-coverage range  $\Theta \lesssim 4 \text{ \AA}$ . With increasing coverage ( $\Theta \lesssim 10 \text{ \AA}$ ) other Co-richer silicide phases may be observed ( $\text{CoSi}$  and  $\text{Co}_2\text{Si}$ , respectively) and, finally, an almost pure Co layer spreads on this silicide transition zone. This interface development has been modeled thanks to a tremendous number of surface techniques such as low-energy electron diffraction (LEED), Auger-electron, and photoemission spectroscopy,<sup>9,13,14</sup> electron-energy-loss fine structure,<sup>18</sup> electrical measurements,<sup>19</sup> and cross-sectional high-resolution electron microscopy.<sup>20</sup>

All experiments reported here was performed in an UHV chamber (base pressure  $\sim 10^{-10}$  Torr) equipped with LEED and various electron-spectroscopy facilities. The Si substrates were cleaned with conventional ion-etching and -annealing cycles to obtain the well-known  $(7 \times 7)$  Si(111) reconstructed surfaces. Co atoms were then deposited with a miniature homemade electron-gun evaporator especially designed to work under UHV conditions. The Co evaporation rate (a few  $\text{\AA}$  per minute)

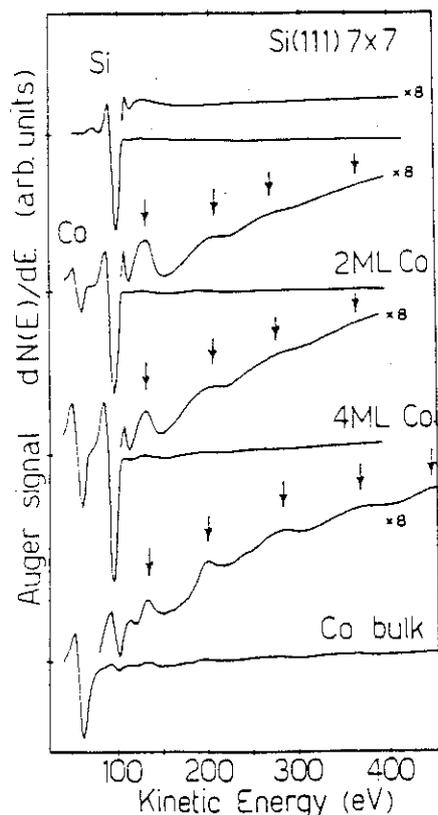


FIG. 1. Auger spectra on Si(111) at various stages of Co deposition. From the top to bottom curves the Co coverages are 0, 2, 4, and  $\sim 120$  monolayers, respectively. Magnification ( $\times 8$ ) of the background allows us to observe reproducible fine structures (EXFAS) marked by arrows. Spectra are not normalized in intensity.

was calibrated by an *in situ* quartz microbalance. Sequential deposits of Co were performed on Si and characterized with various surface techniques in order to recover all previously mentioned results. They will not be reproduced here and only EXFAS will be discussed.

Figure 1 shows the Auger spectra recorded in the first-derivative mode  $dN/dE$  on Si(111) at various stages of Co deposition, with identical experimental conditions [incident-electron energy  $\sim 3$  keV, electron beam  $\sim 1 \mu\text{A}$ , modulation voltage  $\sim 8$  eV (peak to peak)]. Magnifications ( $\times 8$ ) of the background signal above the

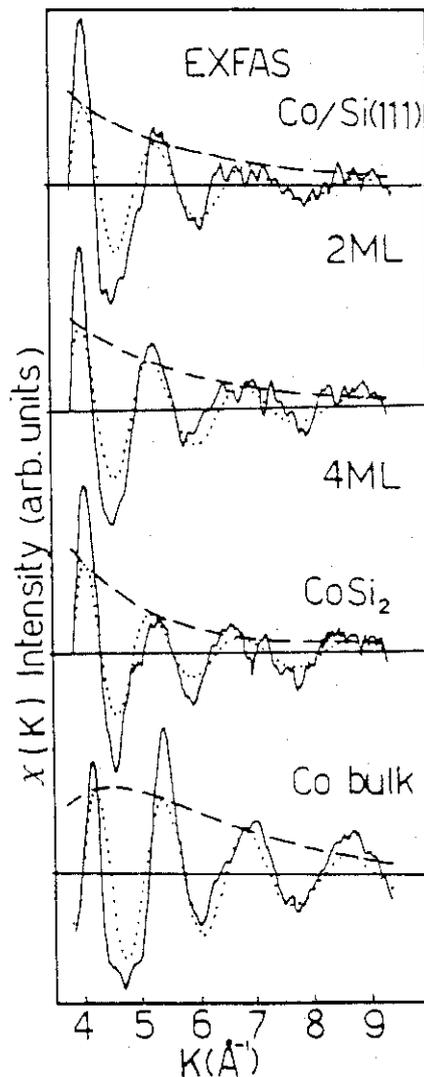


FIG. 2. Solid line:  $\chi(k)$  of the EXFAS structures from Fig. 1 obtained after a background subtraction and wave-vector  $k$ -space transform using the  $E_0$  threshold energy at the Co  $M_{2,3}VV$  line for evaluating the electron wave vector  $k$ , with  $k = [2m/\hbar^2(E - E_0)]^{1/2}$ . Dotted line: back-Fourier-transform of the first peak appearing in the  $F(R)$  Fourier transform of  $\chi(k)$ . Dashed line: envelope of the back-Fourier-transform of the first  $F(R)$  peak, representing the backscattering amplitude of the first coordination shell. Note that when Co-Si pairs are involved (three top curves) this amplitude decreases monotonously with  $k$ , while when Co-Co pairs are involved (bottom curve) a "rounded bell" shape is observed.

main Auger lines of Si  $L_{2,3}VV$  ( $\sim 91$  eV) and Co  $M_{2,3}VV$  ( $\sim 60$  eV) are also shown in Fig. 1. For clean Si (top curve) no EXFAS features are observed, while on Si surfaces covered with 2 and 4 Co monolayers ( $\sim 1.8$  and  $3.6$  Å, respectively), well-defined EXFAS features appear. These modulations, marked by arrows in Fig. 1, strengthen in intensity and shift in energy location with increasing coverage. The Co bulk spectrum has been recorded on a thick Co deposited ( $\geq 100$  Å) on top of Si(111) at room temperature. It is well known that upon those conditions the Co layer reflects all bulk electronic properties. Following the usual EXAFS analysis,<sup>6,21</sup> EXFAS raw data from Fig. 1 have been background subtracted, transformed in wave-vector  $k$  space in order to get the analog EXAFS  $\chi(k)$  modulations, using the  $E_0$  threshold energy at the Co  $M_{2,3}VV$  Auger line for evaluating the electron wave vector

$$k = [2m/\hbar^2(E - E_0)]^{1/2}$$

Figure 2 shows these modulations (solid lines). We have also included a spectrum obtained on an epitaxial  $\text{CoSi}_2$  layer on Si(111). Fourier integration of  $\chi(k)$  modulations into the real  $R$  space provides ones with the positions of different neighbors  $F(R)$  around the Co excited atoms.

Figure 3 shows the Fourier-transform magnitudes  $F(R)$  of the  $\chi(k)$  modulations. At low-coverage range (2 and 4 monolayers of Co deposited on Si at room temperature) the first main peaks in the  $F(R)$  distribution are located at  $1.9 \pm 0.05$  Å. They correspond to the first coordination shell around Co atoms. The same position is found on the  $\text{CoSi}_2$  sample. With increasing coverage these peaks shift towards a distance of  $2.1 \pm 0.05$  Å as found on a bulk Co sample.<sup>22</sup> Other peaks observed at

$\sim 3.3$  Å also shift with increasing coverage towards  $3.6$  Å. They are related to the outer coordination shells. These results suggest that at very low coverages, Co and Si atoms interdiffuse at RT and form an interfacial silicide phase with a Co—Si bond length close to that of  $\text{CoSi}_2$ , while at higher coverages an almost pure film is found with a Co—Co bond length similar to that of bulk Co.

In order to assess the nature of the atomic species in the first coordination shell around the Co excited atom, a back-Fourier-transform of the first  $F(R)$  peak has been performed<sup>6,21</sup> and the results are shown as dotted lines in Fig. 2. The envelopes of these oscillating functions are shown as dashed lines in Fig. 2. They should represent the backscattering amplitude of the atomic species in the first coordination shell and constitute a "fingerprint" of the nature of the scattering atoms.<sup>21</sup> On low-coverage Co/Si interfaces and on  $\text{CoSi}_2$  this backscattering amplitude follows a monotonous decrease with  $k$ , characteristic of Si backscattering atoms around Co excited atoms.<sup>23</sup> For pure Co films, on the contrary, the backscattering amplitude displays a "rounded bell" shape, characteristic of  $3d$  transition metals.<sup>21</sup> The backscattering-amplitude analysis gives additional stringent proofs which confirm that on low-coverage Co/Si interfaces and bulk Co only Co-Si and Co-Co pairs are involved in the scattering process of the first coordination shell, respectively.

As regards to the physical mechanisms of EXFAS features, we have shown here that they should not be attributed to long-range diffraction processes because no such modulations have been observed on a clean, well-ordered ( $7 \times 7$ ) Si(111) surface. We believe that they are readily associated with short-range local EXAFS-like

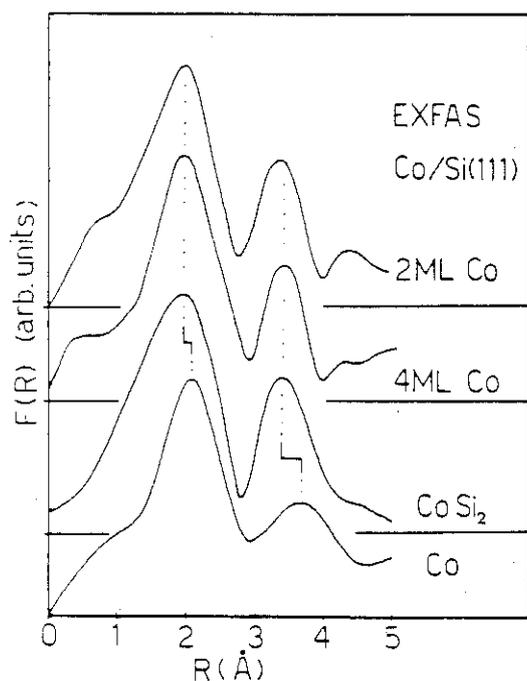


FIG. 3. Fourier-transform magnitude  $F(R)$  of the  $\chi(k)$  modulations.

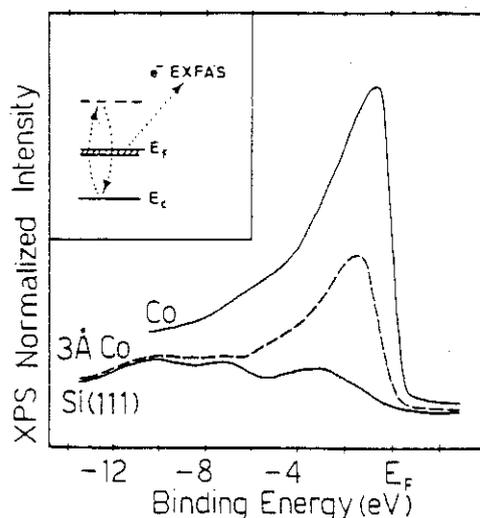


FIG. 4. Valence-band density of states obtained by XPS for clean (bottom curve),  $3$  Å (middle curve), and  $\geq 100$  Å (top curve) Co-covered Si surfaces. Spectra are normalized in intensity. Note a narrowing of the valence-band width and an increase in intensity with Co deposition favoring the EXFAS emission. The inset shows schematically the EXFAS principles. An initial core electron at  $E_c$  is excited into continuum states above  $E_f$ . Its direct recombination with its hole releases an excess energy to excite an electron from the valence band (Ref. 21).

scattering processes since a small amount of Co deposited on Si(111) (and, in general, any narrow, high-density-of-states  $d$  metal) provokes the appearance of EXFAS features which take their origin from emission of valence electrons. Figure 4 shows the valence-band density of states (DOS) as measured by x-ray-induced photoelectron spectroscopy for clean and Co-covered Si surfaces. The three spectra are normalized in intensity in order to get a significant comparison. The low Si DOS extends on about 12–16-eV energy range, while the high DOS of the Co-Si interface is mainly concentrated in  $\sim 4$ –5 eV. During the autoionization process which gives rise to the EXFAS emission, described schematically in the inset, Fig. 4, the EXFAS yield depends strongly on the valence-band DOS intensity. The larger valence-band width is, the weaker the EXFAS modulations. This is the reason why no EXFAS features are observed on a well-ordered ( $7 \times 7$ ) Si(111) surface displaying a low DOS and large valence-band width while on disordered Co/Si(111) (no LEED pattern) with a high DOS and narrow valence-band width, well-defined EXFAS features are

detected, favoring the short-range local EXAFS-like scattering explanation. This conclusion is also reached by one of us<sup>23</sup> looking at the influence of thermal disorder on the Cu/Ag (111) system with the EXFAS technique. These authors observe an EXAFS-like behavior with a progressive disappearance of the *outer* shells with increasing temperature in contrast with LEED behavior where all diffraction spots should disappear together.

In summary, thanks to a detailed comparison of the influence of static disorder on the Co/Si interface at room temperature we aim to explain conclusively the physical origins of the EXFAS mechanisms. The EXFAS results presented here (i) agree with other studies on the Co/Si interface, (ii) confirm our previous calculations which predict that such EXAFS-like modulations should be observed in energy range above Auger lines,<sup>2</sup> and (iii) open the way to investigate the short-range local order (bond length and coordination nature) of most metal-semiconductor interfaces (and, in general, most surface and interface studies).

\*Permanent address: Dipartimento di Fisica, Seconda Università degli Studi di Roma, Tor Vergata, via Orazio Raimondo, I-00173 Roma, Italy.

<sup>1</sup>See a review paper by R. Weissmann and K. Müller, *Surf. Sci. Rep.* **1**, 251 (1981).

<sup>2</sup>J. Derrien, E. Chainet, M. De Crescenzi, and C. Noguerra, *Surf. Sci.* **189/190**, 590 (1987); M. De Crescenzi, E. Chainet, and J. Derrien, *Solid State Commun.* **57**, 487 (1986).

<sup>3</sup>E. A. Stern, D. E. Sayers, and F. W. Lytle, *Phys. Rev. B* **11**, 4836 (1975).

<sup>4</sup>G. Zajac, J. Zak, and S. D. Bader, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1713 (1983); *Phys. Rev. B* **29**, 5491 (1984); C. J. Powell and N. E. Erickson, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 61 (1983); Y. Sakisaka, T. Miyano, and M. Onchi, *ibid.* **54**, 714 (1985).

<sup>5</sup>J. E. Müller and J. W. Wilkins, *Phys. Rev. B* **29**, 4331 (1984).

<sup>6</sup>See, for example, P. A. Lee, P. M. Citrin, P. Eisenberger, and B. M. Kincaid, *Rev. Mod. Phys.* **53**, 769 (1981).

<sup>7</sup>L. McDonnell, B. D. Powell, and D. P. Woodruff, *Surf. Sci.* **40**, 669 (1973).

<sup>8</sup>G. E. Becker and H. D. Hagstrum, *J. Vac. Sci. Technol.* **11**, 284 (1974).

<sup>9</sup>See a review paper by J. Derrien, *Surf. Sci.* **168**, 171 (1986).

<sup>10</sup>S. Saitoh, H. Ishima, and S. Furukawa, *Appl. Phys. Lett.* **37**, 203 (1980).

<sup>11</sup>R. T. Tung, J. M. Gibson, and J. M. Poate, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 429 (1983).

<sup>12</sup>L. J. Chen, J. W. Mayer, and K. N. Tu, *Thin Solid Films* **93**, 135 (1982).

<sup>13</sup>C. Pirri, J. C. Peruchetti, G. Gewinner, and J. Derrien, *Phys. Rev. B* **29**, 3391 (1984).

<sup>14</sup>F. Boscherini, J. J. Joyce, M. W. Ruckman, and J. H. Weaver, *Phys. Rev. B* **35**, 4216 (1987).

<sup>15</sup>See a review paper by J. Derrien and F. Arnaud d'Avitaya, *J. Vac. Sci. Technol.* **5**, 2111 (1987); C. d'Anterrosches, *Surf. Sci.* **168**, 751 (1986).

<sup>16</sup>E. Rosencher, S. Delage, Y. Campidelli, and F. Arnaud d'Avitaya, *Electron. Lett.* **20**, 762 (1984).

<sup>17</sup>J. C. Hensel, R. T. Tung, J. M. Poate, and F. C. Unterwald, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 151 (1984).

<sup>18</sup>E. Chainet, M. De Crescenzi, J. Derrien, T. T. A. Nguyen, and R. C. Cinti, *Surf. Sci.* **168**, 309 (1986).

<sup>19</sup>J. Y. Veuillen, J. Derrien, P. A. Badoz, E. Rosencher, and C. d'Anterrosches, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1448 (1987).

<sup>20</sup>J. Derrien, M. De Crescenzi, E. Chainet, and C. d'Anterrosches, *Phys. Rev. B* **36**, 6681 (1987).

<sup>21</sup>B. K. Teo, *EXAFS: Basic principles and data analysis. Inorganic Chemistry Concepts* (Springer-Verlag, Berlin, 1986), Vol. 9; B. K. Teo and P. A. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2815 (1979).

<sup>22</sup>In order to derive the true crystallographic value  $R$ , one needs to add to the experimental value a  $\Delta R$  due to the phase shift according to EXAFS principles. For  $M_{2,3}$  edges  $\Delta R$  amounts to  $\sim 0.45$  Å. See, for example, E. Chainet, M. De Crescenzi, and J. Derrien, *Phys. Rev. B* **31**, 7469 (1985).

<sup>23</sup>T. Tyliczszak, A. P. Hitchcock, and M. De Crescenzi, *Phys. Rev. B* **38**, 5768 (1988).



## REFERENCES

- 1 - E. Rosencher, S. Delage, Y. Campinelli and F. Arnaud d'Avitaya, *Electron.Lett.* 20, (1984), 726.
- 2 - J.C. Hensel, A.F.J. Levi, R.T. Tung and J.M. Gibson, *Appl. Phys. Lett.* 47, (1985) 151.
- 3 - E. Rosencher, G. Glastre, G. Vincent, A. Vareille and F. Arnaud d'Avitaya, *Electron.Lett.* 22, (1986), 699.
- 4 - E. Chainet, M. De Crescenzi, J. Derrien, T.T.A. Nguyen and R.C. Cinti, *Surf.Sci.*, 168 (1986), 801.
- 5 - A. Appelbaum, R.V. Knoell and S.P. Murarka, *J. App.Phys.* 57, (1985), 1880.
- 6 - J. Derrien, M. De Crescenzi, E. Chainet, C. D'Anterroches, C. Pirri, G. Gewinner and J.C. Perruchetti, *Phys.Rev.* B36, (1987), 6681.
- 7 - F. Boscherini, J.J. Joyce, M.W. Ruckman and J. Weaver, *Phys.Rev.*, B.35, (1987), 4216.
- 8 - M. De Crescenzi, J. Derrien, E. Chainet and K. Orumchian, *Phys.Rev.*, B39 (1989), 5520.
- 9 - J.M. Gibson et al, *Appl.Phys.Lett.* 51 (1987), 45.
- 10 - J.F. Van der Veen, A.E. Fischer and J. Vrijmoeth, *Appl.Surf. Sci*, 38, (1989), 13.
- 11 - G. Rossi, A. Santaniello, P. De Padova, X. Jin and D. Chandesris, *Europhysics.Lett.* 11(3), (1990), 235.
- 12 - W.B. Pearson, "International Series of monographs on Metal Physics and Metallurgy", Vol.4, Pergamon Press-Paris.
- 13 - E. Chainet, Thèse de 3ème cycle - 1987 - LEPES (CNRS.Grenoble)
- 14 - R.G.W. Wickoff, "Crystal Structures", Vol.1, 2nd, ed. J. Wiley and Sons, New-York.
- 15 - D. Cherns et al, *Philos. Mag.A*, 46, (1982), 849.
- 16 - A.E.M.J. Fischer et al., *Phys. Rev. B* 36, (1987), 4769.
- 17 - J.M. Gibson et al., *Appl.Phys. Lett.* 41, (1982), 818.
- 18 - C. D'Anterroches, *Surf.Sci.* 168, (1986), 751.
- 19 - A. Catana et al., *J.Phys. Condens.Matt.* 1, (1989), 3999.
- 20 - G. Rossi et al., *Phys.Rev.Lett.* 62 (1989), 191.
- 21 - C.W.T. Bulle-Lieuwma et al., *Appl. Phys.Lett.* 55(7), (1989), p. 648.
- 22 - R.T. Tung, J.M. Gibson and J.M. Poate. *Appl.Phys.Lett.* 42 (1983), 888.
- 23 - J. Derrien and F. Arnaud d'Avitaya, *J. Vacuum. Sci.Techn.A5* (1987), 2111.
- 24 - D.R. Hamann, *Phys.Rev.Lett.* 60, (1988), 313.
- 25 - J. Henz, M. Ospelt and M. Von Känel, *Surf.Sci.* 211/212 (1989), 716.
- 26 - E. Vlieg et al, *Surf.Sci.* 178 (1986), 36.
- 27 - J. Derrien, *Surf.Sci.* 168 (1986), 171.

- 28 - J. Henz, M. Ospelt and H. Von Känel, *Solid.Stat.Comm.* 63, (1987), 445.
- 29 - J. Henz, H. Von Känel, M. Ospelt and P. Wachter, *Surf.Sci.* 189/190, (1987), 1055.
- 30 - C. Pirri et al., *Phys.Rev.* B33 (1986), 4108.
- 31 - F. Hellman and R.T. Tung, *Phys.Rev.* B37 (18), (1988), 10786.
- 32 - S.A. Chambers et al., *Phys.Rev.* B34 (1986), 913.
- 33 - L. Haderbache et al., *Appl.Surf.Sci.* 41/42 (1989), 257.
- 34 - J. Derrien, G. LeLay et F. Salvan, *Journal de Phys.Lett.* 39, L287 (1978).
- 35 - E. De Fressart, Y.C. Kao and K.L. Wang, *Comm. priv.*
- 36 - D.L. Misell, A.J. Atkins, *Phil.Mag.* 27, 95 (1973).
- 37 - C. Wehenkel, B. Gauthé, *Phys.Stat.Sol. B*, 64, (1974), 515.
- 38 - A.Y.C. Yu, T.M. Donovan, W.E. Spicer. *Phys.Rev.* 167, 670 (1968).
- 39 - E. Colavita, M. De Crescenzi, L. Papagno, R. Scarmozzino, L.S. Caputi, R. Rosei, E. Tosatti, *Phys.Rev.* B25 (1982)n 2490.
- 40 - J.H. Weaver, C. Krafka, D.W. Lynch and E.E. Kock, in "Optical Properties of Metals" in *Physik Daten*, ed. Fach Information (Zentrum, Karlsruhe, 1981).
- 41 - G. Chiarello, E. Colavita, M. De Crescenzi, S. Nannarone, *Phys.Rev.* B29, (1984), 4878.
- 42 - W.L. Lambrech, M.E. Christensen, P. Blöchl, *Phys.Rev.* B36 (1987), 2493.  
- L.F.Matteiss,D.R.Hamann,*Phys.Rev.*B37,(1988),10623
- 43 - J. Derrien, *Surf. Sci*, 168 (1986), 171.
- 44 - U. Del.Pennino, P. Sassaroli, S. Valeri, S. Nannarone, *Surf.Sci.* 122 (1982), 307.  
- J.M.Layet,R.Contini,J.Derrien et H.Lüth;*Surf.Sci*,168,(1986),142
- 45 - F. Boscherini, J.J. Joyce, M.W. Ruckman, J.H. Weaver, *Phys.Rev.* B35.
- 46 - C. D'Anterrosches, *Surf.Sci* 168, 751 (1986).
- 47 - C. Pirri, J.C. Perruchetti, G. Gewinner, D. Bolmont, *Solid.Stat.Comm.* 57 (1986), 361.

LE SYSTEME Fe/Si(111)

## Journal of Applied Gerontology

Volume 37 Number 3  
September 2002

ISSN 0143-083X  
CODEN JAGD

Copyright © 2002 Sage Publications  
10.1177/0143083202250011

0143-083X(200209)37:3:1-0

DOI: 10.1177/0143083202250011

http://jag.sagepub.com

SAGE PUBLICATIONS

Los Angeles • London • New Delhi

10.1177/0143083202250011

0143-083X(200209)37:3:1-0

0143-083X(200209)37:3:1-0

0143-083X(200209)37:3:1-0

0143-083X(200209)37:3:1-0

0143-083X(200209)37:3:1-0

### III - LE SYSTEME FER / SILICIUM

#### III. 1 - Généralités

Nous abordons ici la deuxième partie de ce chapitre, que nous avons consacrée au système Fe/Si, très peu étudié jusqu'à présent. Les travaux axés sur l'étude de la formation de l'interface à température ambiante n'ont fait l'objet que de quelques publications. T. Kanadji et al [1] ont sondé le système au cours des premiers stades de dépôts par D.E.L et spectroscopie Auger, sur deux types de surfaces : Si(001) 2 x 1 et Si(111) 1 x 1. Sur la première ils observent une croissance couche par couche d'un film amorphe de fer. Les caractéristiques du substrat disparaissent pour un dépôt de 2 mc et aucun diagramme D.E.L. n'apparaît plus par la suite. Sur l'autre surface, Si(111) 1 x 1, les structures du Si disparaissent dès les premiers dépôts ( $\approx 1.8 \text{ \AA}$ ), et à partir de  $3.8 \text{ \AA}$  ils observent par des mesures LEED-I(V) de nouvelles structures. Dans cette gamme d'épaisseurs le diagramme est très flou. Pour des dépôts de l'ordre de  $8.6 \text{ \AA}$  il apparaît un diagramme de type 1 x 1 qu'ils attribuent à une croissance bidimensionnelle du Fer. En utilisant les mêmes techniques, ainsi que l'U.P.S. résolue angulairement, T. Urano et al [2,3] notent la même tendance de l'interface sur la face Si(111). Récemment deux autres groupes [4,5] ont étudié le système par photoémission. Les mesures d'intensités relatives aux niveaux de coeur Si2p et Fe3p ainsi que les spectres de bandes valence révèlent une réaction interfaciale à température ambiante sur un substrat Si(111) 2 x 1 [4]. D'autres auteurs [5] ont sondé l'interface pour des épaisseurs ultra-fines ( $0.7 - 1.5 \text{ \AA}$ ) sur une surface Si(111) et notent un déplacement de  $+0.4 \text{ eV}$  du niveau de coeur Fe3p<sub>3/2</sub> par rapport à sa position dans le Fer pur, et voisine de celle qu'ils trouvent pour un film de FeSi<sub>2</sub>.

L'effet du recuit sur une couche épaisse a été aussi très peu abordé par les chercheurs. Les conditions expérimentales et les moyens d'analyse n'étant pas toujours les mêmes on retrouve là aussi une certaine dispersion dans l'interprétation des résultats.

Pour des épaisseurs de l'ordre de 1000 à 1500 Å déposées à température ambiante sur les deux surfaces Si(111) et Si(001), les études de diffraction X (X.R.D.) et de R.B.S. [6] en fonction du recuit, montrent qu'il y a formation de Fe<sub>3</sub>Si et FeSi dans la gamme 450°C - 525°C. Pour des températures supérieures à 550°C un film de FeSi<sub>2</sub> se forme entre le substrat et la couche de FeSi. Le même résultat a été signalé par Cheng et al [7] qui ont étudié la formation des différentes phases en partant d'une couche initiale de Fer d'épaisseur 300 Å. Leurs observations par T.E.M. montrent que pour des températures supérieures à 600°C il se forme du FeSi<sub>2</sub>-β polycristallin en présence de grains de FeSi. A plus haute température (≈ 900°C) la réaction devient complète avec cependant coexistence des deux types de siliciures : FeSi<sub>2</sub>-α et FeSi<sub>2</sub>-β (voir plus loin). Pour des épaisseurs plus fines (20 - 30Å) les analyses montrent qu'il y a généralement formation d'au moins deux siliciures [8]. FeSi (400°C) et FeSi<sub>2</sub> (590°C), comme dans le cas des systèmes Co/Si et Ni/Si. La phase riche en métal (Fe<sub>3</sub>Si) n'a pas été clairement identifiée. Dans ces conditions expérimentales l'épitaxie de la phase finale qui est la plus stable devient possible. Ils apparait dans ce cas un diagramme très complexe assimilé par certains auteurs à une reconstruction 7 x 7 [4]. Signalons enfin l'étude complète qui a été faite par N. Cherief [9] , consacrée en partie aux possibilités d'épitaxie du FeSi<sub>2</sub>-β sur trois surfaces différentes du silicium : Si(111), Si(100) simple et Si(100) vicinale. Nous ne reprenons donc pas cet aspect du problème, mais on montrera toutefois que la technique S.P.E. (Solid Phase Epitaxy) que nous avons utilisée pour préparer nos couches permet d'obtenir un film épitaxial de FeSi<sub>2</sub>-β sur une surface propre Si(111) 7 x 7. Nous avons pu identifier cette phase par des mesures faites ex-situ dans notre laboratoire à l'aide de la spectroscopie Mössbauer. Notre étude est orientée en grande partie sur la physique du système que nous avons tenté d'approcher à l'aide de quelques techniques de surface (AES - ELS - EXFAS et EELNES). Nous avons pu ainsi tirer quelques informations sur les propriétés physico-chimiques, structurales et électroniques du système. Avec chaque technique nous avons suivi l'évolution de

l'interface en fonction du recouvrement à température ambiante, ainsi que l'effet du recuit sur une couche épaisse de Fer.

### III. 2 - Propriétés structurales des siliciures de Fer : ( $\text{Fe}_3\text{Si}$ , $\text{FeSi}$ et $\text{FeSi}_2\text{-}\alpha$ )

Nous venons de voir que la succession des différentes phases formées ainsi que leur identification, lors du recuit d'une couche de Fer déposée sur un substrat de Si diffère selon les auteurs [6,7,8]. Les conditions expérimentales, telles que :

- La nature de la surface du substrat,
- L'épaisseur initiale de métal,
- Le système de chauffage (durée du recuit, vitesse de montée...),
- Les techniques d'analyse,

jouent un rôle déterminant dans la cinétique de la réaction et l'identification du composé formé pour une température donnée. Nous allons décrire les quatre phases susceptibles d'apparaître dans ces diverses conditions expérimentales [10].

#### a) $\text{Fe}_3\text{Si}$

Cette phase appartient à la famille des réseaux cristallins de type  $\text{DO}_3$  [11]. Sa maille (Fig. C13a) est obtenue à partir du réseau cubique centré du Fer, en substituant une fois sur deux l'atome central de Fe par un atome Si. Ceci a pour effet de contracter la maille et d'avoir approximativement 1/4 des atomes de Fe qui seront remplacés par des atomes Si. La structure cristalline ainsi formée comporte deux sites pour l'atome de Fe. L'un noté  $\text{Fe}_A$  ayant 8 atomes proches voisins (4Fe et 4Si) situés tous à la même distance  $d_A = 2.45 \text{ \AA}$ . L'autre site (noté  $\text{Fe}_B$ ) est entouré par 8 atomes de Fe situés aussi à une distance  $d_B = 2.45 \text{ \AA}$ . On compte dans la maille deux sites A pour un site B. La fonction

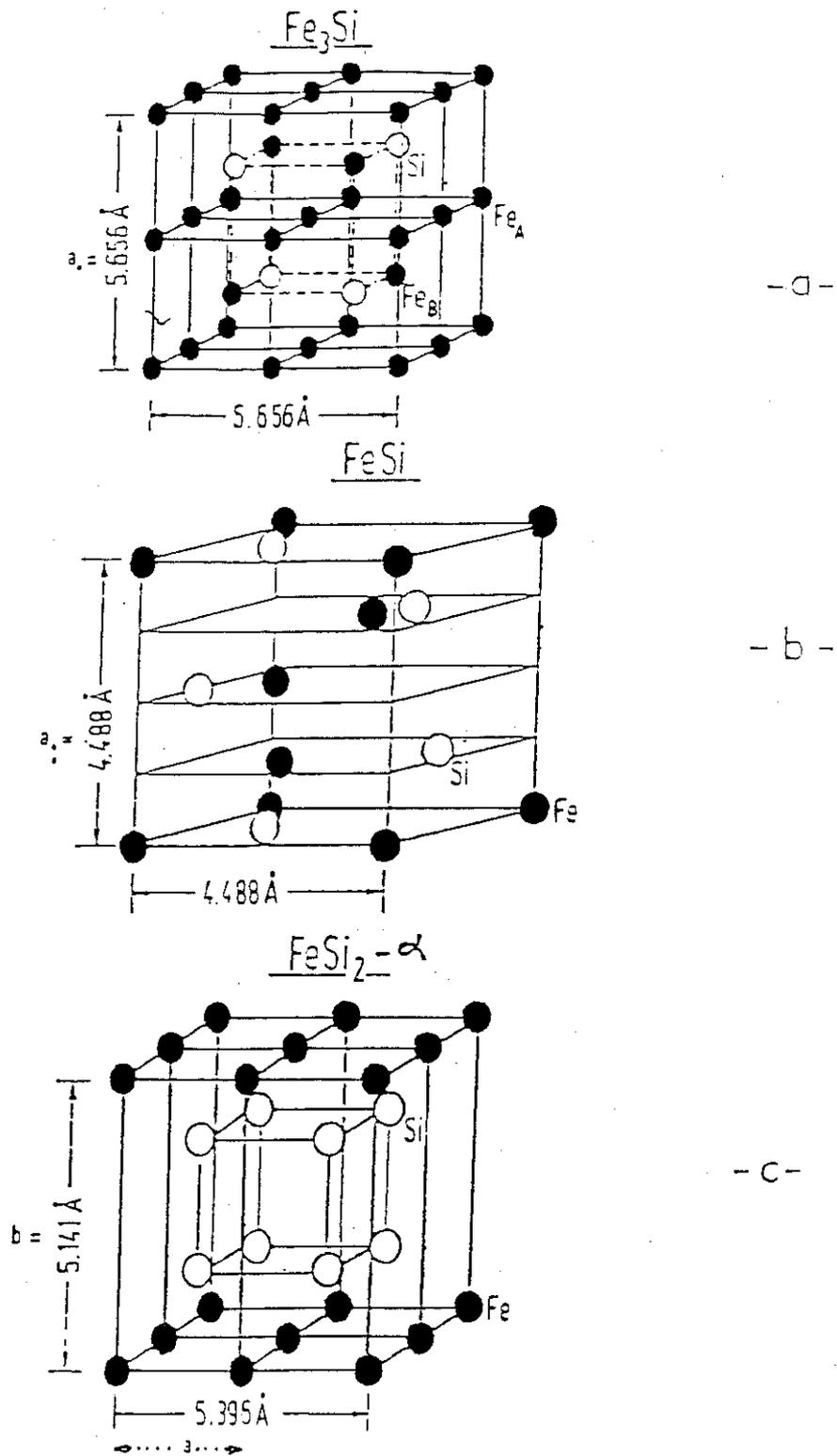


Fig-C.13 Structures cristallines des différents siliciures de Fe. (Ref 10)

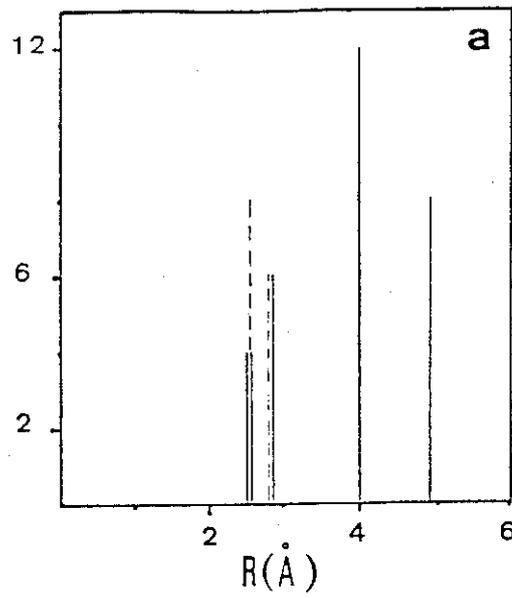


Fig-C.14 (a) Fonction de distribution radiale calculée pour  $\text{Fe}_3\text{Si}$  autour des deux sites non équivalents de Fer

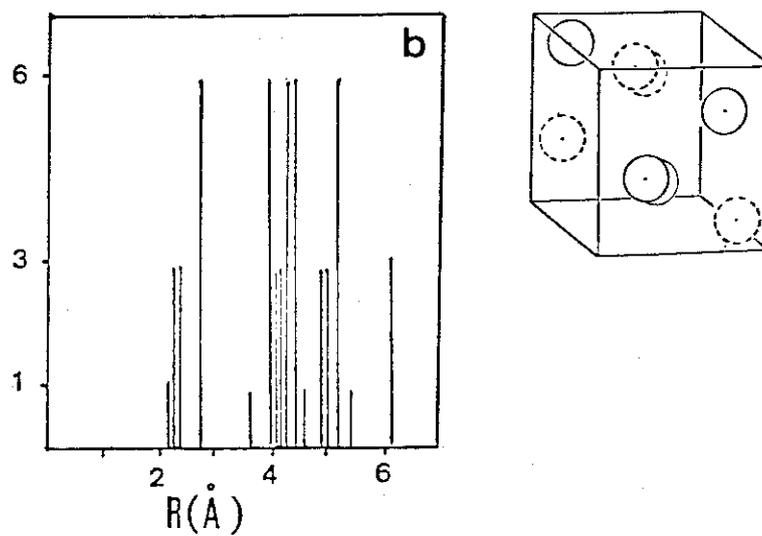


Fig-C.14 (b) Fonction de distribution radiale et maille élémentaire de type B20 ( $\text{CoSi}$ ) pour  $\text{FeSi}$

de distribution radiale (FDR) calculée autour de chacun des sites est représentée sur la figure (C.14a).

#### b) FeSi (Fig. C.13b)

La structure cristalline de cette phase est de type B-20, comme le CoSi ou le MnSi. Pour un atome de Fe donné, le voisinage immédiat est composé uniquement d'atomes de Si, eux-même isolés les uns des autres. Nous avons représenté sur la figure (C.14b) la F.D.R. autour d'un atome de Fe, ainsi que la maille simple qui décrit cette structure, avec un paramètre de maille  $a_0 = 4.48 \text{ \AA}$  [11]. Cette phase est semi-conductrice avec un gap très faible de 0.05 eV [10].

#### c) FeSi<sub>2</sub>- $\alpha$

Cette phase se forme dans le diagramme binaire (Fe - Si) à une température élevée ( $\geq 900^\circ\text{C}$ ) et cristallise dans le système  $D_4^1 h$  avec une structure quadratique de paramètres [11] :  $a = 2.685$ ,  $c = 5.123 \text{ \AA}$ . Elle peut être décrite par un réseau de FeBCC dans lequel tous les atomes du centre sont remplacés par des atomes de Si (Fig. C13c) [10]. En fait, le réseau de fer sous jacent dans cette structure contient des lacunes, ce qui rend cette phase non stoechiométrique. Elle est de caractère métallique.

### III. 3 - La phase FeSi<sub>2</sub>- $\beta$

On retrouve cette phase par décomposition de la phase- $\alpha$  à des températures plus basses ( $< 900^\circ\text{C}$ ). Ceci s'accompagne par une ouverture d'un gap de 0.87 eV [12] qui confère au disiliciure- $\beta$  un caractère semiconducteur. On note aussi une transformation de la structure cristalline qui devient orthorhombique ( $D_{2h}^{18}$ ) avec les paramètres de mailles suivants :  $a = 9.86 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.79 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.83 \text{ \AA}$ . La maille qui décrit cette structure est très complexe (Fig. C.15a) et est souvent rapprochée à celle de CoSi<sub>2</sub> [13]. C'est pourquoi dans le calcul de la F.D.R. nous avons adopté cette dernière structure pour déterminer les distances des proches voisins (Fig. C.15b).

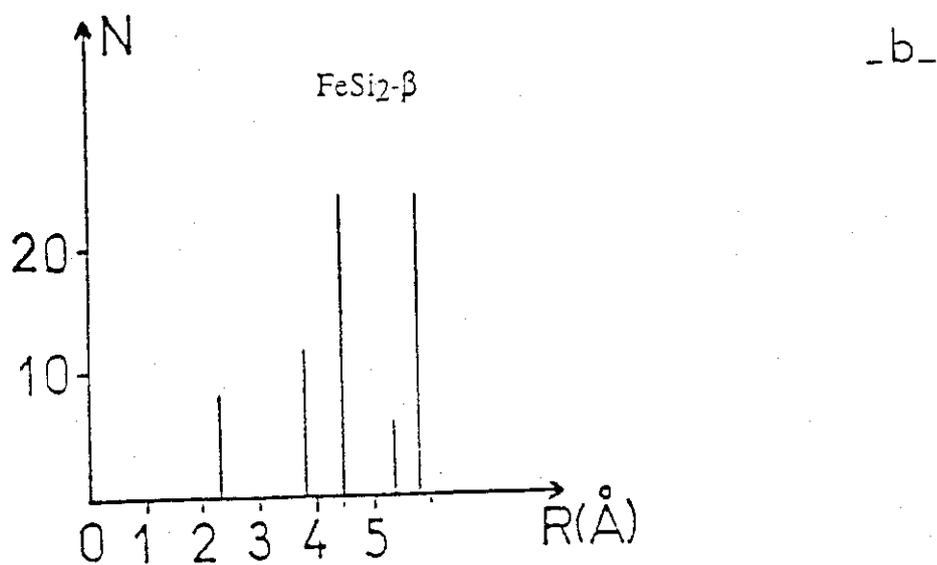
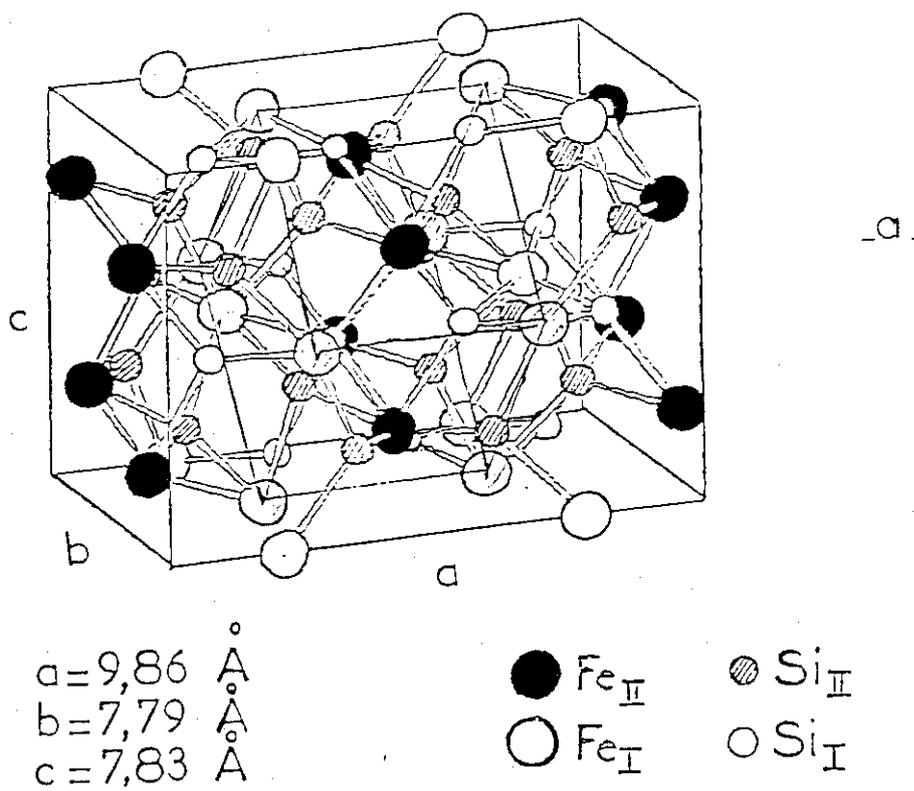


Fig-C.15 -a) maille du FeSi<sub>2</sub>-β.(Ref 9)  
 -b) Fonction de distribution radiale du FeSi<sub>2</sub>-β calculée à partir de celle du CoSi<sub>2</sub>.

Une étude complète sur la structure du  $\text{FeSi}_2$ - $\beta$  a révélé l'existence de deux types d'environnement pour les atomes de Fe [14]. Parallèlement Wandji et al [13] ont confirmé l'existence de ces deux sites par spectroscopie Mössbauer. La figure C.16 montre un spectre Mössbauer enregistré sur l'un de nos films  $\text{FeSi}_2$ , que nous avons préparé par la technique S.P.E., qui consiste à déposer à température ambiante une couche mince ( $\sim 40 \text{ \AA}$ ) de Fer sur un substrat  $\text{Si}(111) 7 \times 7$ . L'ensemble est par la suite porté à une température de  $600^\circ\text{C}$  pendant 10 à 15 minutes. On obtient ainsi un film épitaxial de  $\text{FeSi}_2$  dont le diagramme de D.E.L. montre des traces d'une reconstruction de type " $7 \times 7$ ". Le rapport des intensités Auger  $I(\text{FeM}_{23}\text{VV}) / I(\text{SiL}_{23}\text{VV})$  est alors très faible ( $\sim 0.1$ ). Avant d'être sorti à l'air, le film de  $\text{FeSi}_2$  ainsi obtenu est d'abord encapsulé in-situ par une couche de Si. La source Mössbauer utilisée est constituée de  $\text{Co}^{57}$  diffusé dans une matrice de Rh.

Le spectre Mössbauer (Fig. C.16) est constitué d'au moins deux structures bien résolues (A et B). Ces deux structures ont une largeur environ double de celle d'une raie simple de Fer ( $0.24 \text{ mm-s}^{-1}$ ) ce qui suggère que les deux pics A et B sont en fait constitués d'au moins deux raies non résolues. Le spectre de la figure C.16 est ainsi constitué de 4 raies, que l'on peut apparier en deux doublets quadrupolaires. Ce résultat est tout à fait compatible avec la formation de  $\beta\text{-FeSi}_2$ , dans lequel il existe deux sites de Fer non équivalents de symétrie non cubique. Ces deux sites sont représentés en insert sur la figure C.16. Notons qu'un spectre Mössbauer de  $\alpha\text{-FeSi}_2$  serait composé d'une raie simple (un seul site en symétrie cubique), si on excepte le (léger) défaut de stoechiométrie. Ce résultat atteste de la formation de  $\beta\text{-FeSi}_2$  dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus, comme l'avait d'ailleurs montré une étude structurale détaillée [9].

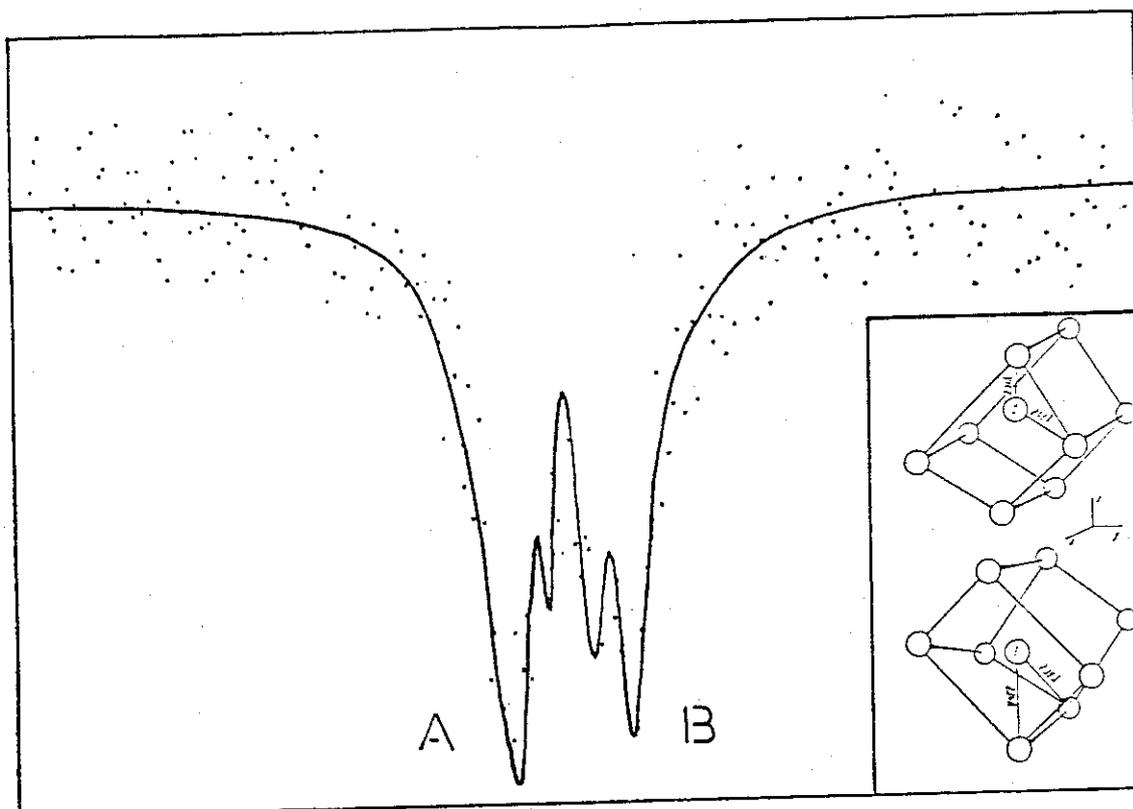


Fig-C.16 Spectre Mössbauer d'un film de  $\text{FeSi}_2\text{-}\beta$  à température ambiante.  
En insert les deux sites non équivalents du Fer (Ref 13)

### III.4 - Etude du système par A.E.S.

Dans cette partie sur l'analyse du système à l'aide de la spectroscopie AUGER (A.E.S.), nous avons fait deux types d'études. Dans un premier temps nous nous sommes intéressés à l'évolution en fonction de la température de recuit de la composition d'une couche épaisse ( $\approx 40 \text{ \AA}$ ) de Fer, déposée initialement à température ambiante sur un substrat Si(111) 7x7. Dans un deuxième temps, nous avons suivi la formation de l'interface lors des premiers stades de dépôts à température ambiante.

#### III.4.1- Cas d'une couche épaisse recuite :

Pour identifier les différentes phases qui peuvent se former au cours de la réaction entre les atomes de Fer du dépôt et le silicium du substrat, nous avons mesuré à différentes températures les intensités Auger relatives aux transitions  $\text{FeM}_{23}\text{VV}$  (47 eV),  $\text{SiL}_{23}\text{VV}$  (91 eV) et  $\text{FeL}_{23}\text{VV}$  (703 eV) (représentées sur la figure C.17). Le libre parcours moyen (l.p.m.) correspondant aux deux premières raies est de l'ordre de  $5 \text{ \AA}$ , ce qui permet une analyse localisée sur quelques plans atomiques près de la surface. Le pic haute énergie du Fer ( $\text{L}_{23}\text{VV}$ ) est représentatif des propriétés en volume de la couche. La figure C.18, représente l'évolution des rapports des amplitudes AUGER pic à pic, que nous désignerons dans la suite par :  $R_S = I(\text{FeM}_{23}\text{VV})/I(\text{SiL}_{23}\text{VV})$  pour la "surface" et  $R_V = I(\text{FeL}_{23}\text{VV})/I(\text{SiL}_{23}\text{VV})$  pour le "volume".  $R_{th}$  est le rapport théorique  $I(\text{FeL}_{23}\text{VV})/I(\text{SiL}_{23}\text{VV})$ , calculé à partir des sections efficaces AUGER<sup>[15]</sup> relatives à ces deux transitions pour des phases définies (siliciures). On note dès le départ ( $T \leq 300^\circ\text{C}$ ) une atténuation brutale des deux rapports  $R_S$  et  $R_V$ . Ceci traduit une diffusion rapide des atomes de silicium à travers la couche, sans qu'il y ait nécessairement formation d'une phase bien définie. Cependant, l'importance relative de  $R_S$  par rapport à  $R_V$  ( $R_S \geq R_V$ ) montre que la surface est encore riche en Fer jusqu'à environ  $350^\circ\text{C}$ . Dans la gamme de températures  $400^\circ\text{C}$ - $450^\circ\text{C}$  la couche s'enrichit progressivement en Si et les deux rapports se maintiennent à une valeur voisine de celle de  $R_{th}$  ( $\approx 0,8$ ) correspondant à la formation

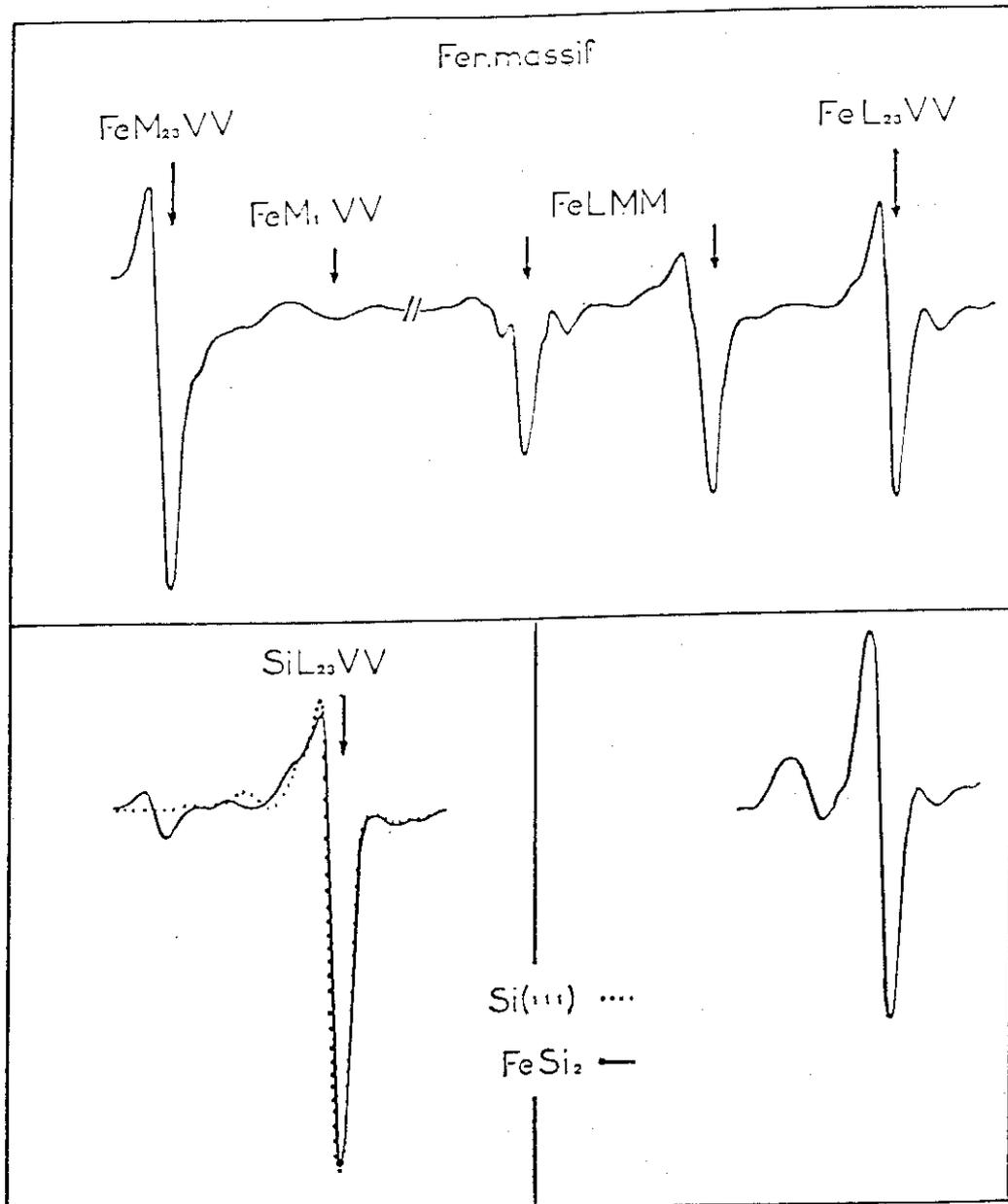


Fig-C.17 -a) Spectres des pics Auger du Fer (basse et haute énergie).  
 -b) Pics Auger SiL<sub>23</sub>VV dans FeSi<sub>2</sub>-β et dans Si(111).  
 -c) Pic Auger FeL<sub>23</sub>VV dans FeSi<sub>2</sub>-β. (On note l'apparition d'une structure supplémentaire par rapport au Fe massif).

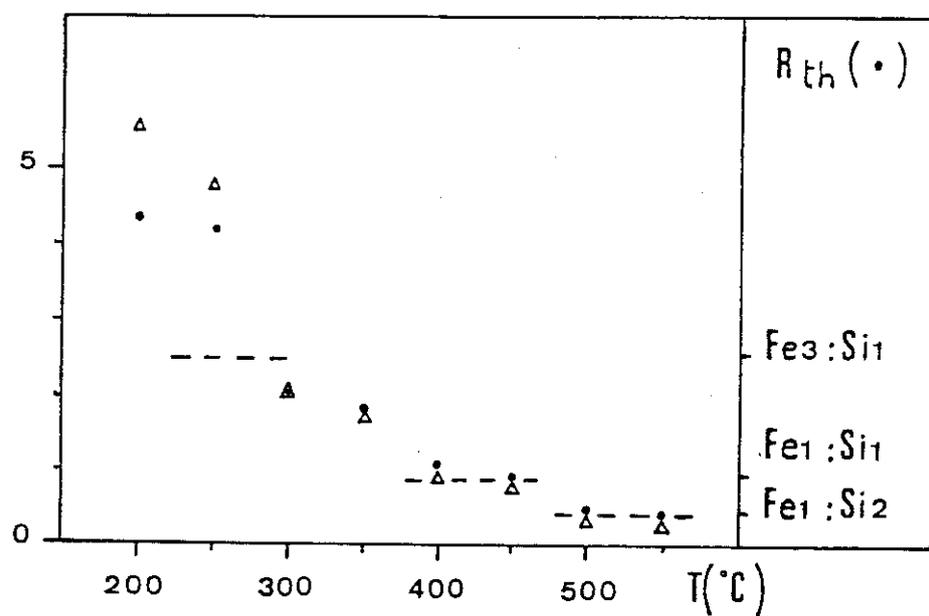


Fig-C.18 Evolution des rapports Auger en fonction de la température:

( $\Delta$ )  $R_s = FeM_{23}VV/SiL_{23}VV$ .

( $\cdot$ )  $R_v = FeL_{23}VV/SiL_{23}VV$ .

$R_{th}$  est le rapport théorique :  $FeL_{23}VV/SiL_{23}VV$ .

de la phase FeSi. Ceci est en accord avec les observations de Zhu et al<sup>[8]</sup> ainsi que Lau et al<sup>[6]</sup>. A partir de 500°C  $R_S$  devient très faible ( $\sim 0.2$ ), alors que  $R_V$  atteint la valeur théorique (0.4) calculée pour le FeSi<sub>2</sub>. Le diagramme D.E.L., très complexe, apparaît vers 550°C mais reste cependant flou, sur un fond continu important. Ces deux observations (rapport Auger de volume  $R_V = R_{th}(FeSi_2)$  et diagramme D.E.L diffus) suggèrent qu'il y a probablement formation d'un film de FeSi<sub>2</sub> dont la surface n'est pas encore bien cristallisée. Il faut monter jusqu'à 600°C-620°C pour pouvoir observer correctement le diagramme. Mais à ces températures le rapport de surface s'atténue considérablement ( $R_S \approx 0.1-0.08$ ) et la raie SiL<sub>23</sub>VV prend une forme qui ressemble à celle du Silicium du substrat (Fig.C.17). Dans la partie à basse énergie cinétique du pic L<sub>23</sub>VV du Fer on voit apparaître une structure attribuée par certains auteurs<sup>[16]</sup> aux plasmons de volume du disiliciure excités par les électrons Auger issus de la transition L<sub>23</sub>VV du métal (cas du système Co/Si). Le diagramme de diffraction qu'on voit apparaître dans ces conditions est de type "7x7". On peut donc penser que des îlots tridimensionnels de FeSi<sub>2</sub> se forment en découvrant des zones nues du substrat. Ceci explique la forme de la raie SiL<sub>23</sub>VV et l'apparition des structures de la reconstruction 7x7. Alanso et al<sup>[4]</sup> ont attribué ce diagramme à une reconstruction de la couche de silicium qui se forme par ségrégation à la surface du film de FeSi<sub>2</sub>, ce qui est également plausible.

#### III.4.2- Interface à température ambiante :

Nous allons maintenant faire une première approche de l'analyse du système Fe/Si en fonction du recouvrement à température ambiante. Nous tenterons d'apporter quelques indications sur le mécanisme de formation de l'interface lors des premiers stades de dépôt. L'étude comporte deux aspects : le premier concerne l'évolution des intensités Auger relatives aux transitions FeM<sub>23</sub>VV et SiL<sub>23</sub>VV. Les résultats expérimentaux seront comparés aux courbes que nous avons simulées dans trois situations différentes. L'autre aspect est lié au changement de la forme de raie du pic SiL<sub>23</sub>VV.

## a) Evolution des intensités Auger :

Cette expérience a été réalisée plusieurs fois pour s'assurer de la reproductibilité des résultats en utilisant deux analyseurs différents : un C.M.A (Cylindrical Mirror Analyser) qui collecte les électrons avec un angle  $\theta \approx 40^\circ$  par rapport à la normale de l'échantillon, et un analyseur à grilles retardatrices R.F.A (Retarding Field Analyser) qui fait une intégration angulaire de 0 à  $60^\circ$ . Pour chaque dépôt nous avons enregistré simultanément les pics Auger  $\text{FeM}_{23}\text{VV}(47 \text{ eV})$  et  $\text{SiL}_{23}\text{VV}(91 \text{ eV})$ . Les énergies des électrons Auger issus de ces deux transitions se situent au voisinage du minimum de la courbe universelle qui donne le libre parcours moyen (l.p.m.)  $\lambda(\text{Å})$  en fonction de l'énergie cinétique des électrons. Ceci rend donc l'expérience très sensible à la surface, puisque dans cette gamme d'énergies le l.p.m. est de l'ordre de 5 Å. Cependant, si on tient compte des conditions expérimentales et notamment de l'angle de collection, le l.p.m. effectif sera différent selon l'analyseur utilisé :  $\lambda_{\text{eff}}(\text{CMA}) \approx 3.8 \text{ Å}$  et  $\lambda_{\text{eff}}(\text{RFA}) \approx 2.5 \text{ Å}$  à 5 Å. ( $\lambda_{\text{eff}} = \lambda \cdot \cos \theta$ ).

Nous avons reporté sur la figure (C.19,A) les intensités relatives  $I(d)/I(o)$  et  $I(d)/I(\infty)$  correspondants respectivement aux signaux  $\text{SiL}_{23}\text{VV}$  (courbe a) et  $\text{FeM}_{23}\text{VV}$  (courbe b), en fonction de l'épaisseur déposée  $d(\text{Å})$ . La courbe (c) représente les variations logarithmiques du signal de Silicium ( $c = \ln \frac{I(d)}{I(o)}$ ). Cette représentation nous permet de mieux apprécier les différents comportements du système à travers les changements de pente. Les mêmes courbes sont représentées sur la figure (C.19,B) dans le cas de l'analyseur R.F.A. Dans les deux situations on observe clairement trois régimes pour le signal du silicium.

- 1er domaine ( $d < 4 \text{ Å}$ ) : on note d'abord une décroissance du signal avec une pente  $\approx 0.2$ .

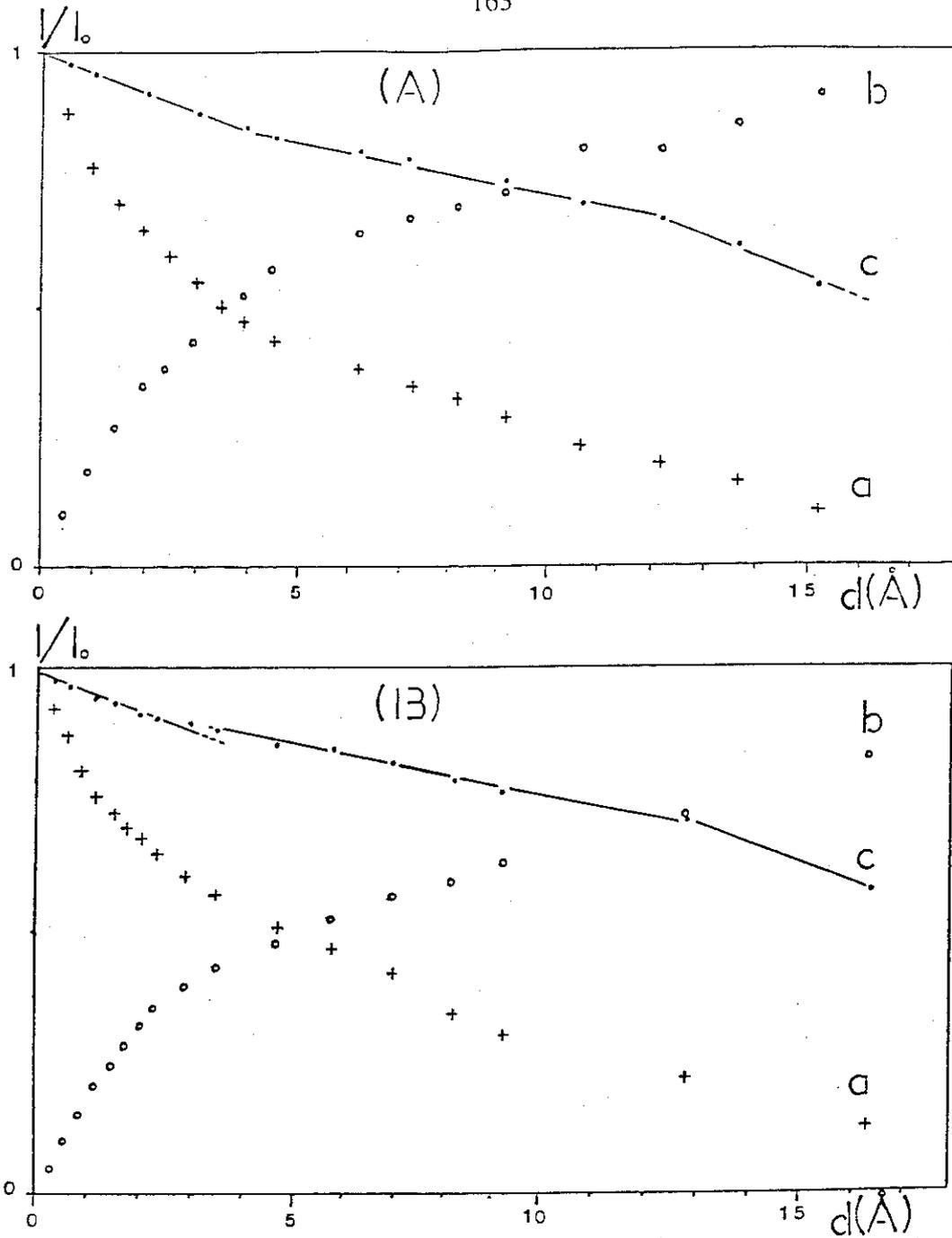


Fig-C.19 Variation des amplitudes relatives des pics Auger en fonction du recouvrement (A) avec CMA et (B) avec RFA.  
 (a)  $I/I_0(\text{SiL}_{23}\text{VV})$  ; (b)  $I/I_\infty(\text{FeM}_{23}\text{VV})$  ; (c)  $\log(I/I_0)$

- 2ème domaine ( $4 \leq d(\text{Å}) < 13$ ) : l'atténuation devient moins rapide, avec une pente  $\approx 0.1$ .

- 3ème domaine ( $d \geq 13 \text{ Å}$ ) : le signal devient très faible et difficile à mesurer avec précision. Il se superpose au pic  $M_{1VV}$  du fer situé à 86 eV (cf.Fig.C.17). La pente dans ce cas est de 0.3 ce qui suggère une atténuation rapide de Si. A partir de cette épaisseur le signal du Fer devient dominant et on tend vers la croissance d'une couche métallique polycristalline de Fer.

L'allure de ces courbes de croissance suggère fortement que l'interface est diffuse pour  $d \leq 13 \text{ Å}$ . Signalons que dès les premiers dépôts ( $d \leq 1 \text{ Å}$ ) les caractéristiques de la reconstruction  $7 \times 7$  relative au substrat disparaissent, et laissent place à un diagramme diffus de type  $1 \times 1$  sur un fond continu très intense.

#### Courbes théoriques simulées :

Nous avons modélisé l'interface dans le cas simple d'une croissance couche par couche dans trois situations : Fe pur,  $\text{Fe}_3\text{Si}$  et FeSi. Avant de confronter les résultats de ces simulations aux données expérimentales, nous allons d'abord examiner quelques points de ce calcul.

L'intensité d'un pic Auger d'un élément dans un matériau homogène s'exprime simplement par :

$$I = T \cdot \sigma \cdot C \cdot \lambda \cdot N$$

où :

T - est la fonction de transmission de l'analyseur supposée indépendante du matériau dans lequel se trouve l'espèce chimique concernée.

$\sigma$  - section efficace Auger pour une transition donnée de l'élément considéré.

$\lambda$  - est le libre parcours moyen (l.p.m.)

C - représente la concentration atomique de l'élément dans le matériau.

N - est le nombre total d'atomes par unité de volume dans le matériau (cf. Tableau C.III)

D'après Seah et Dench<sup>[17]</sup>, le l.p.m. ( $\lambda$ ) s'exprime pour un matériau inorganique par :

$$\lambda(\text{nm}) = 2170.a.E^{-2} + 0.72 . a^{3/2}.\sqrt{E}$$

avec  $a^3 = 1/N$

E(eV) énergie cinétique de l'électron détecté.

Dans notre cas, les énergies cinétiques qui nous intéressent (47 eV pour FeM<sub>23</sub>VV et 91 eV pour SiL<sub>23</sub>VV), ainsi que les valeurs de N, rendent légitime l'approximation du l.p.m. par le seul terme en  $\sqrt{E}$ . Ce qui donne pour l'intensité Auger :

$$I \approx T \sigma \sqrt{E} C \sqrt{N}$$

En fait, dans nos calculs on utilise l'intensité relative d'un signal d'énergie E, pour une espèce chimique A (Si, par exemple) considérée dans un composé AB (B étant dans notre cas le Fer) :

$$\left(\frac{I}{I(o)}\right)_C \approx C \sqrt{\frac{N}{N_0}}$$

$N_0$  est le nombre d'atomes par unité de volume dans le matériau A pur.

$I(o)$  est l'intensité absolue correspondant au matériau massif A.

I étant l'intensité issue de l'élément A quand il se trouve dans le composé AB.

	Concentration (%)		N <sup>[20]</sup> 10 <sup>22</sup> At/Cm <sup>3</sup>	<sup>[20]</sup> d <sub>0</sub> (Å)	Intenté Auger(couche)	
	C <sub>si</sub>	C <sub>Fe</sub>			(I/I <sub>0</sub> ) <sub>si</sub>	(I/I <sub>∞</sub> ) <sub>Fe</sub>
Si	100	0	5	---	1	0
Fe	0	100	8.5	1	0	1
Fe <sub>3</sub> Si	25	75	8.84	1.33	0.33	0.76
FeSi	50	50	8.86	1.92	0.66	0.51
FeSi <sub>2</sub>	66.6	33.3	7.75	3.36	0.84	0.32

Tab-C.III Quelques paramètres de calcul utilisés dans la simulation des courbes de croissance Auger.

Dans l'hypothèse de la croissance d'un siliciure de Fer homogène et continu sur la face (111) du Si, lors du dépôt du métal à température ambiante, l'amplitude relative (pic à pic) de la raie  $\text{SiL}_{23}\text{VV}$  s'écrit pour une épaisseur nominale  $d$  de Fer déposée.

$$\left(\frac{I}{I(0)}\right)_d = \exp\left(-\frac{d_0 d}{\lambda(\theta)}\right) + \alpha \left(\frac{I}{I(0)}\right)_c \left[1 - \exp\left(-\frac{d_0 d}{\lambda(\theta)}\right)\right]$$

Le premier terme de la somme correspond au signal relatif issu du substrat. C'est le seul terme en cas d'une croissance couche par couche du Fer pur.

Le deuxième terme représente le signal relatif aux atomes de Si qui se trouvent dans la couche réagie pour un dépôt d'épaisseur  $d(\text{Å})$ .  $d_0$  étant l'épaisseur réelle de cette couche réagie pour  $d = 1 \text{ Å}$  (cf. tableau C.III).

$\alpha$  est un facteur d'atténuation lié au changement de forme de la raie  $\text{SiL}_{23}\text{VV}$ . Ce point sera abordé dans le paragraphe suivant. Le facteur  $\alpha$  vaut 0.75 dans le cas où il y a une réaction interfaciale.

$\lambda(\theta) = \lambda \cos\theta$ , est le l.p.m. effectif, avec  $\lambda = 5 \text{ Å}$  et  $\theta$  l'angle de collection de l'analyseur par rapport à la normale de l'échantillon. Dans le cas du C.M.A ( $\theta \approx 40 \text{ Å}$ )  $\lambda(\theta)$  vaut  $3.8 \text{ Å}$ . Pour le R.F.A.  $\lambda(\theta)$  varie de  $2.5 \text{ Å}$  à  $5 \text{ Å}$ . Nous avons donc effectué une intégration numérique pour tenir compte de cette dispersion angulaire.

#### Discussion des résultats :

La comparaison des deux familles de courbes théoriques aux données expérimentales montre clairement et dans les deux conditions d'analyse (CMA : Fig.C.20,A - ou R.F.A. : Fig.C.20,B) qu'une croissance couche par couche du Fer n'est pas une hypothèse réaliste. Aux très faibles épaisseurs ( $d \leq 1 \text{ Å}$ ) il est cependant difficile de distinguer la croissance des différentes phases. D'après les courbes calculées, pour  $d > 1 \text{ Å}$  la courbe expérimentale s'écarte rapidement de celle du Fer et présente un

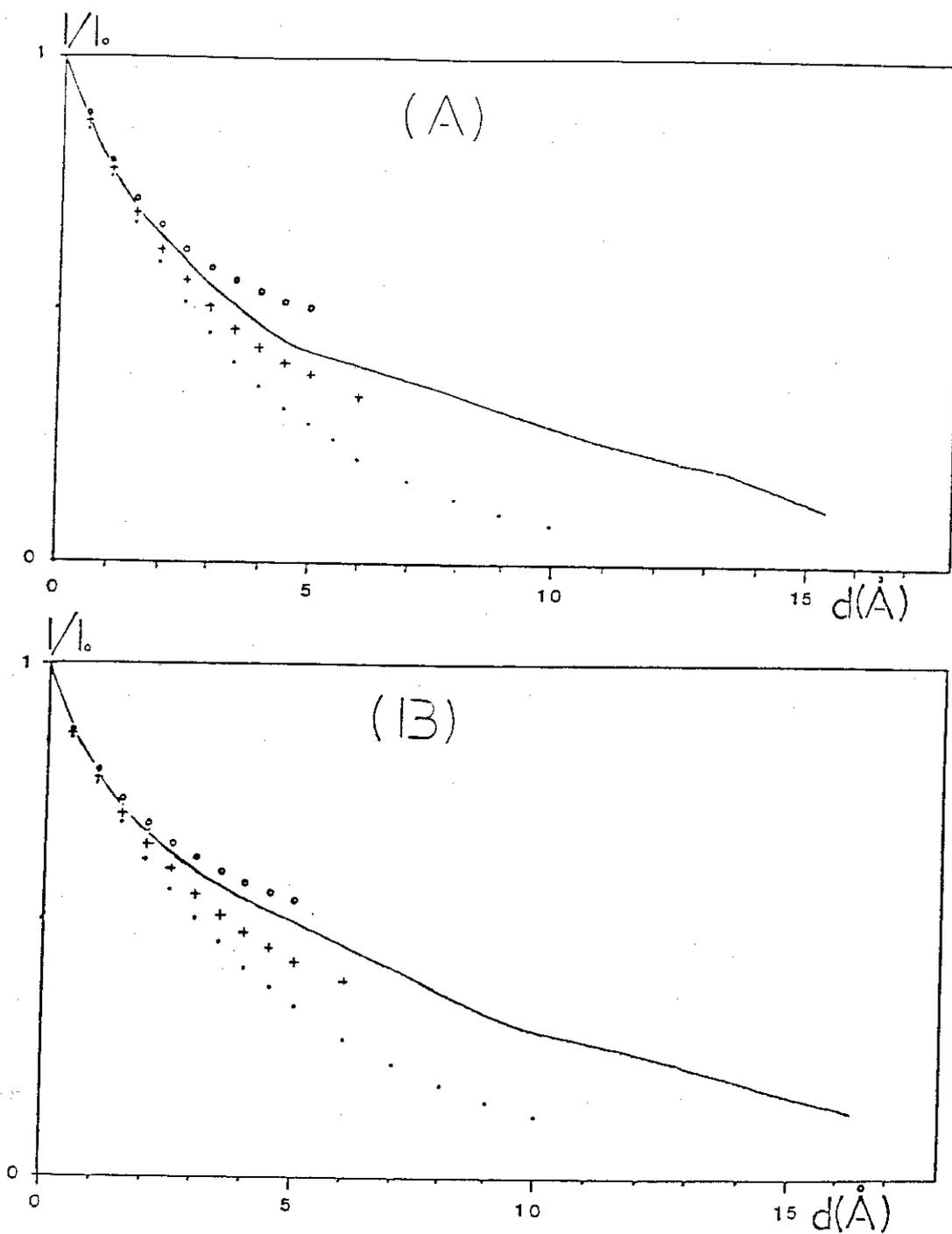


Fig-C.20 Courbes théoriques des amplitudes Auger relatives calculés pour une croissance couche par couche de Fe( ... ) ; Fe<sub>3</sub>Si ( + + + ) et FeSi ( o o o ) .  
En continu la courbe expérimentale: (A) avec CMA et (B) avec RFA.

comportement intermédiaire entre le  $\text{Fe}_3\text{Si}$  et  $\text{FeSi}$ , jusqu'à  $d \approx 3.5 \text{ \AA}$ . Au-delà de cette épaisseur on note un infléchissement marqué de la courbe expérimentale vers la courbe calculée pour  $\text{Fe}_3\text{Si}$ , ce qui traduit un enrichissement progressif de la surface en Fer. Pour des recouvrements plus importants ( $d \geq 13 \text{ \AA}$ ) le signal expérimental  $\text{SiLVV}$  disparaît rapidement et on a croissance d'une couche métallique pure.

b) Etude de la forme de raie  $\text{SiL}_{23}\text{VV}$  :

L'hypothèse de base de cette étude est que la forme de cette raie est sensible aux modifications de la distribution des électrons de valence causées par un changement de l'environnement chimique local autour du silicium. Ceci est lié au fait que pour Si le terme de relaxation  $U_{\text{eff}}$  est nul, ce qui signifie que les effets de corrélation sont très faibles, et fait apparaître dans le spectre Auger  $\text{SiL}_{23}\text{VV}$  des effets dus à la structure de bande<sup>[18]</sup>. Cette raie peut être décrite en première approximation comme l'autoconvolution de la densité d'états en bande de valence (B.V.). Le spectre de cette raie (Fig.C-21,a) est dominé par des transitions vers un état final avec deux trous p dans la B.V., qui donnent un pic principal à haute énergie cinétique ( $\approx 92 \text{ eV}$ ). Quand le silicium se trouve dans un composé, de type siliciure par exemple, la distribution des orbitales p du Si est alors modifiées par hybridation avec les orbitales "d" du métal et des changements significatifs peuvent alors affecter la forme de raie. Ceci peut se manifester par<sup>[19]</sup> :

- un déplacement du pic principal vers les hautes énergies,
- une atténuation de la contribution relative à la transition s-p, située vers 84 eV (due à la rupture de l'hybridation  $\text{sp}_3$  du Si) ,
- un élargissement de la structure principale.

Nos spectres ont été enregistrés dans le mode dérivée première, en englobant les deux pics "de surface"  $\text{FeM}_{23}\text{VV}$  et  $\text{SiL}_{23}\text{VV}$ , pour des recouvrements variables. Dans le but d'avoir une bonne résolution et de mettre en évidence les changements qui peuvent

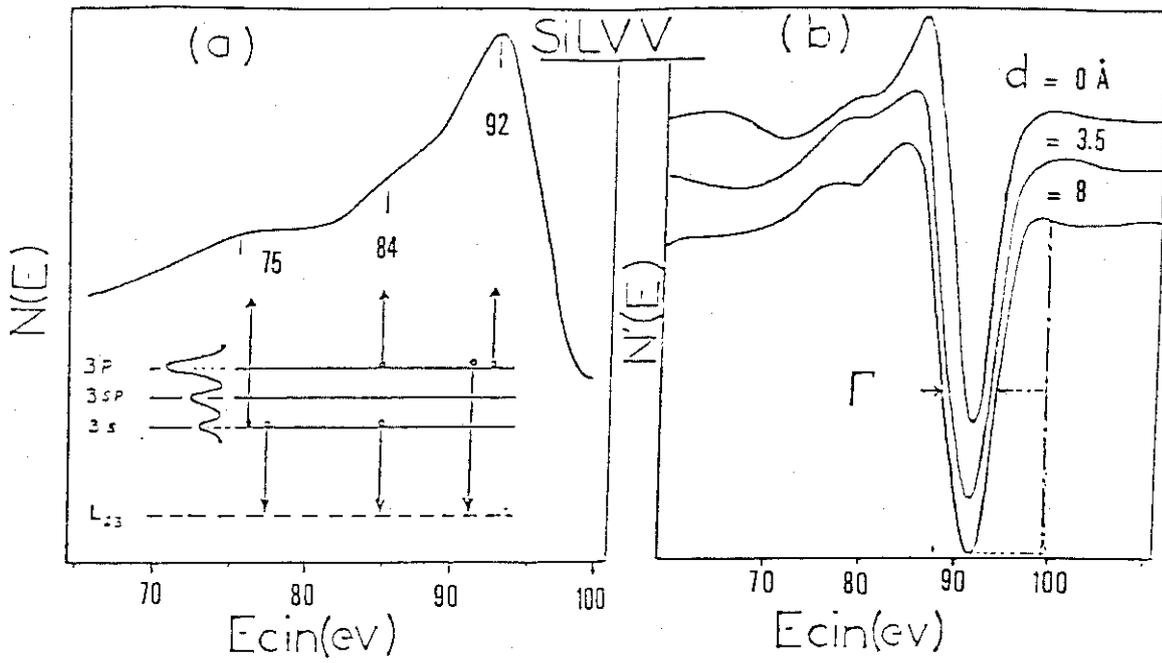


Fig-C.21 Forme de la raie Auger  $SiL_{23}VV$ :  
 -a) Spectre en  $N(E)$  pour Si.  
 -b) Evolution en fonction du recouvrement (en mode dérivé)  
 -c) Elargissement relative de la raie à l'interface

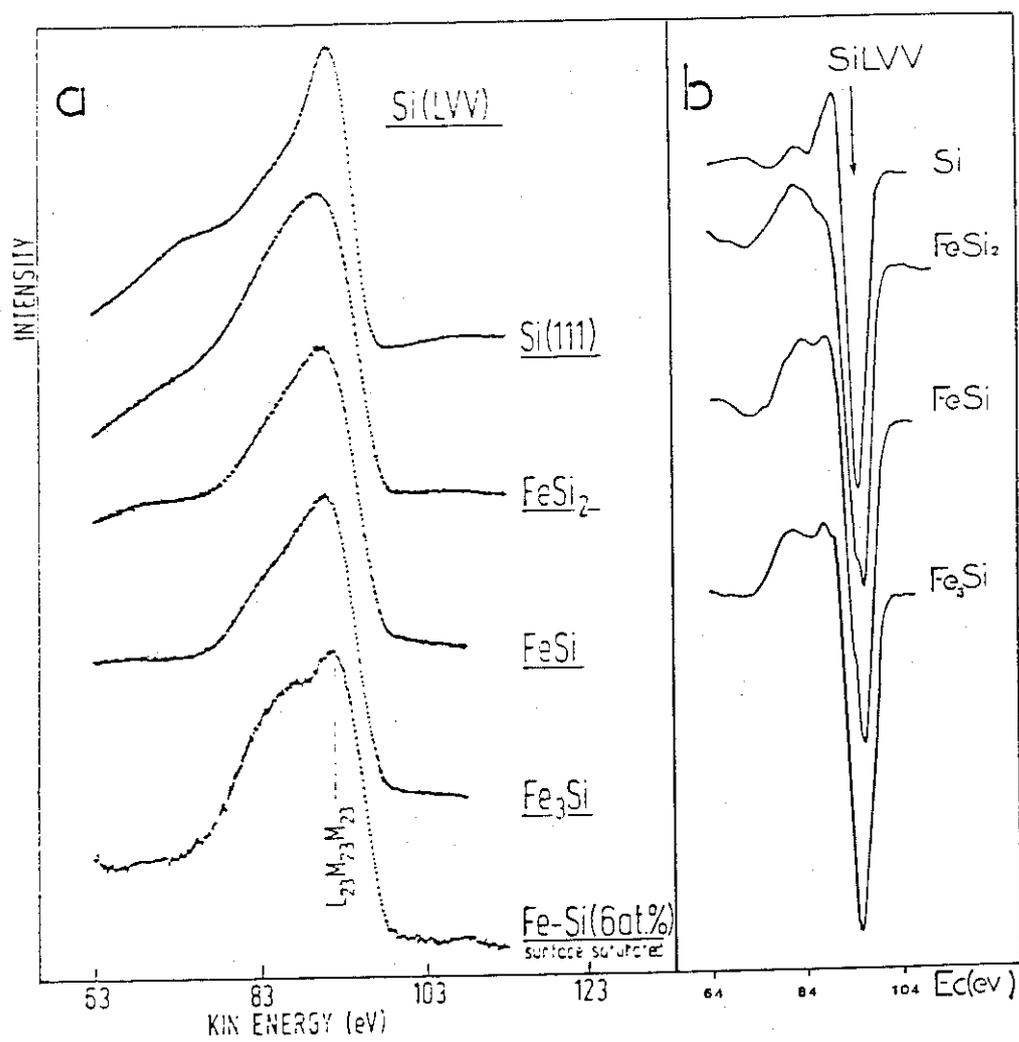


Fig-C.22 Spectres Auger SiL<sub>23</sub>VV dans Si(111) et les différents siliciures de Fer:

(a) En N(E) d'après Ref 10.

(b) Après dérivation numérique des spectres (a).

intervenir dans les spectres, nous avons utilisé une modulation de 2 Volts pic-à-pic et un pas d'acquisition relativement faible (0.5 eV). Après soustraction de la partie basse énergie correspondant au Fer (dont la raie ne subit pas de modifications notables, sinon une augmentation progressive en intensité) nous nous sommes intéressés à la largeur à mi-hauteur  $\Gamma$ (eV) de la raie SiL<sub>23</sub>VV. Les autres effets (déplacement du pic, apparition de structures supplémentaires) ne sont pas décelables dans nos conditions d'analyse. On remarque un élargissement ( $\Gamma$ ) de la raie lors du dépôt, ainsi qu'une déformation bien marquée de la partie supérieure du pic (Fig.C-21,b). Nous avons représenté sur la figure (C-21,c) les valeurs de  $\Gamma$  (normalisées à celle du silicium massif) en fonction du recouvrement. Cette largeur augmente rapidement pour des dépôts de l'ordre de 1 Å, pour atteindre la valeur  $\beta = 1.3$  à partir de 3 Å. Pour des recouvrements plus importants ( $d \approx 8$  Å) il devient alors difficile de faire correctement la mesure. Nous avons comparé cette valeur de  $\beta$  à celles que nous avons mesurées sur les spectres des siliciures massifs de Egert et al<sup>[10]</sup>, après les avoir dérivés numériquement (Fig.C.22). On trouve alors  $\beta(\text{Fe}_3\text{Si}) = 1.25$  et  $\beta(\text{FeSi}; \text{FeSi}_2) = 1.4$ . L'augmentation rapide de la largeur de la raie SiL<sub>23</sub>VV suggère qu'une interdiffusion a lieu dès les premiers stades de dépôts. La valeur de  $\beta$  pour  $d \geq 3$  Å ne permet pas d'identifier la phase formée à l'interface, puisque  $\beta$  vaut approximativement 1,3 pour tous les siliciures de Fer. Elle permet néanmoins de justifier l'utilisation du facteur d'atténuation  $\alpha = \beta^{-1} (\approx 0,7)$  utilisé dans la simulation des courbes de croissance Auger. En fait, la quantité que l'on peut calculer aisément en fonction du recouvrement est l'intensité (aire) de la raie SiL<sub>23</sub>VV. Or, nous mesurons expérimentalement l'amplitude (0 à pic ou pic-à-pic) de la dérivée de cette raie. Il est clair que ces deux quantités n'ont qu'un rapport assez lointain. Si la forme de la raie SiL<sub>23</sub>VV change, lors du dépôt ou en allant du Si pur aux siliciures (en particulier, si la largeur de cette raie augmente dans la phase réagie) le signal expérimental, proportionnel à la dérivée, décroît plus vite que l'intensité totale. D'où l'introduction du facteur d'atténuation  $\alpha$  dans les simulations précédentes. Le choix de la valeur de  $\alpha$  est assez empirique, car il dépend de nombreux facteurs mal connus. Nous avons choisi arbitrairement une valeur

moyenne déduite de nos mesures  $\alpha \approx \beta^{-1}$  ( $\approx 0,7$ ), pour calculer nos différentes courbes de croissance relatives aux siliciures. Remarquons à ce sujet que l'allure des courbes de croissance est assez sensible à la valeur de  $\alpha$  considérée. Comme elle dépend aussi de la valeur de l.p.m. ( $\lambda$ ), dont on ne connaît qu'un ordre de grandeur, on comprend qu'une certaine prudence s'impose lorsqu'on utilise ces simulations pour déterminer la composition de la phase interfaciale réagie.

Pour résumer cette étude par spectroscopie Auger de l'interface Fe/Si(111) à température ambiante, nous pouvons dire que :

- l'interface est diffuse jusqu'à des épaisseurs  $d < 13 \text{ \AA}$  ;
- le composé interfacial qui se forme dans les premiers stades de dépôt (3-4  $\text{\AA}$ ) est probablement plus riche en Si que la phase  $\text{Fe}_3\text{Si}$ , et plus pauvre en Si que le disiliciure ( $\text{FeSi}_2$ ). La surface du film s'enrichit ensuite progressivement en Fer jusqu'à  $d \approx 13 \text{ \AA}$ , où on observe la croissance d'un film de métal pur sur la couche réagie.

Signalons enfin que ce résultat sur la nature de l'interface Fe/Si est par ailleurs en accord avec les prédictions théoriques basées sur le calcul du rapport  $R = -\Delta H/\gamma$ , que nous avons évoqué dans le paragraphe I de ce chapitre (cf. tableau C.1). En effet, dans le cas du système Fe/Si, l'enthalpie de formation du disiliciure,  $\Delta H$  vaut -5,6 Kcal/atome de métal<sup>[20]</sup>, et la capacité calorifique  $\gamma$  du Fer est égale à 4,98 mJ/mole  $^\circ\text{K}^2$ <sup>[21]</sup>. Ceci donne pour R la valeur 1.12, et confère donc théoriquement un caractère diffus à l'interface Fe/Si.

### III. 5 - Analyse du système par la spectroscopie de perte d'énergie: (E.L.S.)

Dans ce paragraphe nous présentons les résultats que nous avons obtenus par E.L.S. sur le système Fe/Si(111). Notre but est de préciser le mécanisme de formation de l'interface à température ambiante sur lequel la spectroscopie Auger nous a déjà donné un

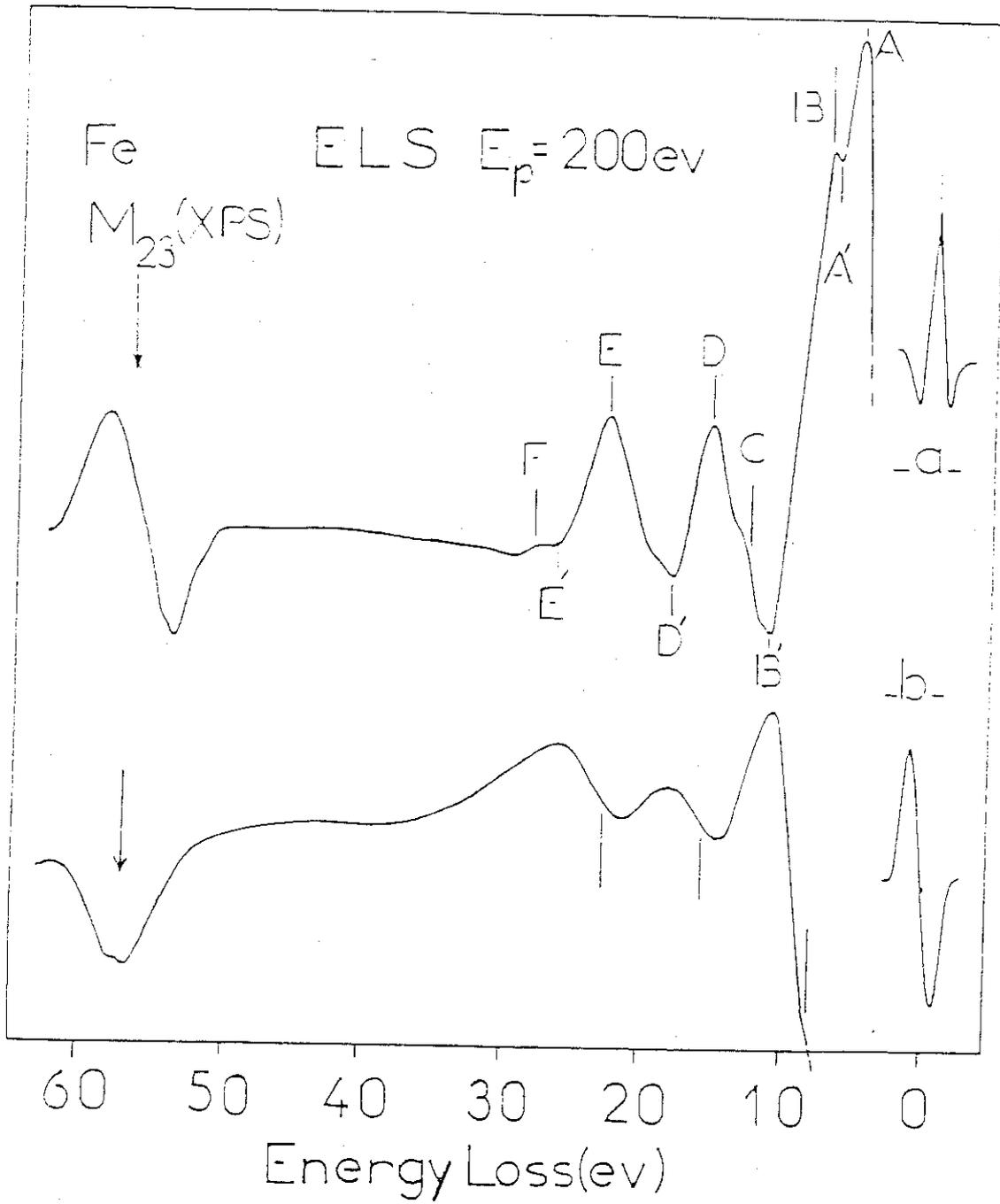


Fig-C.23 Spectres E.L.S obtenus sur un film mince de Fer ( $E_p=200\text{ev}$ ) :

-a) dans le mode dérivé seconde.

-b) dans le mode dérivé 1ère.

aperçu. Dans un premier temps nous discuterons les spectres obtenus pour le Fer massif. Puis nous présenterons les spectres enregistrés lors du recuit d'une couche mince (40 Å) de Fer déposée sur Si(111). Le but étant d'obtenir ainsi des spectres de référence pour différentes compositions du mélange Fe-Si. Nous examinerons par la suite l'évolution des spectres en fonction du recouvrement. L'acquisition des spectres a été faite dans les deux modes (dérivée première et seconde) avec une énergie primaire de 200 eV. Les conditions expérimentales sont semblables à celles décrites lors de l'étude de l'interface Co/Si(111).

### III. 5.1 - Cas d'un film de Fer massif:

La discussion que nous présentons ici sur les spectres de Fer massif s'appuie sur des résultats donnés dans la littérature [22,23]. L'intérêt de ce rappel bibliographique est de montrer que des données expérimentales apparemment semblables peuvent être l'objet d'interprétations assez différentes. La figure C.23 montre les spectres enregistrés dans les deux modes d'acquisition (dérivée première et seconde) à 200 eV d'énergie primaire, sur une couche d'environ 40 Å de Fer. Ces deux spectres sont compatibles entre eux et similaires à ceux donnés dans la littérature [22,23], du moins en ce qui concerne les structures dominantes. Cependant, à basse énergie certaines structures ne sont pas visibles dans nos spectres, car elles se confondent avec les flancs des pics dominants. Ainsi, dans le spectre (b) enregistré en dérivée première deux structures situées respectivement à 2 eV et 5.3 eV n'ont pas été détectées. Elles ont été attribuées par Egert et Panzner [23] à des transitions interbandes individuelles d'électrons 3d de la bande de valence (BV), à partir d'un état occupé situé à -0.5 eV au-dessous du niveau de Fermi  $E_F$  vers des états inoccupés situés à + 1.5 eV et + 4.8 eV au-dessus de  $E_F$ . Notons que la première transition (2 eV) n'a jamais été observée en transmission [24,26]. La structure suivante apparaît vers 7.8 eV en réflexion quelque soit l'énergie primaire [23,26] et à 8 eV en transmission [24,26]. Elle se manifeste dans notre spectre E.L.S par un changement de pente avec un point d'inflexion situé à 8 eV. Dans la gamme (11 eV - 16 eV) B. Egert et al trouvent selon l'énergie primaire utilisée, 1- 2 ou 3 structures : 14.3 eV (à  $E_p = 200$  eV),

11 eV et 15 eV (à  $E_p = 400$  eV), 11 eV- 14 eV et 16 eV (à  $E_p = 500$  eV). Sur le Fer polycristallin Robins et Swan [26] détectent en réflexion avec une énergie primaire  $E_p = 1.2$  Kev une seule structure à 15.8 eV, en accord avec nos résultats. Toutes ces structures, sauf celle qui se trouve à 16 eV, ont été attribuées par Egert et Panzner à des transitions interbandes individuelles d'électrons 3d de la B.V à partir d'états occupés situés à - 0.5 eV au-dessous du niveau de Fermi  $E_F$  vers des états inoccupés situés au-dessus de  $E_F$ . A plus haute énergie (22.5 - 23 eV) on trouve les pertes caractéristiques relatives aux excitations collectives  $\hbar\omega_p$  (plasmon de volume) et correspondant au maximum de la fonction de perte  $\text{Im}(-\frac{1}{\epsilon})$  [27] (Fig. C.24). Avec cette hypothèse, Egert et al admettent que le plasmon de surface doit se trouver à  $\hbar\omega_p / \sqrt{2}$  et ils attribuent ainsi la structure située à 16 eV à des excitations collectives de surface. Ceci suppose donc que dans cette gamme d'énergies ( $\geq 16$  eV) le matériau se comporte à peu près comme un gaz d'électrons libres. Cependant, si cette structure (16 eV) correspond à un mode de surface, elle doit être plus importante à basse énergie primaire ( $E_p = 200$  eV), or elle n'apparaît qu'à haute énergie (500 eV) d'après leurs expériences, ainsi qu'à  $E_p = 1.2$  Kev [25]. Signalons enfin l'existence à plus haute énergie ( $\approx 57$  eV), d'une structure de perte due aux transitions électroniques interbandes à partir des niveaux de coeur 3p du Fer vers des états inoccupés près du niveau de Fermi (seuil de pertes  $M_{23}$ ). Le spectre enregistré dans le mode dérivée seconde (Fig. C.23a) est dominé par trois pics (A, D et E) ainsi que trois structures moins importantes (B, C et F). L'allure générale du spectre est dans l'ensemble identique à celle obtenue par Colvita et al [22], sauf à très basse énergie où une structure située vers 2.5 eV (Fig. C.24) n'a pas été détectée au cours de nos expériences. Ces auteurs ont montré que les transitions interbandes qui correspondent aux maxima du spectre de conductivité optique de Fer massif coïncident avec les creux situés entre les structures E.L.S enregistrées dans le mode dérivée seconde. Ceci est illustré dans la figure C.24 ( d'après la référence 22 ) sur laquelle on a rajouté les courbes relatives aux fonctions de pertes de volume  $\text{Im}(-1/\epsilon)$  et de surface  $\text{Im}(-1/\epsilon+1)$ ,

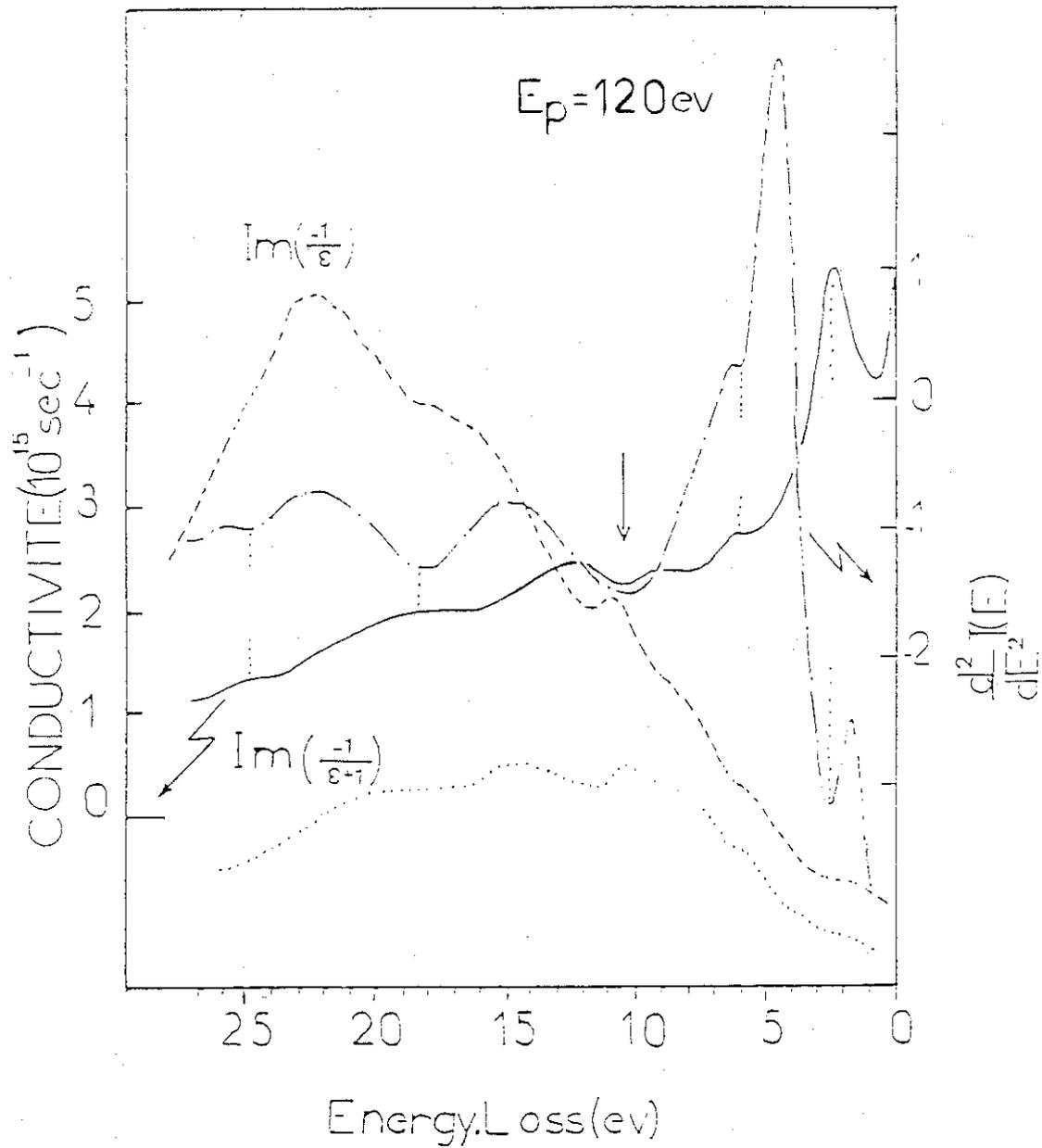


Fig-C.24 Comparison des structures E.L.S(- - -) et optiques(—) d'un film mince de Fer .A comparer aussi avec les fonctions de pertes calculés ;de volume (- . . .) et de surface(. . . .). D'après Ref.22

calculées à partir des données optiques [27]. Les structures observées dans notre spectre A' (6.5 eV), B' (11 eV), D' (18.5 eV) et E' (26 eV) sont en assez bon accord avec celles observées par Colvita et al (5.9 eV, 10 eV, 18.4 eV et 25 eV). L'épaule C ( $\approx 12.5$  eV) disparaît dès que la surface est légèrement oxydée. Ceci suggère qu'il est probablement lié à des effets de surface. La nature de la structure A' ( $\approx 6.5$  eV) n'est pas très claire, dans la mesure où celle-ci devient de plus en plus importante avec le recouvrement en oxygène [22]. Signalons enfin que la structure B' ( $\approx 11$  eV) détectée vers 10 eV par Colvita et al, a été décrite par ces auteurs comme la superposition d'une transition multipolaire (à 10.4 eV) donc absente dans les mesures optiques, avec deux transitions dipolaires qui se suivent à 9.1 eV et 12 eV. Ceci explique le désaccord entre les mesures E.L.S et les résultats déduits de l'optique (Fonction de pertes, conductivité) autour de 10 eV. Dans cette description, les oscillations collectives ou (plasmons) mettant en jeu l'ensemble des électrons de valence sont représentées par la structure située à  $\approx 22$  eV.

### III. 5.2 - Effet du recuit sur une couche mince:

Dans le mode dérivée première (Fig. C25a) toutes les caractéristiques du Fer massif disparaissent dès qu'on chauffe la couche à 280°C. A cette température on voit apparaître une seule structure relativement large, dont le maximum est centré autour de 25 eV. Celui-ci se déplace vers les basses énergie quand la température augmente : 24 eV (à 380°C) et 22.7 eV (à 600°C). La structure principale devient alors plus étroite et comporte vers 16.5 eV un léger épaulement. Autour de 10 eV, la phase basse température (280°C) se caractérise par un creux, alors que pour les couches plus riches en Si (380°C et 600°C) on observe une petite structure A' situées dans le cas du FeSi<sub>2</sub> (600°C) vers 10 eV. Celle-ci a été observée par Egert et Panzner [10] à 9.5 eV et a été interprétée comme une

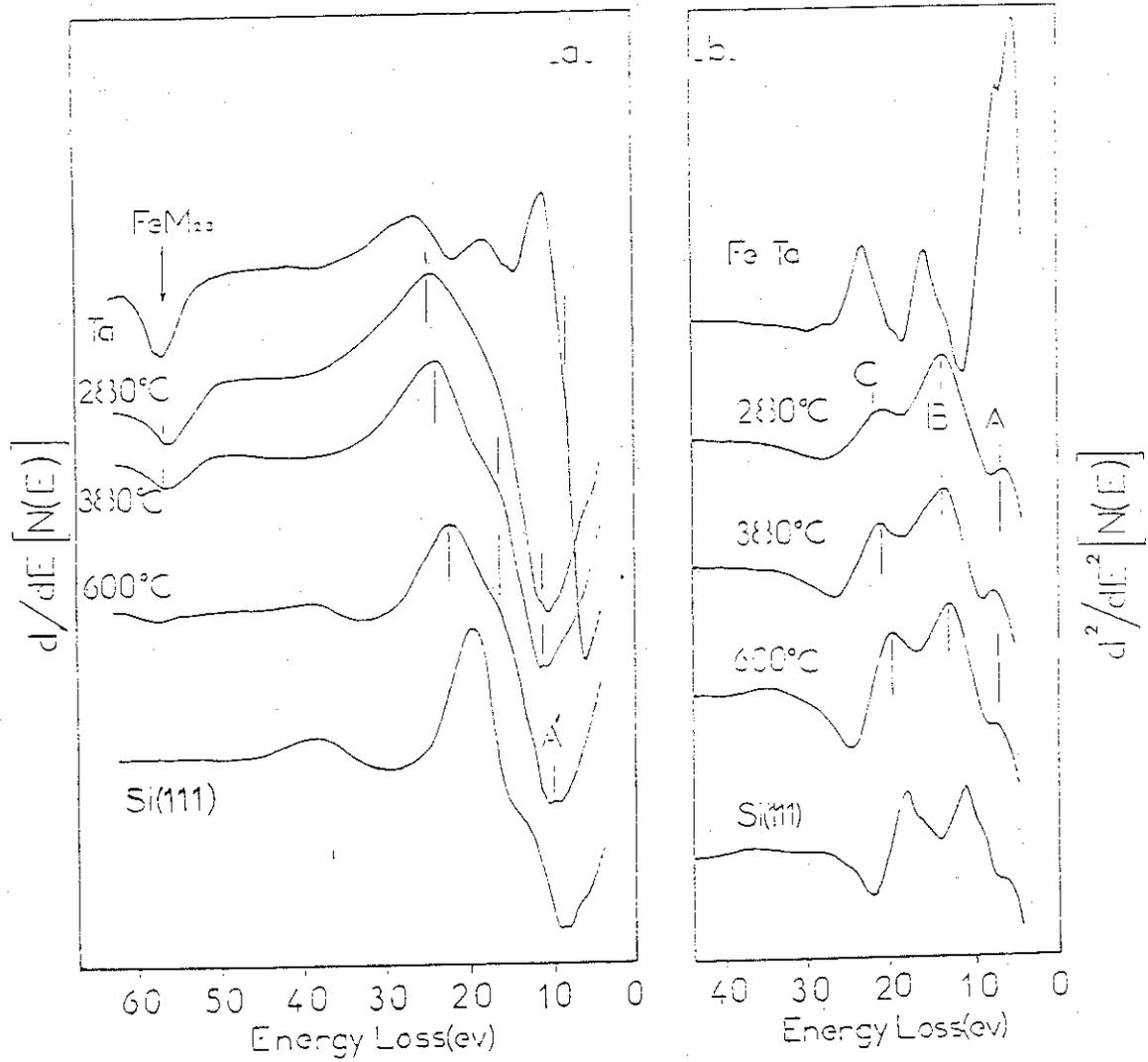


Fig-C.25 Spectres E.L.S ( $E_p=200\text{eV}$ ) pour une couche mince recuite:

- a) dans le mode dérivé 1ère.
- b) dans le mode dérivé seconde.

transition interbande à partir des niveaux 3p du Si vers des états vides au-dessus du niveau de Fermi.

Les spectres enregistrés dans le mode dérivée seconde (Fig. C.25b) se caractérisent par trois structures (A, B et C) quel que soit la température, comme dans le cas du système Co/Si. Nous n'avons pas cherché ici à définir précisément l'origine des deux premiers pics (A et B) qui sont probablement liés à des transitions interbandes (pic A) et éventuellement (pour FeSi<sub>2</sub> au moins) au plasmon de surface (pic B) par analogie avec CoSi<sub>2</sub>. Notons que leurs positions ne varient pas beaucoup en fonction de la température de recuit. Les oscillations collectives (plasmons de volume) sont responsables de la structure C dont l'intensité relative augmente avec la température. On remarque aussi un déplacement de ce pic au fur et à mesure que la couche s'enrichit en Si - 22 eV (à 280°C), 21 eV (à 380°C) et 19.6 eV (à 600°C) -. Zhu et al [8] l'observent successivement autour de : 22.6 eV (à 200°C), 21.8 eV (à 370°C) et 20.8 eV (à 590°C) -. De même, B. Egart et al [28] trouvent pour les différents siliciures massifs, en mode directe, 21.9 (Fe<sub>3</sub>Si), 21.1 eV (FeSi) et 20.8 (FeSi<sub>2</sub>). En ce qui concerne ces excitations collectives nos résultats sont donc en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature, et suggèrent en particulier, la formation à basse température (< 280°C) d'un composé relativement riche en Fer, et à plus haute température (≥ 380°C et 600°C) de deux phases plus riches en silicium : FeSi (≈ 400°C) et FeSi<sub>2</sub> (≈ 600°C) que nous avons déjà signalées au cours de nos analyses à l'aide de la spectroscopie Auger (cf Chap.C - §.III. 4).

### III. 5.3 - Etude en fonction du recouvrement :

Nous avons représenté sur la figure C.26, l'évolution des spectres E.L.S enregistrés à température ambiante en fonction du recouvrement. Les structures du Fer massif n'apparaissent que pour des dépôts supérieurs à 12 Å, quelque soit le mode d'acquisition (dérivée première (Fig. C.26a) ou dérivée seconde (Fig. C.26b)). A des épaisseurs moins importantes la forme des spectres est similaire à celle observée dans le

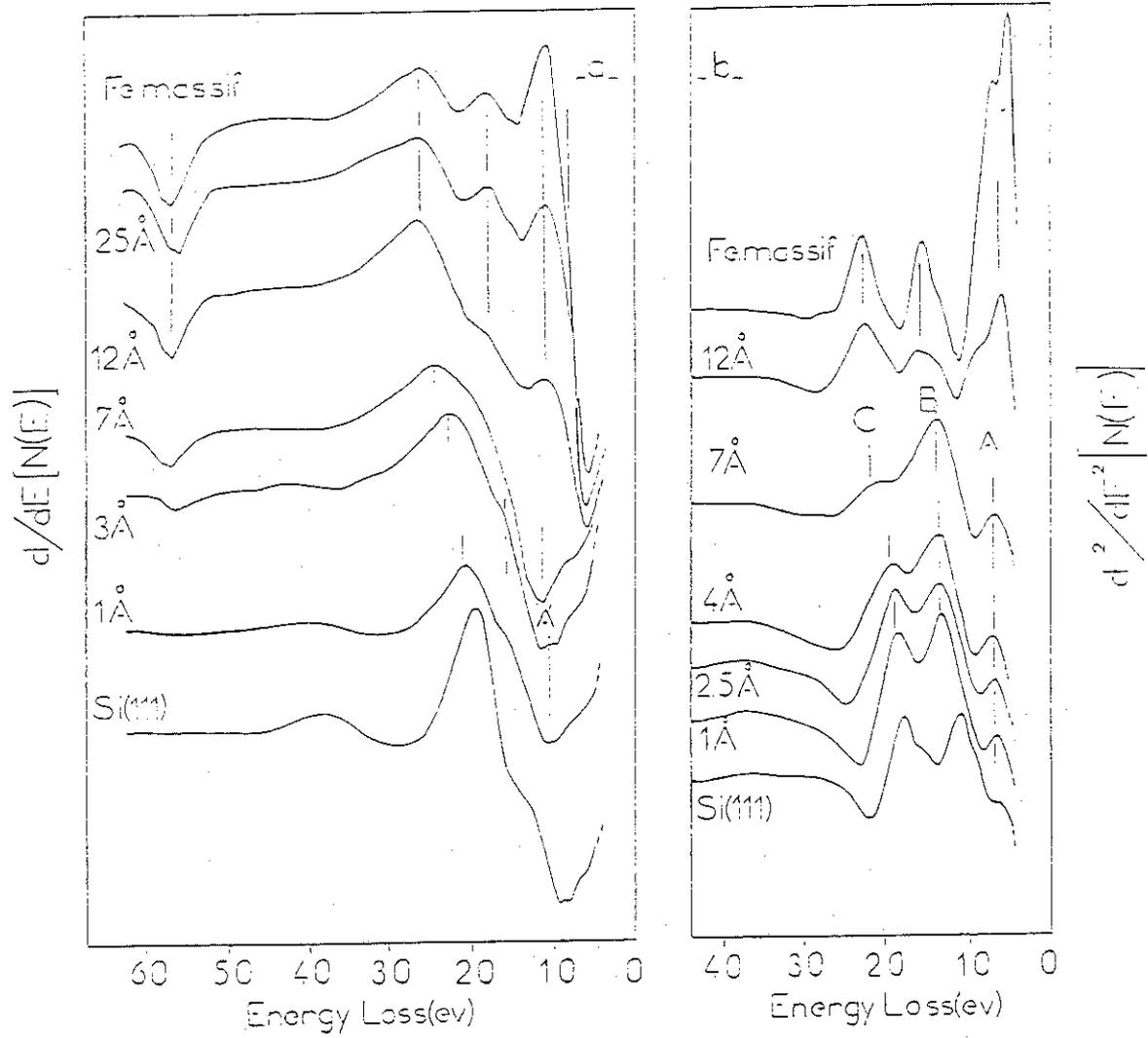


Fig-C.26 Evolution des spectres E.L.S (200ev) en fonction du recouvrement:

-a) dans le mode dérivé 1ère.

-b) dans le mode dérivé seconde.

cas des couches recuites. C'est-à-dire qu'on observe une seule structure en dérivée première, alors qu'en dérivée seconde trois pics ( A, B et C ) apparaissent dans toute cette gamme d'épaisseurs. On remarque en particulier que pour un dépôt de 7 Å l'allure du spectre est la même que celui de la phase basse température (riche en fer) avec les mêmes positions pour toutes les structures et quelque soit le mode d'acquisition. Pour ce qui est de l'interface ( $d < 4 \text{ \AA}$ ) il est difficile d'établir une analogie fine avec les deux phases riches en Si ( $\text{FeSi}$  et  $\text{FeSi}_2$ ). Dans cette gamme d'épaisseurs les spectres présentent une forme "intermédiaire" entre celles des deux phases. En particulier, le spectre obtenu pour un dépôt de 3 Å, en dérivée première, présente un maximum vers 23 eV - celui-ci se trouve à 24 eV (pour 380°C) et 22.7 eV (à 600°C) - et comporte aussi un épaulement autour de 16.5 eV. On note aussi dans ce spectre la présence d'une petite structure A' ( $\approx 10.5 \text{ eV}$ ) voisine de celle observée dans le cas du  $\text{FeSi}_2$  (600°C). Dans le mode dérivée seconde, le pic C associé aux excitations collectives est localisé entre 18.6 eV et 19.6 eV pour l'interface ( $d \leq 4 \text{ \AA}$ ) - il se trouve à 19.6 eV dans le cas du  $\text{FeSi}_2$  et à plus de 21 eV pour les couches plus riches en fer. La structure B est observée vers 13 eV (pour 1 Å) et 13.8 eV (pour 2.5 - 4 - et 7 Å) contre 13.5 eV pour les couches recuites. Quand à la structure A, elle est localisée à la même position ( $\approx 7 \text{ eV}$ ) que dans les couches recuites. Ceci suggère que les spectres E.L.S obtenus pour l'interface ( $d \leq 4 \text{ \AA}$ ) caractérisent un composé mixte fer-silicium, probablement plus riche en Si que la phase formée à 280°C.

En conclusion, l'analyse qualitative que nous venons d'effectuer sur ce système montre clairement le caractère réactif de l'interface  $\text{Fe/Si}(111)7 \times 7$  à température ambiante. En particulier, pour des recouvrements inférieurs à 4 Å, la phase réagie semble avoir des propriétés électroniques voisines de celles d'un siliciure riche en silicium (de type  $\text{FeSi}_x$  ( $1 < x < 2$ )). Pour des épaisseurs supérieures à 4 Å on obtient les caractéristiques d'une couche plutôt riche en fer. Rappelons que lors de nos analyses par A.E.S, la courbe expérimentale tend pour  $d > 4 \text{ \AA}$  vers la courbe théorique calculées pour

une croissance de  $\text{Fe}_3\text{Si}$ . Pour des recouvrements plus importants ( $d > 12 \text{ \AA}$ ) on voit apparaître les structures principales du Fer massif, ce qui atteste qu'à partir de cette épaisseur un film de Fer pur commence à croître sur la couche mixte antérieure.

### III.6-Résultats obtenus par la technique EELNES :

Du point de vue des propriétés électroniques, la technique EELNES est en un sens complémentaire de la spectroscopie ARUPS<sup>[28]</sup>, puisqu'elle permet de sonder les états vides partiels au-dessus du niveau de Fermi ( $E_F$ ). Elle a été testée, dans le cadre des études de surfaces, sur les systèmes  $\text{Co/Si}$ <sup>[29]</sup>,  $\text{Ni/Si}$ <sup>[30]</sup> et récemment  $\text{Pd/Si}$ <sup>[31]</sup>. Nous rapportons dans cette partie les résultats que nous avons obtenus par cette technique sur l'interface  $\text{Fe/Si}(111)$ . Pour cela, nous avons sondé la région près des seuils  $L_2$  et  $L_3$  correspondants aux excitations des niveaux de coeur profonds  $\text{Fe}2p_{1/2}$  et  $\text{Fe}2p_{3/2}$ , respectivement. Pour ces niveaux de coeur (2p) dans les métaux de transition 3d, la règle de sélection dipolaire ( $\Delta l \pm 1$ ) impose que seuls les transitions vers des états finaux de symétrie s ou d soient possibles. Comme d'une part l'élément de matrice correspondant aux transitions  $2p \rightarrow 4s$  est très inférieur à celui des transitions  $2p \rightarrow 3d$ , et d'autre part la densité d'états 4s est nettement plus faible que celle de la bande d<sup>[32]</sup>, les structures observées sont étroitement liées aux états vides 3d.

Les spectres ont été enregistrés dans le mode dérivée première de la distribution d'énergie  $N(E)$  des électrons réémis par l'échantillon. L'énergie primaire  $E_p$  des électrons incidents est de 2 KeV. Le signal détecté (à l'aide d'un analyseur C.M.A.) est modulé par une tension  $V_p$  d'amplitude pic à pic de 5 Volts, dans le but d'améliorer le rapport signal sur bruit, sans trop dégrader la résolution totale. Dans ces conditions expérimentales celle-ci est au mieux égale à 6-8 eV aux énergies cinétiques considérées. Cette valeur est supérieure à la largeur de la bande 3d vide du Fer et des siliciures (3-6 eV)<sup>[32,34]</sup>. Il est donc peu probable que nous puissions obtenir des informations détaillées sur la densité d'états vides  $\text{Fe}3d$  en EELNES. Pour ce qui est du traitement des

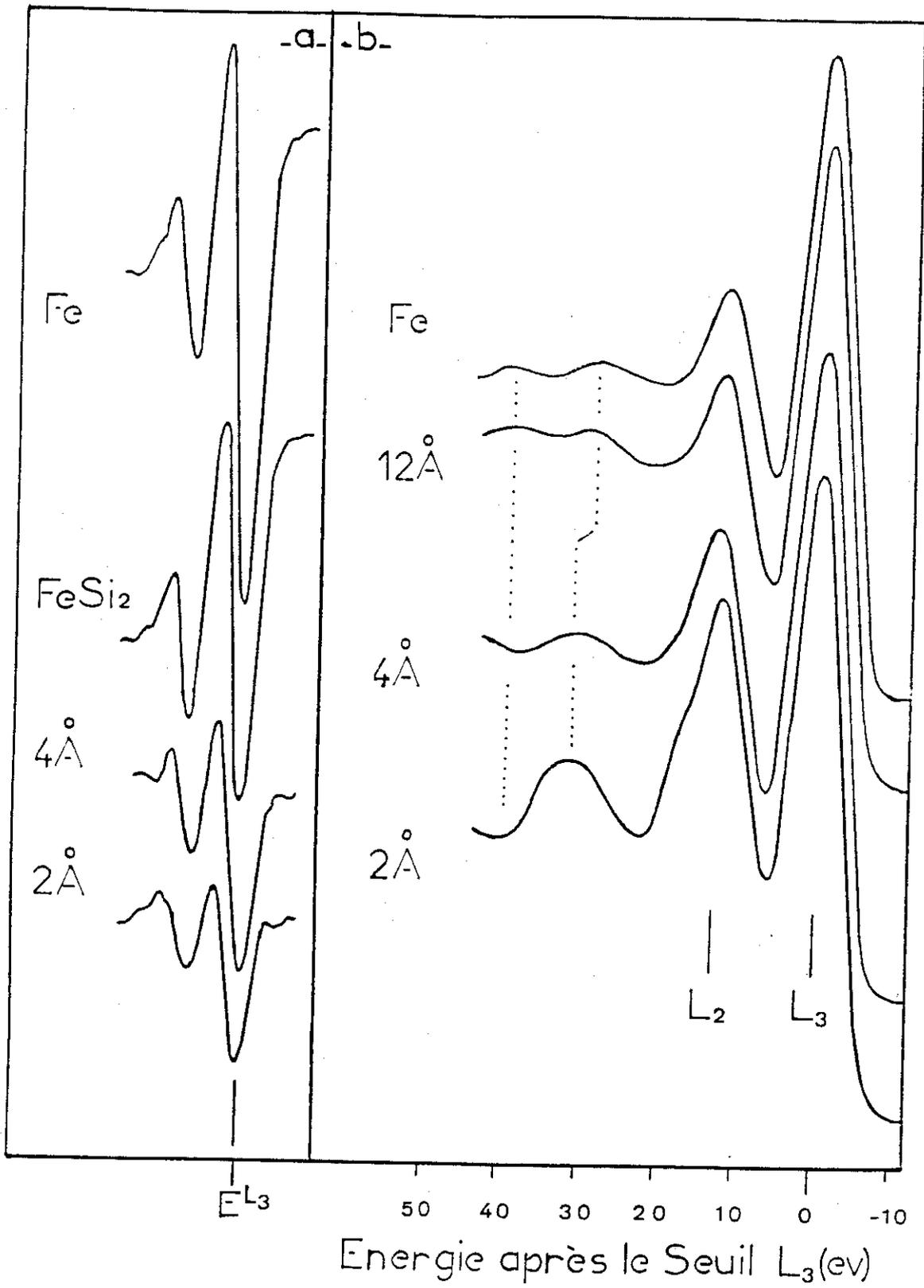


Fig-C.27 Evolution des structures près des seuil de pertes (E.E.L.N.E.S) en fonction du recouvrement.

spectres, après avoir effectué une soustraction du fond continu par lissage et dérivation numérique, nous avons fait une double intégration pour en extraire la densité d'états vides.

La figure (C-27,a) montre les spectres bruts enregistrés autour des seuils de pertes  $L_{2,3}$  du Fer (720-710 eV en énergie perdue) pour l'interface (2-4 Å) à température ambiante, ainsi que pour une couche mince (40 Å) de Fer. Nous avons aussi représenté le spectre correspondant à un film de  $FeSi_2$  préparé à partir de la couche précédente recuite à 600°C. Dans cette gamme d'énergie (près des seuils) nous n'avons noté aucun déplacement des maxima. Seul le rapport des amplitudes (pic-à-pic) des deux structures associées aux seuils  $L_2$  et  $L_3$  varie d'une valeur relativement faible pour l'interface (2.2-2.4) et dans le  $FeSi_2$  ( $\approx 2.6$ ) à une valeur plus élevée dans le Fer massif ( $\approx 3.4$ ).

Sur la figure (C-27,b), nous avons représenté les spectres intégrés selon la procédure décrite plus haut. Leur amplitude est normalisée à celle du seuil  $L_3$ . Dans le domaine d'énergie  $\leq 20$  eV on n'observe aucune variation des positions des maxima correspondant aux deux structures dominantes ("White-Line" (W.L)).

De même, on n'observe pas de changement notable ni de la forme de la raie  $L_3$  ni de l'intensité du W.L, bien qu'en principe on s'attend à une modification de la densité d'états vides partielle  $Fe3d$  à l'interface, due à la formation d'un composé interfacial. Ceci a été observé pour l'interface  $Co/Si(111)$ <sup>[29]</sup>, et pourrait être dû dans notre cas à la faible résolution. L'effet le plus important observé sur nos spectres dans la région du seuil concerne les amplitudes relatives des deux raies correspondant aux seuils  $L_2$  et  $L_3$ . Le rapport d'amplitude de ces raies ( $R = L_3/L_2$ ) est sensiblement plus faible pour l'interface ( $R = 2.2-2.4$  Å pour  $d \leq 4$  Å) et pour  $FeSi_2$  ( $R = 2.6$ ) que pour le Fer massif ( $R = 3.4$ ). Cet effet a été observé aussi dans d'autres systèmes entre le métal massif et les siliciures d'une part et lors de la formation des interfaces (Métal/Si) réactives d'autre part [29,30,31,35]. Ces variations sont généralement attribuées à une modification des

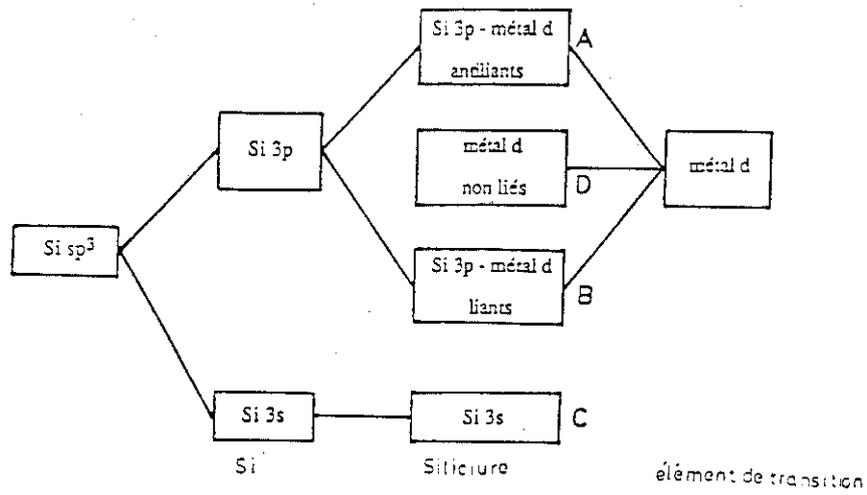


Fig-C.28(a) Diagramme schématique des liaisons chimiques dans les siliciures des métaux de transition.

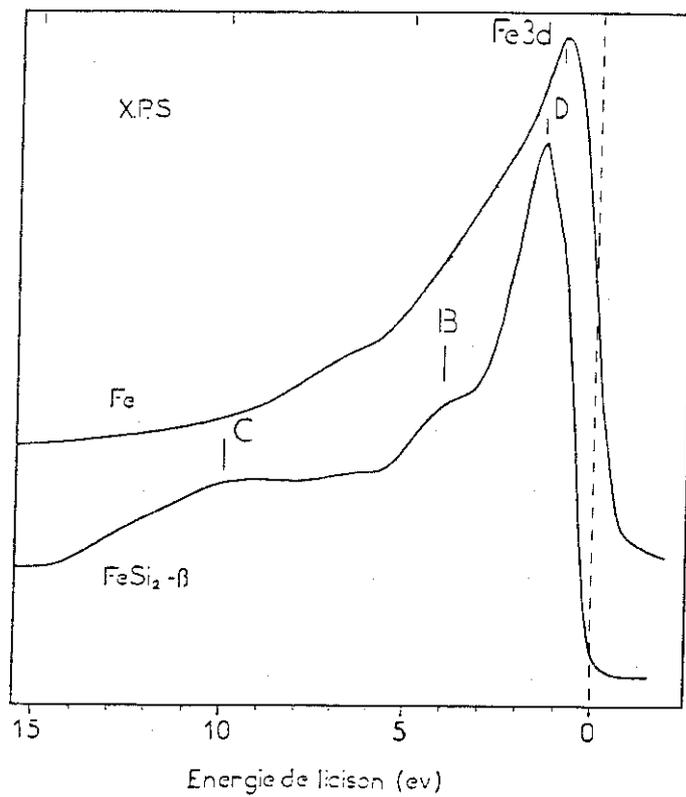


Fig-C.28(b) Bande de valence X.P.S ( $h\nu = 1253.6 \text{ eV}$ ) d'un film mince de Fe et de  $\beta\text{-FeSi}_2$ .

populations relatives des orbitales  $3d_{3/2}$  et  $3d_{5/2}$  lorsqu'on passe du métal pur au siliciure (ou à l'interface). Signalons cependant, que l'interprétation de l'intensité relative des seuils  $L_2$  et  $L_3$  pour les éléments de la première série des métaux de transition est un problème complexe, faisant intervenir non seulement la densité d'états vides  $3d$ , mais aussi l'interaction entre le trou de coeur  $2p$  et les électrons  $3d$ <sup>[32,33]</sup>. Néanmoins, les variations de la valeur de  $R$  entre le métal et les siliciures (ou les composés interfaciaux) sont certainement liées à la redistribution des états  $3d$  du métal (états vides dans ce cas) dû à l'interaction avec les états  $3p$  du Si. Le schéma général de l'hybridation métal (d) - Silicium (p) est représenté sur la figure (C.28,a). La redistribution des états  $d$  du métal induite en bande de valence (états occupés) par cette hybridation est illustrée dans le cas du système Fe/Si sur la figure (C.28,b). Seuls les états  $3s$  (C), liants (B) et non liés (D) sont occupés dans  $FeSi_2$ - $\beta$ . Les états antiliants sont essentiellement vides et contribuent au signal EELNES dans le voisinage des seuils  $L_2$  et  $L_3$ . La variation de  $R$  entre Fe et  $\beta$ - $FeSi_2$  traduit ainsi la modification de la densité partielle d'états vides  $Fe3d$  qui accompagne la formation du siliciure. Dans le cas de l'interface, nous trouvons pour les dépôts ultra-minces (2 et 4 Å) des valeurs de  $R$  beaucoup plus faibles que pour le Fer pur (2.2-2.4 à l'interface contre 3.4 pour Fe massif). Ceci implique que la couche n'est pas constituée de Fer pur et confirme la nature diffuse de l'interface à faible recouvrement ( $\leq 4$  Å). Le spectre EELNES obtenu pour un dépôt de 12 Å est en revanche très semblable à celui du métal massif, ce qui indique la croissance d'un film de Fer pur à partir de cette épaisseur ( $d \geq 12$  Å).

Hors de la région du seuil (30-40 eV) on observe des oscillations dont l'amplitude relative diminue quand l'épaisseur du dépôt augmente. On note aussi un déplacement en énergie de ces structures avec une inversion de la phase (vers 40 eV) entre les spectres de l'interface (2-4 Å) et ceux des couches plus épaisses (12 Å et Fe massif). On a vu dans le premier chapitre A (cf §.VI) que ces oscillations qui apparaissent loin du seuil (40 eV) sont de type -EXAFS. Leur analyse par la technique EELFS permet d'accéder à l'ordre

local. D'autre part, d'après les simulations que nous avons effectuées en utilisant la formule standard  $\chi(\kappa)$  qui décrit les oscillations EXAFS (cf Chap A - §.VII) nous savons que l'évolution d'un environnement riche en Fer (comme dans  $\text{Fe}_3\text{Si}$  ou Fe) vers un environnement riche en Si (comme dans  $\text{FeSi}$ ) entraîne un déphasage de  $\pi$  environ des structures oscillantes situées à quelques dizaines d'eV au-delà du seuil. On observe exactement cet effet dans nos spectres, ce qui montre une nouvelle fois que l'interface est réactive et qu'un composé assez riche en Si se forme dans les premiers stades de dépôts ( $\leq 4 \text{ \AA}$ ) à température ambiante.

En conclusion, l'analyse de l'interface  $\text{Fe/Si}(111)$  par la technique EELNES nous a permis de faire une approche qualitative des états inoccupés au-dessus du niveau de Fermi. L'évolution des spectres en fonction du recouvrement montre qu'à faible recouvrement (2-4  $\text{ \AA}$ ) les propriétés électroniques du composé formé à l'interface sont différentes de celles du Fer pur. Les caractéristiques du métal n'apparaissent que pour des dépôts d'épaisseurs  $\geq 12 \text{ \AA}$ . D'autre part, le caractère structural des oscillations de type EXAFS qui se trouvent loin du seuil ( $\sim 40 \text{ eV}$ ) nous ont permis de mettre en évidence à l'interface, un environnement riche en Si autour de l'atome de Fe. Ces deux aspects (électronique et structural) des spectres EELNES montrent donc clairement que le composé interfacial possède des propriétés électroniques et structurales voisines de celles d'un siliciure riche en Si (de type  $\text{FeSi}$  ou  $\text{FeSi}_2$ ).

### III.7 - Etude de l'ordre local par la technique EXFAS:

Notre but dans cette partie est de décrire d'un point de vue structural l'interface  $\text{Fe/Si}(111)$  par des analyses basées sur l'interprétation en terme d'ordre local des oscillations (EXFAS) détectées après le pic Auger  $\text{M}_{23}\text{VV}$  du Fer. Pour cela nous avons tout d'abord étudié l'effet de la température de recuit sur une couche mince (40  $\text{ \AA}$ ) de Fer, déposée sur un substrat  $\text{Si}(111)7 \times 7$ . Nous examinerons tout d'abord l'évolution de la forme des spectres bruts que nous traiterons par la suite pour en extraire la fonction de

distribution radiale  $F(R)$ , ainsi que la fonction  $\chi(K)$  relative au pic principal dans  $F(R)$ . La procédure est la même que celle que nous avons utilisée dans le chapitre A pour traiter les matériaux massifs (Fe, Co et Cu) (Cf Chap A-§.VII). Nous comparerons ces données expérimentales ( $\chi(k)$ , Amplitude rétrodiffusée, phase des oscillations) aux courbes calculées à partir de la formule théorique de l'EXAFS. Dans une deuxième partie nous analyserons l'ordre local à l'interface lors de sa formation à température ambiante. Les résultats fournis par cette étude seront comparés à ceux que nous avons obtenus à partir des analyses des couches recuites. L'ensemble de ces mesures nous permettra ainsi de confirmer nos premières conclusions qui s'appuient sur les analyses des propriétés physico-chimiques et électroniques de l'interface Fe/Si(111).

### III.7.1- Effet du recuit sur un film mince de Fer:

En partant d'une couche de Fer d'épaisseur 40 Å, déposée sur un substrat de Si(111) 7 x 7, nous avons enregistré pour différentes températures de recuit, les oscillations qui apparaissent après le pic Auger  $FeM_{23}VV(47eV)$  sur une gamme d'énergie cinétique de 300 eV. Les spectres ont tous été obtenus dans les mêmes conditions expérimentales, avec une énergie primaire de 2 KeV et une modulation  $V_p = 8$  V pic à pic. Ceci est nécessaire pour l'observation des structures. Pour avoir une estimation de la composition des couches, nous avons relevé à chaque étape les pics Auger  $FeM_{23}VV$  et  $SiL_{23}VV$  dont le rapport (R) des amplitudes nous permet de situer la phase formée par rapport aux différents siliciures de Fer ( $Fe_3Si$ ,  $FeSi$  et  $FeSi_2$ ).

La figure C.29 montre l'évolution des spectres EXFAS ainsi que les valeurs du rapport R, pour des températures allant de 250° C à 600° C. Pour le Fer massif à température ambiante on retrouve les différentes structures (A à E) que nous avons décrites auparavant (cf § A-VII). En fonction de la température de recuit, on peut distinguer essentiellement trois domaines :

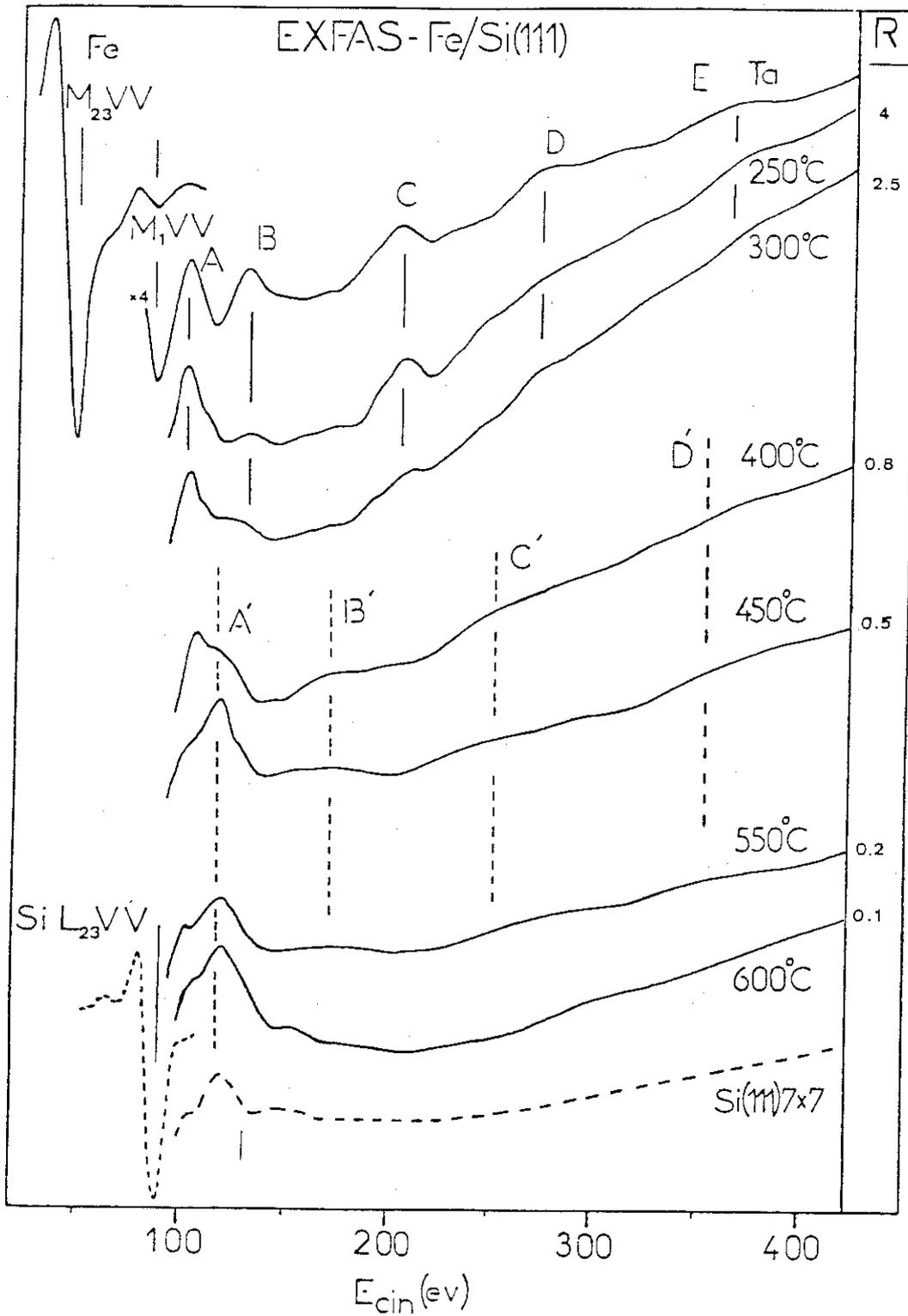


Fig-C.29 Evolution des oscillations (EX.F.A.S) en fonction de la température de recuit d'un film mince de Fer (M<sub>23</sub>VV).  
 $R = I(\text{FeM}_{23}\text{VV}) / I(\text{SiL}_{23}\text{VV})$

- Basses températures ( $\leq 300^\circ \text{C}$ )

Les spectres se caractérisent par les mêmes structures que celles du Fer massif. On note cependant une atténuation marquée de leurs amplitudes, avec une légère déformation des spectres à basse énergie (100 - 120 eV). Dans cette gamme de températures le rapport R est assez élevé, ce qui suggère que la surface des couches est encore relativement riche en métal, ainsi que l'environnement local autour de l'atome de Fer, d'après la ressemblance des spectres avec celui du Fer pur.

- Dans le domaine de température  $400 - 450^\circ \text{C}$ , toutes les structures du Fer massif (ou des couches recuites précédentes) disparaissent. On voit apparaître quatre nouvelles structures (A', B', C' et D'), moins intenses et plus larges, se trouvant chacune entre deux oscillations du spectre du métal pur. Ces structures sont liées à la présence d'un environnement plus riche en Silicium autour de l'atome absorbeur (Fe), puisque à ces températures l'interdiffusion entre les deux espèces chimiques (Fe et Si) s'accélère (le rapport R chute en effet rapidement : 0.8 - 0.5) et la réaction donne lieu à la formation d'une phase de composition moyenne proche de celle de FeSi (ce d'après le rapport d'intensité Auger). Dans ce siliciure l'atome de Fer est entouré essentiellement par des atomes de Si.

- A plus haute température ( $550^\circ \text{C}$ ), on retrouve les mêmes structures (A'  $\rightarrow$  D'). Celles-ci sont liées comme précédemment à un environnement riche en Si autour de l'atome de Fer. De fait, à partir de cette température on a formation d'une phase encore plus riche en Si de type FeSi<sub>2</sub>- $\beta$ . Cependant, dès que la température de recuit atteint  $600^\circ \text{C}$  les oscillations deviennent difficilement détectables et le spectre s'apparente beaucoup à celui du substrat Si(111)7 x 7 (représenté en bas de la figure), et en particulier à basse énergie où on voit apparaître une petite structure liée probablement au L<sub>1</sub>VV du Si.

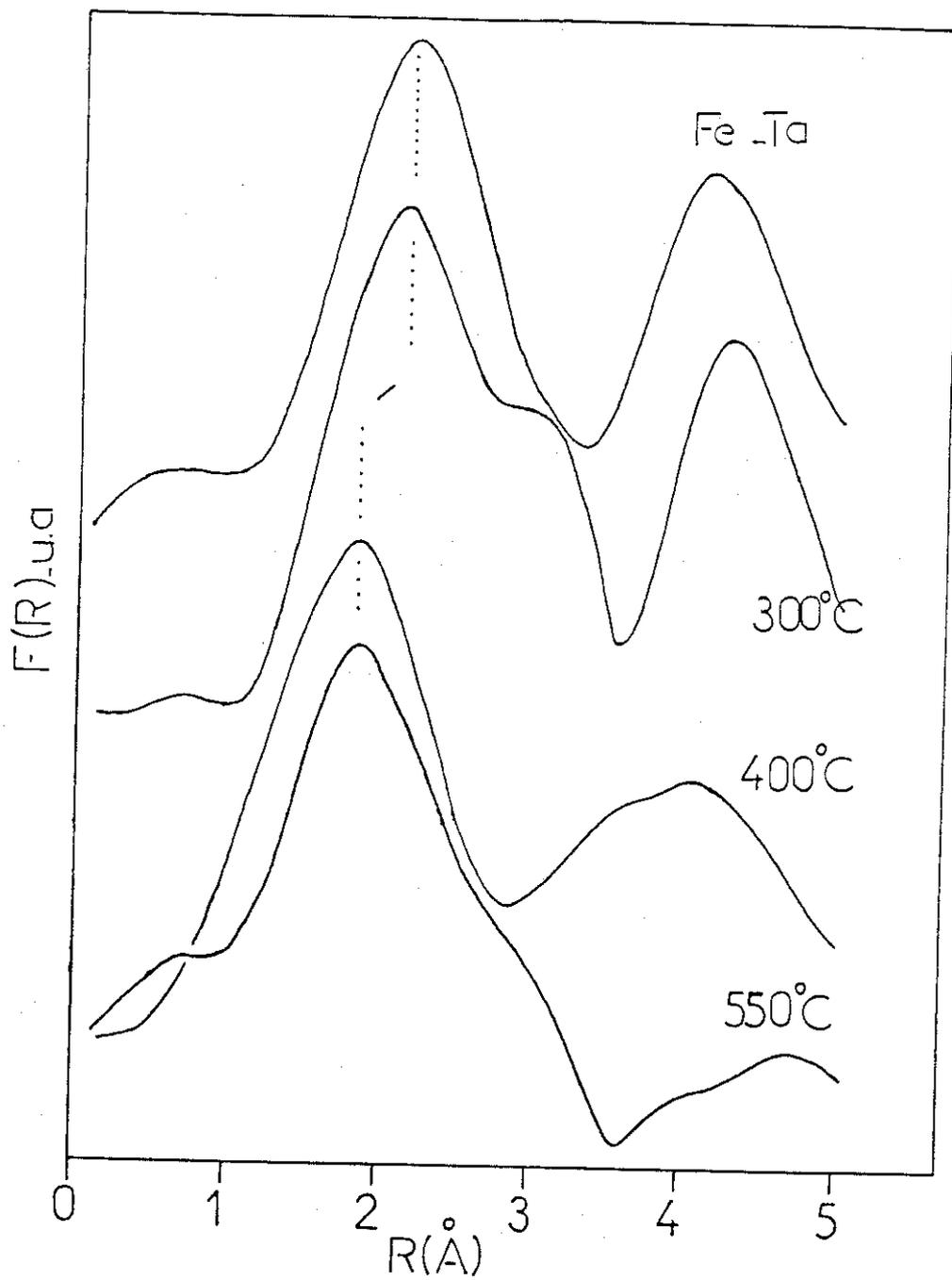


Fig-C.30 Fonctions de distribution radiales obtenues par transformé de Fourier des spectres EX.F.A.S (fig C.29) après soustraction du fond continu.

Nous avons représenté sur la figure C.30, les résultats des analyses par transformée de Fourier des spectres obtenus sur des couches formées à des températures de recuit de 300° C, 400° C et 550° C, c'est-à-dire dans les domaines de formation des phases de composition moyenne voisine de Fe<sub>3</sub>Si, FeSi et FeSi<sub>2</sub>. La position du pic principal dans F(R) se situe à ~ 1.85 Å pour les couches riches en Silicium - FeSi (400° C) et FeSi<sub>2</sub> (550° C) -, puis se décale vers une distance plus grande (~ 2.1 Å) pour la couche formée à basse température (300° C) et s'aligne alors avec le pic correspondant au Fer pur. Ceci confirme qu'à basse température ( $\leq 300^\circ \text{C}$ ) l'environnement local autour de l'atome absorbeur (Fe) est encore dominé par la présence d'atomes de Fer. Les distances Fe-Fe déterminées après correction de la phase théorique calculée pour une transition 2 p  $\rightarrow$  3 d (seuil L<sub>2,3</sub>) [36] (Fig. C.31,a) sont plus courtes (~ 2.3 Å) que celles déduites des données cristallographiques relatives aux premiers voisins dans ces deux matériaux (Fe(2.49 Å), Fe<sub>3</sub>Si(2.45 Å)), soit une différence  $\Delta(\text{Å}) \sim 0.15 - 0.2 \text{ Å}$ . Pour expliquer ce désaccord, il faut rappeler que nos spectres sont enregistrés après la transition Auger M<sub>2,3</sub>VV qui met en jeu le niveau initial 3p du Fer. En EELFS cela correspond au seuil M<sub>2,3</sub>, c'est-à-dire à des transitions 3 p  $\rightarrow$  3 d. Or, il a été montré [37] que les distances déterminées avec la technique EELFS à partir du seuil M<sub>2,3</sub> sont inférieures d'environ 0.2 Å à celles qu'on a à partir du seuil L<sub>2,3</sub> (Fig. C.31,b). Cette correction supplémentaire qu'il faut apporter aux distances déterminées à partir du seuil M<sub>2,3</sub> a été expliquée [38] par la relaxation des électrons de valence vers le niveau profond pour écranter le trou créé lors de l'ionisation du seuil. Tenant compte donc de cette correction, nos distances se trouvent portées à  $2.5 \text{ Å} \pm 0.05 \text{ Å}$  et sont donc en accord avec les distances réelles. Il faut noter que la fonction F(R) fournie par ces analyses n'est qu'une mesure moyenne sur les différents sites qui contribuent à la fonction de distribution radiale (F.D.R). Si l'on suppose la transférabilité de la phase théorique [36] pour un couple d'atomes donné, celle calculée pour le couple Fe-Si (Figure C.31,a) fournit aussi une distance plus courtes (~ 2.18 Å) que celles des siliciures riches en Si

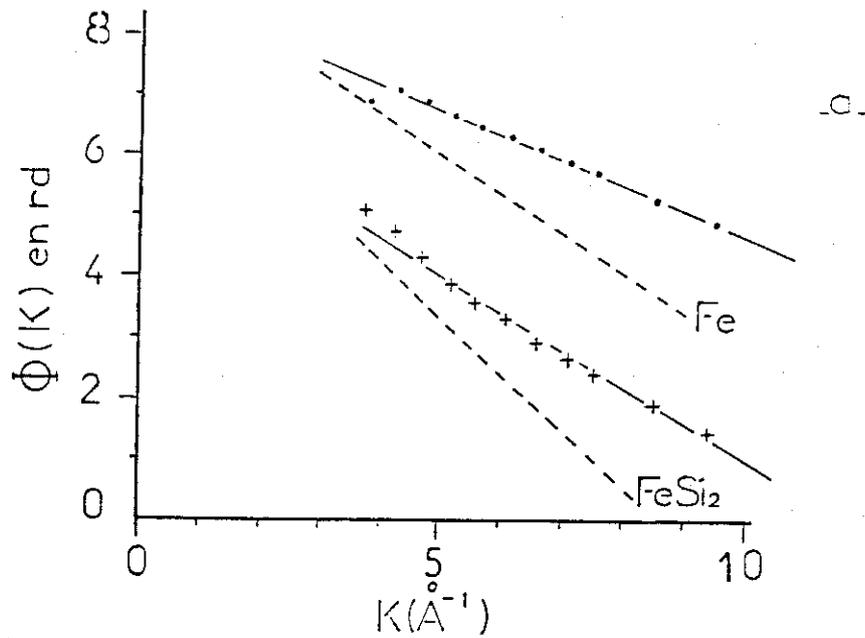


Fig-C.31(a) Phases théoriques totales :  $\phi(k) = \delta^a + \delta^b$ , calculés pour le seuil  $L_{23}(\text{Fe})$  dans le cas des couples: Fe-Fe (....) et Fe-Si (+++).(Ref 36)  
 (- - -) phases expérimentales (EX.F.A.S-FeM<sub>23</sub>VV) pour  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> et Fe massif.

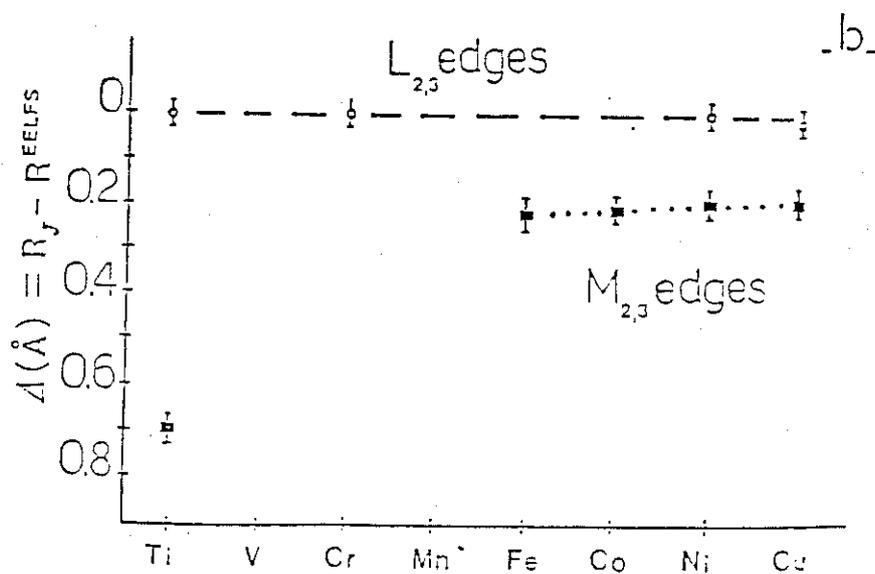


Fig-C.31(b) Différences entre les distances ( EELFS ) déterminées à partir des seuils  $L_{23}$  et  $M_{23}$  de quelques éléments.(Ref 37)

(FeSi et FeSi<sub>2</sub>) où l'on a en moyenne une distance  $d_{\text{Fe-Si}} \sim 2.35 \text{ \AA}$  pour les premiers voisins. Pour les mêmes raisons signalées plus haut, si l'on tient compte d'une correction supplémentaire ( $\sim 0.2 \text{ \AA}$ ), on trouve une distance  $d_{\text{Fe-Si}} = 2.38 \text{ \AA} \pm 0.05 \text{ \AA}$ , compatible avec celles des siliciures considérés. Ces valeurs ne sont bien entendu qu'une moyenne sur l'ensemble des sites de Si répartis autour de l'atome absorbeur (Fe) et dont le barycentre se trouve à une distance de  $2.39 \text{ \AA}$  dans FeSi et  $2.36 \text{ \AA}$  dans FeSi<sub>2</sub>- $\beta$ . Signalons enfin, que si l'on fait la transformée de Fourier inverse du pic de "premiers voisins" de  $F(R)$  en imposant la valeur  $2.5 \text{ \AA}$  pour les distances Fe-Fe et  $2.35 \text{ \AA}$  pour les distances Fe-Si, les phases expérimentales obtenues (Fig. C.31,a) ne correspondent pas évidemment aux phases théoriques calculées pour une transition  $2p \rightarrow 3d$  (seuil L<sub>23</sub>).

L'autre aspect de ces analyses est lié à la forme (enveloppe) de l'amplitude totale rétrodiffusée ainsi qu'à la phase des oscillations, que nous avons représentées sur la figure C.32, ainsi que la fonction  $\chi(k)$  relative au pic principal dans  $F(R)$ . Nous rappelons ici les deux remarques importantes que nous avons déjà faites dans le chapitre A (§.VI) : (1) - L'amplitude totale rétrodiffusée (----) décroît de façon monotone quand le diffuseur est un atome de Si. Dans la cas où le diffuseur est un atome de Fer, l'amplitude présente une forme en cloche. (2) - La phase des oscillations (...) est inversée quand on passe d'un diffuseur Si à un diffuseur Fe. Signalons que ces observations expérimentales ont été reproduites de façon satisfaisante par une simulation de la fonction EXAFS  $\chi(K)$ , que nous avons calculée dans le cas de Fe, Fe<sub>3</sub>Si et FeSi (Cf, § A-VII).

Ces analyses, en fonction de la température de recuit d'une couche mince de Fer, nous ont donc permis de nous munir d'un certain nombre de données qui nous seront utiles dans l'interprétation des résultats obtenus pour l'interface. En particulier :

a) - Quand l'environnement chimique de l'atome absorbeur (Fer) est riche en Si, les structures EXFAS que l'on détecte sont larges et peu intenses (chacune d'elles est située entre deux oscillations successives du spectre du Fer massif). Ceci se traduit dans

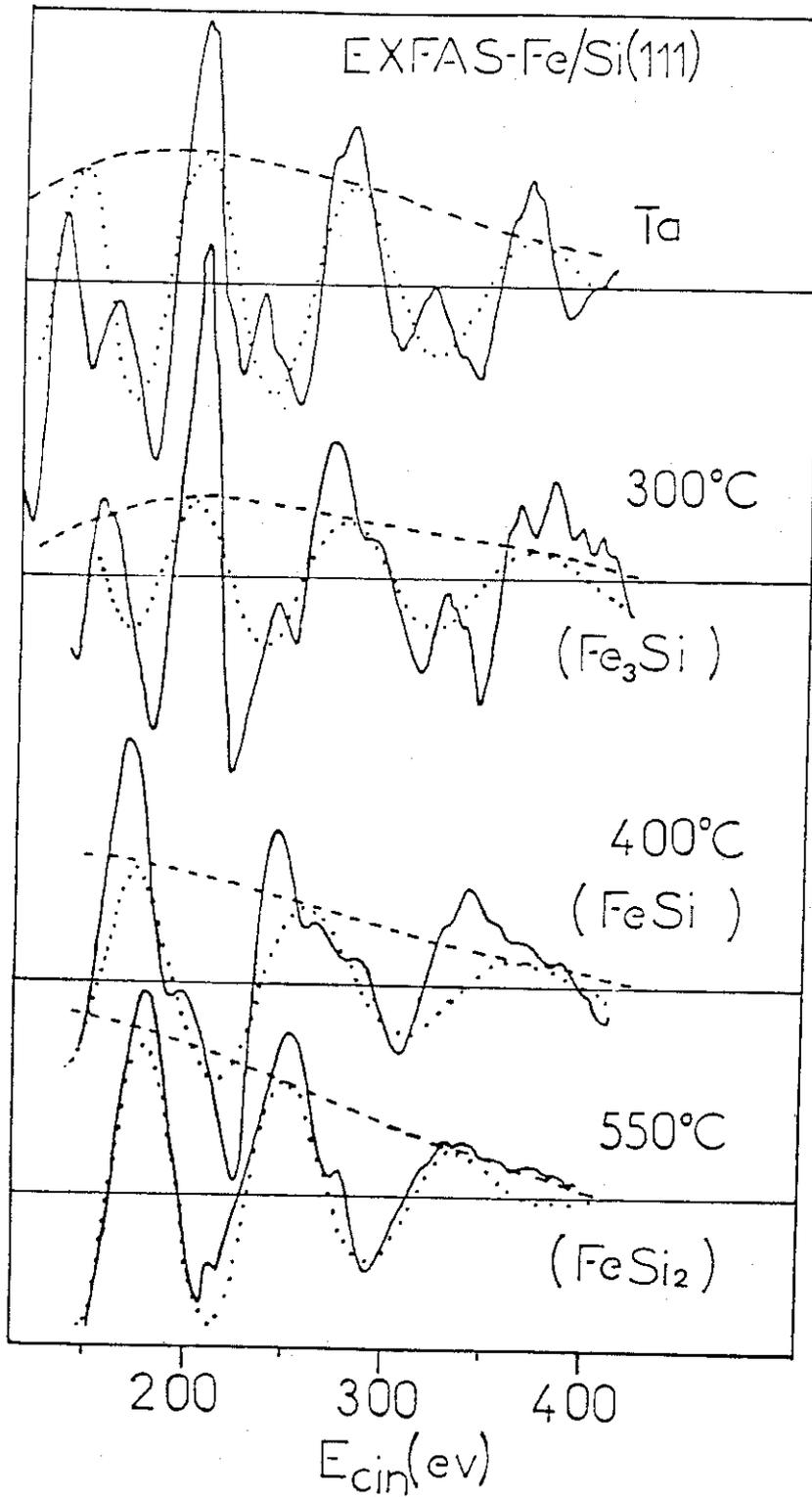


Fig-C.32 Structures EX.F.A.S (—) obtenues après soustraction du fond continu des spectres bruts (fig-C.29). (...) Transformés de Fourier inverses du pic de 1ier voisins dans  $F(R)$  (fig-C.30). (- - -) Enveloppe de l'amplitude retrodiffusée.

F(R) par des distances plus courtes que les distances Fe-Fe dans le métal pur. L'amplitude totale rétrodiffusée décroît dans ce cas uniformément et on trouve bien sûr une inversion de la phase des oscillations par rapport à celle du Fer massif après transformée de Fourier inverse du pic de "premiers voisins" de la FDR.

b) - Pour un environnement diffuseur riche en Fer, les spectres bruts se caractérisent par les mêmes structures que celles obtenues sur un film de Fer, avec une atténuation de leurs amplitudes. Ceci est dû à la contribution des atomes de Si qui sont présents dans la couche réagie et qui se substituent aux diffuseurs Fe. Les distances obtenues dans F(R) sont du même ordre que les distances Fe-Fe dans le Fer massif.

### III.7.2 - Ordre local à l'interface Fe/Si(111)7x7 :

En suivant la même procédure que pour les couches recuites, nous avons enregistré les oscillations EXFAS pour différentes épaisseurs de Fer déposées à température ambiante sur un substrat Si(111) 7 x 7. Les spectres obtenus pour des recouvrements de 2-4-8 et 12 Å, ainsi que celui du Fer massif, sont représentés sur la figure C.33. Nous avons aussi porté pour chaque dépôt le rapport (R) des amplitudes correspondantes aux pics Auger FeM<sub>23</sub>VV et SiL<sub>23</sub>VV. Initialement, on observe une seule structure A' (d'origine électronique) sur le substrat Si(111).

- Dès que l'on dépose une couche ultra-fine (2-4 Å) on voit apparaître trois structures supplémentaires (B' à D') très peu intenses et qui s'étalent chacune sur une large plage d'énergie. Dans cette gamme d'épaisseurs, les spectres sont très similaires à ceux des phases recuites à hautes températures (FeSi et FeSi<sub>2</sub>). L'analyse par transformée de Fourier de ces spectres fournit des distances dans F(R) (Figure C.34) de même ordre de grandeur que celles obtenues dans les phases riches en Silicium. De même, les amplitudes rétrodiffusées ainsi que les phases des oscillations (Figure C.35) que nous avons reproduites dans les mêmes conditions que précédemment par transformée de Fourier inverse du pic principal dans F(R), montrent les mêmes comportements que ceux

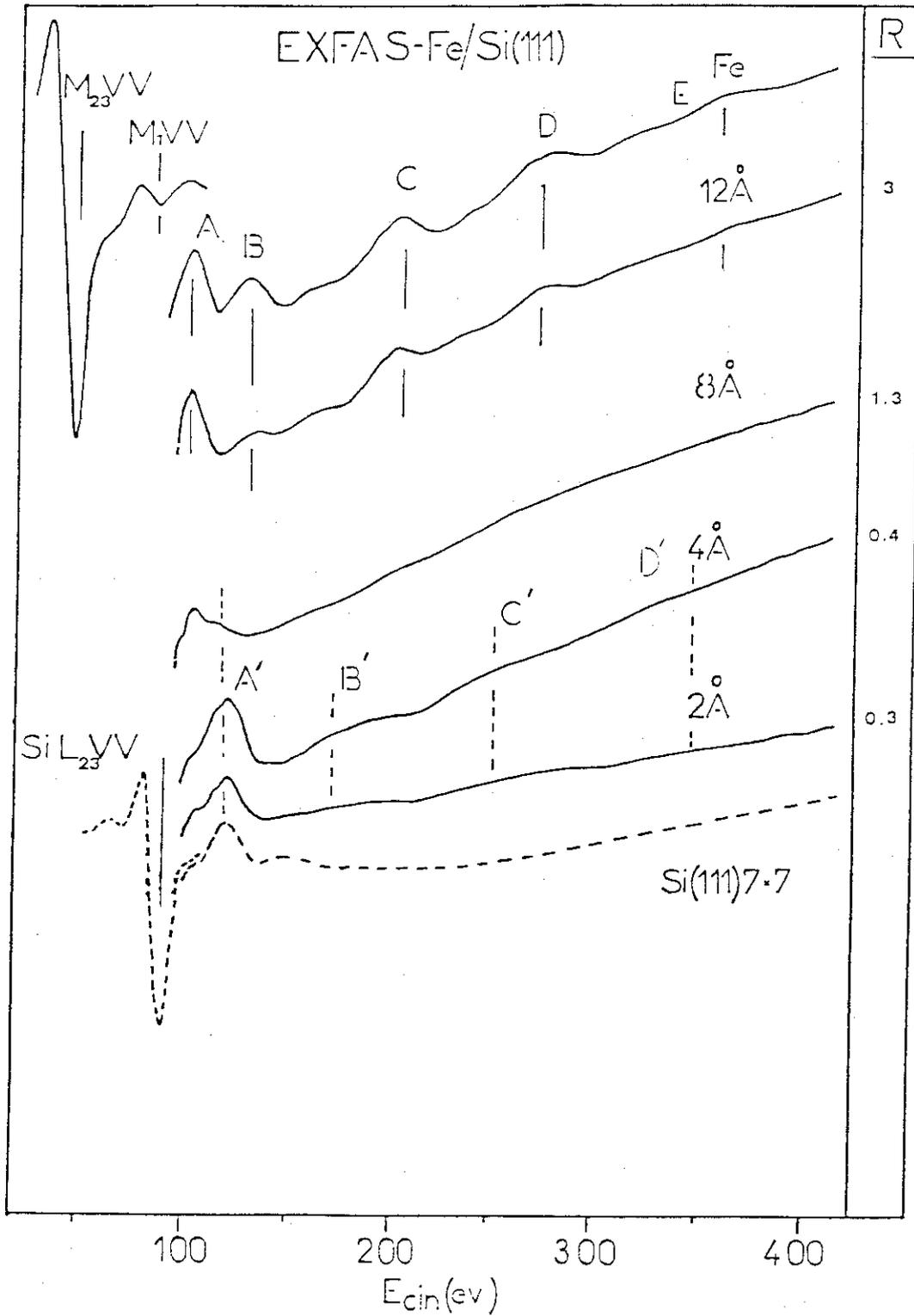


Fig-C.33 Spectres EX.F.A.S (FeM<sub>23</sub>VV) pour des recouvrements variables.  
 $R = I(\text{FeM}_{23}\text{VV}) / I(\text{SiL}_{23}\text{VV})$ .

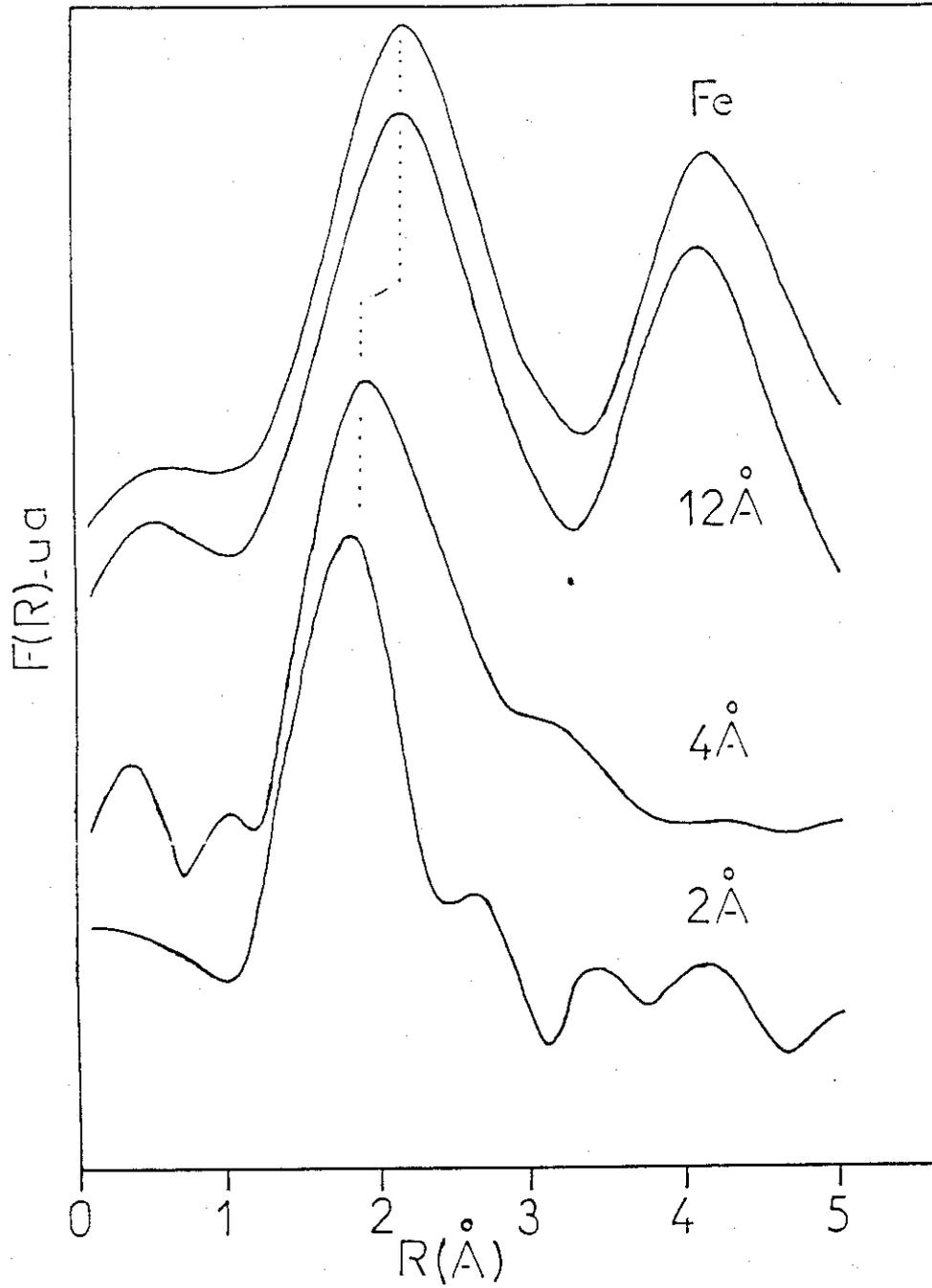


Fig-C.34 Transformées de Fourier des spectres EX.F.A.S (fig-C.33) après soustraction du fond continu.

que nous avons observés sur FeSi (400° C) et FeSi<sub>2</sub> (550° C) (par rapport au Fer massif). En appliquant la même correction de phase relative au couple Fe-Si, les distances obtenues à l'interface se trouvent bien sûr portées à la même valeur que celle que nous avons trouvée dans les deux siliciures (FeSi et FeSi<sub>2</sub>).

- Pour des recouvrements plus importants (12 Å), on retrouve toutes les structures relatives au Fer. Le traitement du spectre fournit des caractéristiques (distance, amplitude, phase) qui suggèrent qu'à cette épaisseur l'environnement local autour de l'atome de Fer est riche en métal. Rappelons que lors de l'étude du système par A.E.S, la courbe expérimentale tend rapidement vers la courbe théorique calculée pour une croissance de Fe<sub>3</sub>Si, dès que l'on atteint ces épaisseurs ( $\leq 12$  Å).

- A des épaisseurs intermédiaires (8 Å), on remarque que le spectre ne comporte pas d'oscillations notables. Il se caractérise par une seule structure située à basse énergie (100 - 120 eV) dont la forme et l'amplitude sont intermédiaires entre les structures A et A'. La partie haute énergie du spectre présente un signal très bruyant et inexploitable. Pour tenter de donner une explication à ce "brouillage" des oscillations, nous nous sommes appuyés tout naturellement sur le principe physique de base qui décrit le processus EXAFS, c'est-à-dire le phénomène d'interférence entre l'onde sortante de l'atome absorbeur (dans notre cas Fe) et les différentes ondes réfléchies par les atomes voisins. Si l'on suppose que l'environnement de l'atome absorbeur est constitué en moyenne par un nombre d'atomes de Fer et de Si tel que les amplitudes totales rétrodiffusées par chaque espèce d'atomes soient égales, et sachant que les oscillations relatives à un diffuseur silicium sont déphasées d'environ  $\Pi$  par rapport à celles du Fer, il s'ensuit un "brouillage" et une atténuation des structures EXFAS. Cette interprétation suppose que l'environnement local autour de l'atome de Fer est intermédiaire entre ceux de FeSi et Fe<sub>3</sub>Si pour lesquelles les spectres EXAFS calculés montrent effectivement une opposition de phase.

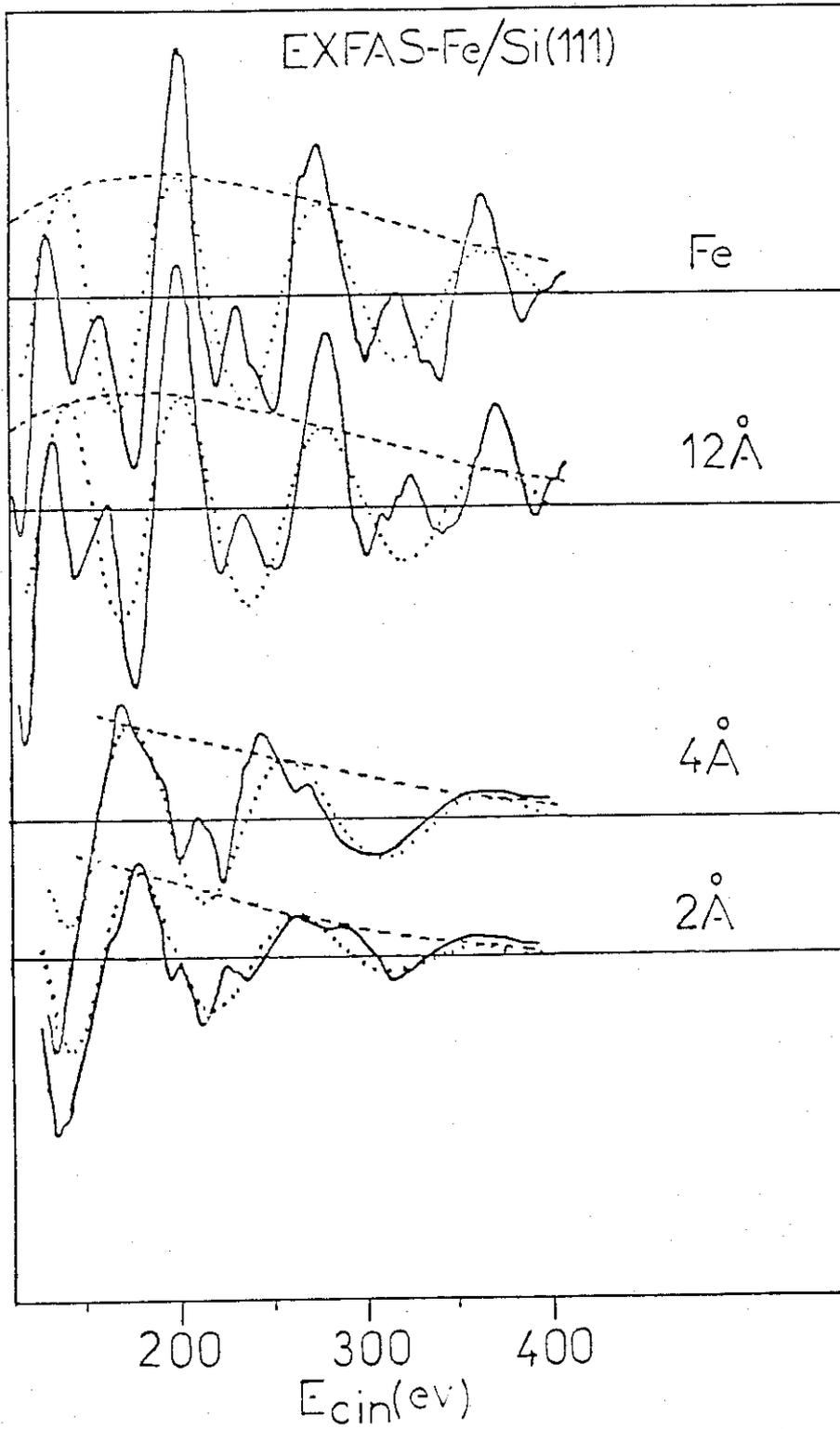


Fig-C.35 (—) Oscillations EX.F.A.S obtenues après soustraction du fond continu des spectres bruts (fig-C.33).  
 (.....) Transformés de Fourier inverses du pic de 1<sup>er</sup> voisins dans  $F(R)$  (fig-C.34).  
 (---) Enveloppe de l'amplitude retrodiffusé.

En résumé, les résultats obtenus par l'analyse de l'ordre local à l'interface Fe/Si(111), corrélés avec les données fournies par l'étude d'une couche mince recuite à différentes températures et par les simulations de spectres, nous ont permis de préciser le mécanisme de formation de cette interface à température ambiante. Pour les faibles recouvrements (2 - 4 Å) une couche réagit relativement riche en Si (de composition moyenne  $\text{FeSi}_x$ ,  $1 \leq x \leq 2$ ) se forme à l'interface. L'environnement local des atomes de Fe est similaire dans  $\text{FeSi}$  et  $\text{FeSi}_2$  (du moins en ce qui concerne les premiers voisins), de sorte que nous ne pouvons pas préciser la valeur de  $x$ . Lorsque l'épaisseur de Fer déposée augmente, la surface du film s'enrichit progressivement en métal, ce qui induit d'abord un brouillage des oscillations EXFAS (pour 8 Å) et ensuite ( $d \geq 12$  Å) il y a apparition de structures caractéristiques de phases très riches en Fer ( $\text{Fe}_3\text{Si} - \text{Fe}$ ).

### III.8-Synthèse des résultats:

Pour conclure cette partie nous allons rappeler les principaux résultats que nous avons obtenus sur l'interface Fe/Si(111). Nous avons utilisé essentiellement quatre techniques spectroscopiques pour étudier ce système:

- la spectroscopie Auger (A.E.S).
- Les pertes d'énergie des électrons près du pic élastique (E.L.S)
- La spectroscopie EELNES (des pertes d'énergie électronique près des seuils d'ionisation)
- La technique EX.F.A.S ( des structures fines étendues qui suivent les pics Auger CVV).

Avec ces techniques nous avons sondé les propriétés : physico-chimiques (A.E.S),électroniques (A.E.S, E.L.S, EELNES) et structurales (EELNES, EXFAS). Celles-ci ne sont pas bien sûr indépendantes, et une bonne corrélation entre elles est

nécessaire pour mieux comprendre les phénomènes physiques complexes liés aux surfaces et interfaces des matériaux. Aussi certains de nos résultats n'ont pour but qu'une approche qualitative. Néanmoins l'accord enregistré entre les différentes analyses nous a permis de proposer un mécanisme de formation de l'interface Fe/Si(111) compatible avec l'ensemble des résultats expérimentaux.

Avec chacune des techniques employée, nous avons relevé tout d'abord des spectres de référence sur des couches minces (40 Å) de fer déposées sur Si(111) et recuites à différentes températures. Cette procédure permet d'obtenir un mélange Fe-Si riche en métal pour des températures inférieures à 300°C, et des phases riches en silicium de composition moyenne voisine de celle de FeSi (autour de 400°C) et FeSi<sub>2</sub>-β à 550°C.

Toutes les mesures que nous avons effectuées révèlent que l'interface Fe/Si(111) est diffuse à température ambiante pour des épaisseurs déposées(d) inférieures à 12Å. Au-delà de ces recouvrements on observe la croissance d'un film de métal pur au-dessus de la couche réagie. Plus précisément, dans la gamme de couverture où se produit l'interdiffusion(<12Å) nous pouvons distinguer deux régimes:

-a)  $d \leq 4 \text{ \AA}$  : Les analyses ELS, EELNES et EXFAS indiquent clairement la formation d'une phase relativement riche en silicium, de composition moyenne FeSi<sub>x</sub> avec  $1 \leq x \leq 2$ . Cependant, les courbes de croissance Auger suggèrent que ce composé est plus riche en métal que FeSi. Bien que les simulations des courbes de croissance Auger soient à considérer avec précaution, vu le nombre de paramètres mal connus, nous pensons que ce résultat n'est pas compatible avec la formation d'un composé très riche en silicium comme FeSi<sub>2</sub>-β. Nous pouvons donc raisonnablement supposer que la composition de la couche interfaciale est proche de FeSi.

-b)  $4 \text{ \AA} < d < 12 \text{ \AA}$  : Dans cette gamme de couverture nous trouvons avec toutes les techniques un enrichissement graduel en métal de la surface par rapport à FeSi. Ceci rend difficile la détermination de la composition du film avec précision, d'autant que son

homogénéité n'est pas certaine. Rappelons que nos techniques intègrent les mesures sur quelques Å en profondeur et sur  $1\text{mm}^2$  de surface. Néanmoins il apparait clairement que l'interdiffusion du silicium cesse pour  $d > 12\text{Å}$ .

## REFERENCES

- 1 - T. Kanadj, T. Urano, A. Hiraki and M. Iwami, Proc. 8th Int.Vac.Cong. (Cannes, Sept. 1980), Vol. I, 117.
- 2 - T. Urano, T. Ogawa, T. Kanadji and F. Fujimoto, J. Vacc.Sci.Tech. A5 (4) (1987), 2046.
- 3 - T. Urano and T. Kanadji, Appl. Surf. Sci, 33/34 (1988), 68.  
- T. Urano, M. Kaburadji, S. Hongo and T. Kanadji, Appl.Surf.Sci, 41/42 (1989), 1.
- 4 - M. Alanso et al., 7th Int.Conf.on Solid. Surf. (Köln, Cologne - 1989)
- 5 - C. Shsu, 7th Int.Conf.on Solid.Surf. (Köln, Cologne - 1989).
- 6 - S.S. Lau, J.S.Y. Feng, J.O. Olowolafe and M.A. Nicolet, Thin.Solid., Film, 25 (1975), 415.
- 7 - H.C. Chen, T.R. Yew and L.J. Chen, J.Appl.Phys. 57(12) (1985), 5246.
- 8 - Q.G. Zhu et al, J.Appl.Phys., 60(7), (1986), 2629.
- 9 - N. Cherief - Thèse de 3ème cycle - LEPES (CNRS - Grenoble), Nov. 1989.
- 10 - B. Egert and G. Panzner, Phys.Rev. B29(4), (1984), 2091.
- 11 - W.B. Pearson - handbook of lattice spacings and structures of Metals and Alloys - Pergamon (Paris - 1958).
- 12 - M.C. Bost and J.E. Mahan, J. Appl. Phys. 58, (1985), 2696.
- 13 - R. Wandji, C.LE Corre, J.M. Genin and B.Roques, Phys.Stat.Sol. (b), 45 (1971), K123.
- 14 - Y. Dusausoy et J. Portas, Acta. Crist, B27 (1971), 1209.
- 15 - G.E. McGuire - Auger Electron.Spectroscopy.Reference.Manuel.Plenum Press.
- 16 - F.D. Schowengerdt, T.L. Lin, R.W. Fathauer and P.J. Grunthaner, Appl. Phys. Lett. 54(14), (1989), 1314.
- 17 - M.P. Seah and W. Dench, Surf.Int.An.(1), 2 (1979).
- 18 - C. Calandra, O. Bisi and G. Ottaviani, Surf.Sci.Rep.Vol.4 (5/6), (1984).
- 19 - D.R. Jennison, Phys.Rev. B(18), 1978), 6865.
- 20 - M.A. Nicolet, V.L.S.I. Electronics (chap.6 - Formation and characterization of Transition-Metal Silicides) - Academic-Press (1983).
- 21 - C. Kittel, "Introduction to solid state Physics".
- 22 - E. Colavita, M. De Crescenzi, L. Papagno, R. Scarmozzino, L.S. Caputi, E.Tosatti and R. Rosei ; Phys.Rev.B (25), 4, (1982), 2490.
- 23 - B. Egert and G. Panzner, J.Phys. F (Metal Phys.) 11 (1981), L233.
- 24 - D.L. Misell and A.J. Atkins ; Phil.Mag. 27 (1973), 95.
- 25 - C. Wenhinkel and B. Gauthé ; Phys.Status Solidi(b), 64 (1974), 515.
- 26 - J.L. Robins and J.B. Swan ; Proc. Phys. Soc. 76 (1960), 397.
- 27 - T.J. Moravec, J.C. Rife and R.N. Dexter ; Phys.Rev. B13 (1976), 329.
- 28 - J. Derrien and F.A. D'Avitaya ; J.Vac.Sci.A5(4) (1987), 2111.

- 29 - M. De Crescenzi, J. Derrien, E. Chainet and K. Orumchian ; Phys.Rev. B39(4), (1989).
- 30 - U. Del Pennino et al. Phys.Rev. B34; 2875 (1986).
- 31 - S. Turchini et al. (to be publish).
- 32 - J. Fink et al.; Phys.Rev.B32(8), (1985), 4899.
- 33 - R.D. Leapman and L.A. Grunes ; Phys.Rev.Lett. 45(5), (1980), 379.
- 34 - W. Speir,, E. Van Leuken, J.C. Fuggle, D.D. Sarma, L. Kumar, B. Dareth, K.H.J. Bushow, Phys.Rev. B39, 6008 (1989).
- 35 - C. Mariani, U. Del Pennino, S. Valeri, Solid State Comm. 61, 5 (1987).
- 36 - B.K. Teo "E.X.A.F.S." : Basic Principles and data Analysis ; Springer Verlag - Berlin (1986).
- 37 - M. De Crescenzi, G. Chiarello, J.Phys. C18, 3894 (1985).
- 38 - E.Chainet ;Thèse 3ème cycle-LEPES(CNRS-GRENOBLE),1987

**CONCLUSION GENERALE**

THE UNIVERSITY OF CHICAGO  
LIBRARY

## CONCLUSION GENERALE

Rappelons qu'au cours de cette étude nos travaux étaient organisés autour de deux objectifs : Le premier concernait l'évaluation d'une technique d'analyse de l'ordre local (EX.F.A.S) récemment apparue et encore controversée. Le second était orienté vers un aspect matériau et consistait à étudier les deux systèmes Co/Si(111) et Fe/Si(111).

Pour ce qui concerne la technique EX.F.A.S, nous avons présenté plusieurs arguments en faveur de l'interprétation du phénomène en terme d'ordre local, c'est à dire selon un mécanisme de type-E.X.A.F.S :

- En comparant les spectres EX.F.A.S et E.E.L.F.S de matériaux polycristallins (Fe, Co et Cu) obtenus à partir du même seuil ( $M_{23}$ ) nous avons montré qu'il y avait une bonne correspondance entre les principales structures. De plus, les fonctions de distribution radiales fournies par ces deux techniques sont en bon accord, au moins pour le pic de premiers voisins.

- L'analyse selon la procédure E.X.A.F.S des spectres EX.F.A.S obtenus pour l'interface Co/Si(111) donne des résultats en excellent accord avec le mécanisme de formation généralement accepté. Cette étude a également montré, d'une part que l'ordre à longue distance n'est pas indispensable à l'observation des structures EX.F.A.S, et d'autre part que cette technique peut être appliquée à l'étude des interfaces.

- L'évolution des spectres EX.F.A.S lorsqu'on passe du Fer massif au siliciure (FeSi) a pu être reproduite de façon satisfaisante (phases et amplitudes rétrodiffusées) en utilisant la formulation classique de l'E.X.A.F.S.

- Notons enfin que sur un monocristal de Silicium ordonné (Si(111)7x7) les oscillations sont pratiquement absentes, ce qui paraît étonnant si l'EX.F.A.S est lié à un phénomène de diffraction (ordre à longue distance).

Bien que certains points délicats subsistent (notamment en ce qui concerne la variation angulaire des spectres EX.F.A.S pour des surfaces monocristallines), les résultats précédents semblent confirmer que les structures EX.F.A.S peuvent être interprétées

selon un mécanisme de type-E.X.A.F.S, au moins pour le pic de premiers voisins, dans nos conditions expérimentales (échantillons polycristallins ou mal ordonnés, détection sans résolution angulaire).

De même, l'étude de l'interface Co/Si(111) par la Spectroscopie E.L.S nous a montré que cette technique permettait de suivre les différentes étapes de formation de l'interface à température ambiante, bien que l'interprétation des spectres soit assez délicate pour les très faibles épaisseurs.

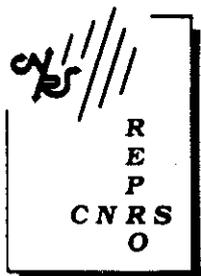
En ce qui concerne l'aspect matériau de ce travail, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'interface Fe/Si(111). Cependant avant d'aborder l'étude de ce système nous avons caractérisé par A.E.S et D.E.L les terminaisons possibles de la surface du  $\text{CoSi}_2$  que nous avons élaboré par deux méthodes différentes. Sur le système Fe/Si(111), l'étude a été conduite en utilisant plusieurs techniques spectroscopiques donnant accès aux propriétés électroniques et structurales des matériaux. Un point original de notre travail est d'avoir pu mettre en oeuvre ces techniques, tout à fait complémentaires, en utilisant toujours le même appareillage (canon d'électrons, C.M.A) relativement simple d'utilisation. Les principaux résultats obtenus pour ce système sont :

- L'effet du recuit sur une couche mince ( $40\text{\AA}$ ) de Fer déposée sur Si(111)  $7 \times 7$  montre qu'il y a diffusion du Si dans le film de métal dès  $250^\circ\text{C}$ . A  $300^\circ\text{C}$  la couche est encore très riche en Fer. Après un recuit à  $400-450^\circ\text{C}$ , la composition moyenne du mélange est proche de FeSi. La formation du  $\beta\text{-FeSi}_2$  est observée vers  $550^\circ\text{C}$ . Ces résultats ont été obtenus essentiellement par spectroscopie Auger. La phase  $\beta\text{-FeSi}_2$  ayant été caractérisée en plus par D.E.L et complètement identifiée par spectroscopie Mössbauer. Cette étude préliminaire en température nous a permis par la suite d'enregistrer des spectres de référence avec chacune des techniques employées, pour différentes compositions du mélange Fe-Si, avant de sonder l'interface.

- Toutes nos analyses montrent que l'interface Fe/Si(111) est diffuse à température ambiante. pour des dépôts de faibles épaisseurs ( $\leq 4\text{\AA}$ ) il se forme un composé interfacial relativement riche en Silicium ( $\text{FeSi}_x$ ,  $x \approx 1$ ). La surface de la couche réagit s'enrichit

ensuite de façon graduelle en métal jusqu'à des dépôts de  $12\text{\AA}$ . A partir de cette épaisseur on observe la croissance d'un film de métal pur sur la couche réagie.

En conclusion nous pensons avoir répondu aux deux objectifs fixés au départ, bien qu'ils semblent éloignés l'un de l'autre. Les deux aspects étant liés chacun d'eux aux phénomènes physiques de surfaces et d'interfaces dont la compréhension touche directement aux préoccupations technologiques.



## RESUME

Habituellement les états électroniques vides au-dessus du niveau de Fermi sont étudiés par l'absorption X (XAS) ou par la photoémission inverse (IPE). De même pour sonder l'ordre local dans les matériaux, la spectroscopie usuellement utilisée est l'EXAFS. On peut cependant mettre en oeuvre d'autres techniques spectroscopiques de laboratoire basées sur les pertes d'énergie électronique près des seuils d'ionisation (EELNES : Electron Energy-Loss Near Edge Spectroscopy) ou loin des seuils (EELFS : Electron Energy-Loss Fine Structure) pour accéder respectivement aux propriétés électroniques (états vides) et structurales (ordre local) dans les matériaux. De même, l'analyse des structures fines oscillantes qui apparaissent après les pics Auger permet d'obtenir des informations liées à l'ordre local.

Notre étude sur des matériaux massifs polycristallins (Fe, Co et Cu) et sur l'interface Co/Si(111) bien connue, montre que ces oscillations dans les spectres Auger (EXFAS : Extended Fine Auger Structure) peuvent être interprétées effectivement en terme d'ordre local, de la même façon que l'EELFS et l'EXAFS.

Nous avons utilisé cette technique (EXFAS) ainsi que d'autres spectroscopies (AES, ELS, EELNES) pour étudier les propriétés physico-chimiques, structurales et électroniques du système Fe/Si(111). L'ensemble des résultats montre clairement que l'interface est diffuse à température ambiante jusqu'à des dépôts de 12Å de Fer. Pour des recouvrements plus importants (> 12Å) on observe la croissance d'un film de métal pur. A l'interface (pour des dépôts inférieurs à 4Å) il se forme un composé mixte  $\text{FeSi}_x$  avec  $1 \leq x \leq 2$ .

---

## MOTS-CLES

PERTES D'ENERGIE ELECTRONIQUE  
DENSITE D'ETATS VIDES  
STRUCTURES FINES APRES LES SEUILS DE PERTES  
STRUCTURES FINES DES ELECTRONS AUGER  
ORDRE LOCAL  
INTERFACE Co-Si  
INTERFACE Fe-Si

