



**HAL**  
open science

## Métallurgie du système Rh-Ga-As : détermination du diagramme ternaire et interdiffusion en phase solide dans le contact Rh/GaAs

R. Guérin, A. Guivarc'H, Y. Ballini, M. Secoué

► **To cite this version:**

R. Guérin, A. Guivarc'H, Y. Ballini, M. Secoué. Métallurgie du système Rh-Ga-As : détermination du diagramme ternaire et interdiffusion en phase solide dans le contact Rh/GaAs. *Revue de Physique Appliquée*, 1990, 25 (5), pp.411-422. 10.1051/rphysap:01990002505041100 . jpa-00246200

**HAL Id: jpa-00246200**

**<https://hal.science/jpa-00246200>**

Submitted on 4 Feb 2008

**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.

---

---

# REVUE DE PHYSIQUE APPLIQUÉE

---

---

Revue Phys. Appl. 25 (1990) 411-422

MAI 1990, PAGE 411

Classification

Physics Abstracts

64.80 — 68.22 — 68.55 — 72.80G — 73.40N

## Métallurgie du système Rh-Ga-As : détermination du diagramme ternaire et interdiffusion en phase solide dans le contact Rh/GaAs

R. Guérin (\*), A. Guivarc'h, Y. Ballini et M. Secoué (\*\*)

Centre National d'Etudes des Télécommunications LAB/OCM/MPA BP 40, 22301 Lannion Cedex, France

(Reçu le 12 décembre 1989, accepté le 5 février 1990)

**Résumé.** — Nous avons étudié conjointement le diagramme ternaire Rh-Ga-As et les interdiffusions en phase solide dans un contact Rh/GaAs. La détermination expérimentale du diagramme Rh-Ga-As a mis en évidence d'une part l'existence de trois phases ternaires, dont deux sont des solutions solides de substitution As-Ga respectivement dans  $Rh_2As$  et  $RhAs$ , et d'autre part les limites de la détermination expérimentale fondée sur le modèle de Miedema. Le diagramme a permis d'expliquer les diverses étapes de l'interaction entre une couche mince de rhodium et un substrat de GaAs lors de traitements thermiques de 250 °C à 600 °C.  $Rh_4GaAs$ , le seul ternaire stoechiométrique en arsenic et gallium n'a jamais été observé et, après recuits dans un four, la couche d'interaction est toujours formée d'un mélange de deux ou trois phases. L'étape finale à 600 °C est constituée de grains de  $RhGa$  et  $RhAs_2$ , les deux composés en équilibre thermodynamique avec GaAs ; elle fait apparaître le composé métallique  $RhGa$  comme un candidat potentiel pour la réalisation de contacts thermiquement stables. Ce travail confirme la nécessité absolue de la détermination expérimentale des diagrammes ternaires pour la compréhension des interdiffusions dans les contacts Metal/Semiconducteur III-V.

**Abstract.** — We have jointly studied the Rh-Ga-As ternary phase diagram and the solid phase interdiffusions in a Rh/GaAs contact. The experimental determination of the Rh-Ga-As diagram shows on one hand the existence of three ternary phases, of whom two are As-Ga substitutional solid solutions, in  $Rh_2As$  and  $RhAs$  respectively, and on the other hand the limitation of the determination based on Miedema's model. With the help of the ternary diagram, we account for the successive stages of the interaction between a rhodium thin film and a GaAs substrate during the thermal processing, from 250 °C to 600 °C. We have never observed  $Rh_4GaAs$ , the only ternary compound with a equiatomic stoichiometric unity ratio between gallium and arsenic : the interaction layer after furnace annealing is always composed of mixtures of two or three phases. The 600 °C last stage is a mixture of  $RhGa$  and  $RhAs_2$  grains, this two compounds in thermodynamic balance with GaAs. This stage designates the metallic compound  $RhGa$  as a potential candidate for thermally stable contacts. This work confirms the absolute necessity of experimentally determining the ternary diagrams to interpret interdiffusions in metal/III-V semiconductor contacts.

### Introduction.

La technologie des composants électroniques à base de GaAs se heurte depuis de nombreuses années aux problèmes liés au manque de stabilité, de fiabilité et de reproductibilité de fabrication des contacts électri-

ques sur GaAs. Dans le but de trouver une solution à ces difficultés, de nombreuses études ont été réalisées récemment afin de mieux comprendre la métallurgie des interfaces métal/GaAs. Il est nécessaire de trouver une métallisation qui ne réagit pas avec le substrat et ne diffuse pas à l'extérieur. Elle ne doit pas non plus fondre durant les processus ultérieurs de fabrication des composants et, bien entendu, doit présenter une faible résistivité électrique.

Depuis quelques années, de nombreuses études ont été menées sur les structures M/GaAs pour

---

(\*) Adresse permanente : Laboratoire de Chimie Minérale B, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex, France.

(\*\*) Adresse actuelle : Thomson Semiconducteur, DAG, BP 48, 91401 Orsay, France.

M = Pd, Pt, Co, Ni, Ir [1-25]. De manière à identifier les phases binaires et/ou ternaires se formant par interdiffusion en phase solide, la connaissance détaillée des diagrammes ternaires M-GaAs est apparue comme de plus en plus indispensable [26-29]. De plus, grâce à la détermination des phases en équilibre thermodynamique avec GaAs, le diagramme permet également de sélectionner les composés métalliques binaires ou ternaires susceptibles d'être des candidats prometteurs pour la réalisation de contacts métal/GaAs, thermiquement stables.

Ainsi par exemple, dans le cas du nickel, nous avons étudié conjointement le diagramme ternaire Ni-Ga-As et les interdiffusions en phase solide Ni/GaAs [30-33]. L'apport du diagramme a permis d'interpréter de façon univoque les mécanismes d'interdiffusion qui étaient jusqu'à ce jour mal compris. Par extension, la réalisation de structures épitaxiées  $\text{Ni}_3\text{Ga}_2$ , NiGa et  $\text{Ni}_2\text{Ga}_3$  sur GaAs (001) et (111) a été effectuée [34-37].

Selon un processus analogue, nous avons entrepris l'étude des mécanismes d'interdiffusion d'une couche mince de rhodium sur GaAs, le rhodium ayant été choisi pour sa bonne conductivité électrique et thermique ; de plus relativement peu de travaux ont été consacrés à l'étude de la structure Rh/GaAs [24, 38-40]. Dès lors la détermination du diagramme ternaire Rh-Ga-As était une étape obligée. Ce sont ces résultats que nous nous proposons d'exposer et de comparer dans ce présent travail.

## 1. Diagramme ternaire Rh-Ga-As.

**1.1 BINAIRES Rh-As ET Rh-Ga.** — Bien que les systèmes binaires Rh-As [41-44] et Rh-Ga [45-48] aient déjà été étudiés, il nous est paru fondamental, préalablement à l'élaboration du diagramme ternaire, de préciser la nature des composés binaires ; dans ce but nous avons repris l'étude de ces deux systèmes [49-53].

Le système binaire Rh-As est constitué de six phases :  $\text{RhAs}_3$  de type skutterudite [41] ;  $\text{RhAs}_2$  de type arsénopyrite [41-43], RhAs de type MnP [41],  $\text{Rh}_{9+x}\text{As}_7$  [51],  $\text{Rh}_{12}\text{As}_7$  de type  $\text{Cr}_{12}\text{P}_7$  [49, 50] et  $\text{Rh}_2\text{As}$  [41, 42, 44] qui présente deux variétés allotropiques : une forme basse température de type antifuorine et une forme haute température de type  $\text{Co}_2\text{P}$ , température de transition à  $683^\circ\text{C}$  [52, 53] précisant [42]. A l'exception de  $\text{Rh}_{9+x}\text{As}_7$  qui présente un domaine d'homogénéité pour  $0 < x < 1,5$  indépendant de la température, les autres phases du système Rh-As apparaissent comme des composés définis. Nous avons élucidé la structure des deux phases  $\text{Rh}_{12}\text{As}_7$  et  $\text{Rh}_{10,5}\text{As}_7$  dont seule l'existence avait été signalée auparavant [42] : ces deux phases montrent de grandes similitudes structurales et nous

avons établie leur parenté avec le type  $\text{Cr}_{12}\text{P}_7$  [49-51].

Le système Rh-Ga est constitué de quatre phases : RhGa de type CsCl [45, 48],  $\text{Rh}_{10}\text{Ga}_{17}$  [46, 48],  $\text{RhGa}_3$  de type  $\text{CoAl}_3$  [45, 48] et  $\text{Rh}_2\text{Ga}_9$  de type  $\text{Co}_2\text{Al}_9$  [47]. Notre étude confirme l'existence de ces binaires à l'exception de  $\text{Rh}_{10}\text{Ga}_{17}$  que nous n'avons pas observé dans nos conditions expérimentales. Aucun domaine d'homogénéité apparent n'a été mis en évidence pour les phases RhGa,  $\text{RhGa}_3$  et  $\text{Rh}_2\text{Ga}_9$  ; enfin il est à noter que le rhodium ne dissout pratiquement pas de gallium.

Les données cristallographiques des systèmes Rh-As et Rh-Ga sont rassemblées dans le tableau I.

**1.2 MÉTHODE EXPÉRIMENTALE.** — Les échantillons pour la réalisation du diagramme ternaire ont été préparés à partir des éléments : rhodium (Johnson-Matthey 99,9 %) et arsenic de variété  $\beta$  (Kochlight m6N) sous forme de poudres, le gallium (Alusuisse m6N) sous forme de morceaux.

La méthode de synthèse consiste à chauffer ces éléments en proportions définies dans des ampoules de silice scellées sous vide ( $10^{-3}$  Torr) ; préalablement le rhodium et l'arsenic sont compactés ensemble sous forme d'une pastille cylindrique ( $\varnothing = 6$  mm), la quantité adéquate de gallium étant introduite directement dans l'ampoule. La température de réaction est alors de  $700^\circ\text{C}$  et la durée de l'ordre de 48 h. Après broyage et pastillage, les échantillons sont alors recuits en ampoules scellées à  $1\,000^\circ\text{C}$  pendant 72 h et refroidis par trempe dans l'eau froide. Exceptionnellement pour des compositions monophasiques, il a été procédé à des descentes lentes en température dans le but d'obtenir des monocristaux de dimension suffisante pour une étude structurale ( $20^\circ\text{C/h}$  jusqu'à  $500^\circ\text{C}$  puis  $50^\circ\text{C/h}$  de  $500^\circ\text{C}$  à l'ambiante). Quelle que soit la procédure de refroidissement, aucune modification significative dans la nature et la structure cristalline des composés formés n'a été observée.

Les produits de réaction ont été analysés à l'aide d'un diffractomètre X rigaku CN 2155 D5 équipé d'un monochromateur arrière en quartz ( $\lambda K\alpha_1 = 1,54051 \text{ \AA}$ ) ; l'alignement du goniomètre a été vérifié en utilisant le silicium comme étalon interne (Johnson-Matthey 5N,  $a = 5,43107 \text{ \AA}$ ). L'utilisation classique des techniques radiocristallographiques sur monocristal (Weissenberg, Laue, Burger) a permis la détermination de la symétrie et des paramètres approchés des mailles cristallines. L'affinement des paramètres sur poudre a été réalisé à l'aide du programme PAFI implanté sur micro-ordinateur PDP 11/60. Enfin la qualité et la pureté des monocristaux ont été contrôlées par microscopie à balayage (JEOL JSM 35F) et par microanalyse à l'aide d'un spectromètre à dispersion d'énergie Tracor TN 2000 implanté sur le microscope.

Tableau I. — *Données cristallographiques des binaires Rh<sub>x</sub>As<sub>y</sub> et Rh<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>.*[Cristallographic data for Rh<sub>x</sub>As<sub>y</sub> and Rh<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub> binaries.]

Composé	Symétrie	Groupe spatial	Structure-type	Paramètres (Å)	Références
$\alpha$ Rh <sub>2</sub> As	cubique	Fm3m	Anti CaF <sub>2</sub>	$a = 5,6753 (3)$	[52, 53]
$\beta$ Rh <sub>2</sub> As	orthorh.	Pnma	Co <sub>2</sub> P	$a = 5,904 (1)$ $b = 3,918 (1)$ $c = 7,352 (1)$	[44, 52, 53]
Rh <sub>12</sub> As <sub>7</sub>	hexag.	P6 <sub>3</sub> /m	Cr <sub>12</sub> P <sub>7</sub> déf.	$a = 9,297 (1)$ $c = 3,657 (1)$	[49, 50]
Rh <sub>9+x</sub> As <sub>7</sub>	hexag.	P6 <sub>3</sub> /m	Cr <sub>12</sub> P <sub>7</sub> déf.	$a = 9,219 (2)$ $c = 3,532 (1)$ pour $x = 1,5$	[49, 51]
RhAs	orthorh.	Pnma	MnP	$a = 5,645$ $b = 3,595$ $c = 6,061$	[41, 53]
RhAs <sub>2</sub>	monocl.	P2 <sub>1</sub> /c	FeAsS	$a = 6,059 (5)$ $b = 6,080 (1)$ $c = 6,149 (4)$ $\beta = 114,74^\circ (3)$	[42, 43, 49]
RhAs <sub>3</sub>	cubique	Im3	CoAs <sub>3</sub>	$a = 8,453$	[41]
RhGa	cubique	Pm3m	CsCl	$a = 3,00$	[45]
Rh <sub>10</sub> Ga <sub>17</sub>	quad.	P4̄c2	Rh <sub>10</sub> Ga <sub>17</sub>	$a = 5,813$ $c = 47,46$	[46]
RhGa <sub>3</sub>	quad.	P4̄n2	CoGa <sub>3</sub>	$a = 6,48$ $c = 6,55$	[45]
Rh <sub>2</sub> Ga <sub>9</sub>	monocl.	P2 <sub>1</sub> /a	Co <sub>2</sub> Al <sub>9</sub>	$a = 6,448$ $b = 6,405$ $c = 8,829$ $\beta = 96,85^\circ$	[47]

1.3 RÉSULTATS ET DISCUSSION. — La partie solidus du diagramme ternaire Rh-Ga-As à 1 000 °C est représentée sur la figure 1. Les conditions générales de construction d'un diagramme de ce type ont été décrites dans des publications antérieures [26, 28-30].

Les résultats concernant le diagramme ternaire Rh-Ga-As sont les suivants :

(i) Mise en évidence de trois phases ternaires que l'on peut considérer comme des solutions solides de substitution de l'arsenic par le gallium ; ces phases peuvent donc s'écrire : RhAs<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>, Rh<sub>2</sub>As<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub> et Rh<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>(As<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>). Elles sont situées dans la partie supérieure du diagramme et cristallisent toutes les trois dans la symétrie orthorhombique ; leurs caractéristiques cristallographiques sont rassemblées dans le tableau II.

— RhAs<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub> est une solution solide de substitution As-Ga dans RhAs ; ses limites d'homogénéité sont  $0 \leq x \leq 0,3$ . La structure est de type MnP.

— Rh<sub>2</sub>As<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub> est une solution solide de substitution As-Ga dans Rh<sub>2</sub>As, continue pour  $0 \leq x \leq 0,5$ . La structure est de type Co<sub>2</sub>P. La limite la plus riche en gallium de cette solution solide

correspond au composé Rh<sub>4</sub>GaAs qui est équiatomique en gallium et en arsenic.

— Rh<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>(As<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>) est la phase ternaire la plus originale du diagramme, puisque non dérivée d'un binaire. Ses limites d'homogénéité sont  $0 \leq x \leq 0,4$ . La résolution structurale de Rh<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>As, limite inférieure de la concentration en gallium de cette solution solide, a été réalisée sur monocristal ( $R = 0,060$ ,  $R_w = 0,073$  pour 376 réflexions indépendantes  $I > 3 \sigma(I)$ ). Elle montre une structure ordonnée de type Rh<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub> [54].

D'une manière générale, il apparaît une très étroite corrélation entre les composés ternaires du système Rh-Ga-As et les binaires du système Rh-Ge. En effet dans le système Rh-Ge existent trois composés Rh<sub>2</sub>Ge, Rh<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub> et RhGe de symétrie orthorhombique [55] : Rh<sub>2</sub>Ge de type Co<sub>2</sub>P, Rh<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub> composé éponyme, RhGe de type MnP (Tab. II). [Le système Rh-Ge ne comporte qu'une seule autre phase, Rh<sub>17</sub>Ge<sub>22</sub>, de structure tétragonale assez complexe (cf. Jeitschko and Parthé, *Acta cryst.* 22 (1967) 417-430)].

Cette analogie cristallochimique entre les binaires Rh-Ge et les ternaires Rh-Ga-As est cependant

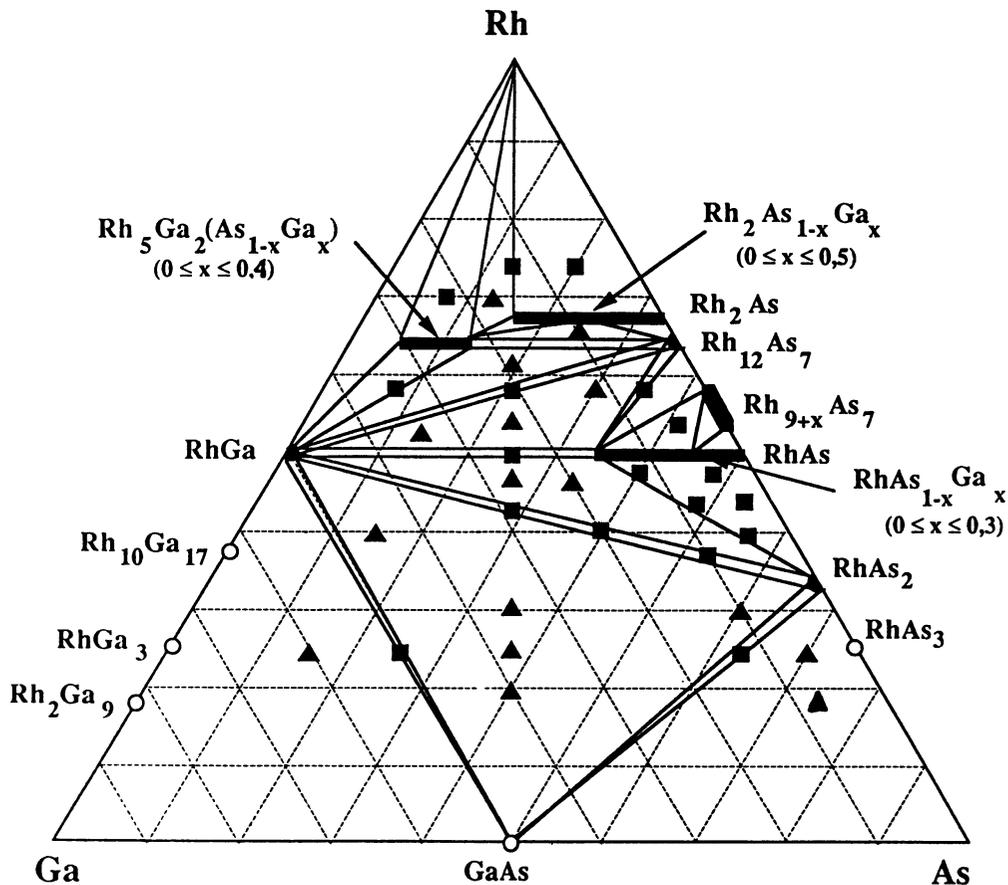


Fig. 1. — Section isotherme de la portion solidus du diagramme ternaire Rh-Ga-As (% at.) à 1 000 °C. Les régions di- et triphasiques sont représentées par les symboles (■) et (▲). Les compositions monophasiques étudiées sont données dans le tableau II.

[Isothermic section of the solidus of Rh-Ga-As ternary diagram at 1 000 °C (atomic per cent). The di- and triphasic regions are represented by full squares and full triangles respectively. The monophasic composition which are studied are reported in table II.]

cohérente puisque le germanium ( $Z = 32$ ) occupe dans le tableau périodique une position intermédiaire entre le gallium ( $Z = 31$ ) et l'arsenic ( $Z = 33$ ); ainsi le pseudoatome « GaAs » est donc parfaitement isoélectronique du germanium. Enfin il faut noter que le rayon covalent du germanium (1,23 Å) est également compris entre ceux du gallium (1,26 Å) et de l'arsenic (1,18 Å) [56]. Ceci transparaît dans le tableau II puisque les volumes de maille des binaires RhGe sont quasi identiques à ceux des ternaires RhGaAs pour leurs limites riches en gallium. L'analogie cristalochimique entre systèmes binaire métal-germanium et ternaire métal-Ga-As a déjà été notée dans les cas du manganèse, du fer et du cobalt [57].

(ii) Le seul binaire stable du système Rh-Ga est RhGa de type CsCl; en effet les autres binaires  $Rh_2Ga_9$ , et  $RhGa_3$ , bien qu'observés parfois en première synthèse à 700 °C, disparaissent lors du recuit à 1 000 °C. De ce fait toutes les lignes d'équilibre du diagramme vont s'appuyer sur RhGa. A

l'inverse à 1 000 °C on observe cinq composés Rh-As, c'est-à-dire l'ensemble des composés existants à l'exception de  $RhAs_3$  (détecté cependant après la première synthèse à 700 °C, mais sans doute instable à 1 000 °C); ceci entraîne un nombre non négligeable de lignes d'équilibre, par exemple  $Rh_{12}As_7$ -RhGa,  $RhAs_{0,7}Ga_{0,3}$ -RhGa ou  $RhAs_2$ -RhGa. Enfin il faut remarquer que la partie la plus délicate du diagramme se situe près des composés binaires Rh-As de rapport atomique Rh/As compris entre 1 et 2 ( $Rh_2As$ ,  $Rh_{12}As_7$  et  $Rh_{9+x}As_7$ ). La détermination des lignes d'équilibre a nécessité la préparation de nombreux échantillons qui faute de place ne sont pas tous répertoriés sur la figure 1.

(iii) Les seuls binaires en équilibre thermodynamique avec GaAs sont RhGa et  $RhAs_2$ , en aucune façon RhAs substitué. En outre il n'y a pas de ligne d'équilibre entre le rhodium et GaAs. Selon un schéma déjà observé pour d'autres systèmes, l'interdiffusion en phase solide d'une couche de rhodium

Tableau II. — Paramètres de maille des composés ternaires du système Rh-Ga-As et comparaison avec les binaires du système Rh-Ge.

[Lattice parameters of the ternary compounds of Rh-Ga-As system and comparison with binary compounds of Rh-Ge system.]

	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	
<u>Rh<sub>2</sub>As<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub> (0 ≤ x ≤ 0,5)</u>					
$\beta$ Rh <sub>2</sub> As ( $x = 0$ )	5,904(1)	3,918(1)	7,352(1)	170,1	} Co <sub>2</sub> P
Rh <sub>2</sub> As <sub>0,75</sub> Ga <sub>0,25</sub> ( $x = 0,25$ )	5,594(6)	4,004(3)	7,516(6)	168,3	
Rh <sub>2</sub> As <sub>0,5</sub> Ga <sub>0,5</sub> ( $x = 0,5$ )	5,431(1)	4,037(3)	7,587(7)	166,3	
<u>RhAs<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub> (0 ≤ x ≤ 0,3)</u>					
RhAs ( $x = 0$ )	5,645(3)	3,595(2)	6,061	123,0	} MnP
RhAs <sub>0,7</sub> Ga <sub>0,3</sub> ( $x = 0,3$ )	5,475(3)	3,588(2)	6,110(4)	120,0	
<u>Rh<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>(As<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>) (0 ≤ x ≤ 0,4)</u>					
Rh <sub>5</sub> Ga <sub>2</sub> As ( $x = 0$ )	5,463(4)	10,215(8)	4,019(3)	224,3	} Rh <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>
Rh <sub>5</sub> Ga <sub>2,4</sub> As <sub>0,6</sub> ( $x = 0,4$ )	5,377(1)	10,171(4)	4,059(1)	221,9	
<u>Rh-Ge</u>					
Rh <sub>2</sub> Ge	5,44	4,00	7,57	164,7	Co <sub>2</sub> P
Rh <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	5,42	10,32	3,96	221,5	Rh <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>
RhGe	5,70	3,25	6,48	120,0	MnP

sur GaAs doit donc suivre la ligne de composition verticale reliant Rh à GaAs. On peut donc supposer que la réaction va se poursuivre jusqu'à ce que la composition moyenne du film soit suffisamment riche en gallium et en arsenic de manière à ce que les phases formées soient en équilibre thermodynamique avec GaAs. Dès lors, l'on doit s'attendre à ce que RhGa et RhAs<sub>2</sub> soient les deux composés limites de la réaction Rh/GaAs. Le seul ternaire sur la ligne de composition Rh-GaAs dans le diagramme est Rh<sub>4</sub>GaAs; mais il devrait, vu sa forte teneur en rhodium, apparaître en tout début d'interaction.

## 2. Diagramme ternaire Rh-Ga-As : limite de l'estimation semi-empirique.

Le diagramme des phases condensées d'un système ternaire peut être déterminé théoriquement à partir des enthalpies de formation des divers composés définis qu'il comporte [29, 58].

En l'absence de données thermodynamiques expérimentales fiables pour le système Rh-Ga-As (hormis bien sûr pour GaAs), nous ne disposons que de données empiriques, principalement celles déduites du modèle « semi-empirique » de Miedema [59-61] qui permet d'évaluer l'enthalpie standard de formation (à 300 K) des composés binaires dont au moins un constituant est un métal de transition. Miedema *et al.* ont ajusté les paramètres caractéristiques de chaque élément chimique dans ce modèle à partir

des données thermodynamiques disponibles. Chelikowsky et Phillips [62] ont examiné en détail le contenu physique de ces paramètres.

Les enthalpies de formation des composés définis des systèmes binaires Rh-Ga et Rh-As, calculées dans le cadre de ce modèle, sont reportées dans le tableau III. Pour GaAs nous avons retenu la valeur optimisée par Tmar *et al.* [63], basée pour l'essentiel sur la détermination calorimétrique de Martosudirdjo et Pratt [64] (Kubaschewski donne la même

Tableau III. — Enthalpies de formation des composés définis des systèmes binaires Rh-Ga et Rh-As calculées dans le modèle de Miedema (sans la correction d'état semiconducteur pour RhAs<sub>2</sub> et RhAs<sub>3</sub>):  $-\Delta H_0$  (en kJ/mole atomes).[Enthalpies of formation for the compounds of the binary systems Rh-Ga and Rh-As, calculated by using the Miedema's model (without the semiconductor states correction for RhAs<sub>2</sub> and RhAs<sub>3</sub>):  $-\Delta H_0$  (in kJ/mole of atoms).]

RhGa	Rh <sub>10</sub> Ga <sub>17</sub>	RhGa <sub>3</sub>	Rh <sub>2</sub> Ga <sub>9</sub>	Rh <sub>2</sub> As
53,0	46,0	32,3	23,4	50,2
Rh <sub>12</sub> As <sub>7</sub>	Rh <sub>1,3</sub> As	RhAs	RhAs <sub>2</sub>	RhAs <sub>3</sub>
53,3	56,7	56,7	44,0	33,4

valeur dans sa compilation [65]); soit, convertie en unité SI utilisée dans le modèle de Miedema :  $(-40,9 \pm 0,6)$  kJ/mole d'atomes.

Avec ces valeurs le calcul des lignes d'équilibre conduit à un triangle de base RhGa-RhAs-GaAs au cœur du diagramme ternaire, contrairement au diagramme expérimental. Mais en fait il n'a pas été tenu compte dans ce premier calcul d'une correction pour les semiconducteurs, pour exprimer la stabilisation énergétique complémentaire due à l'ouverture d'une bande interdite dans la structure électronique.

Miedema *et al.* (cf. Fig. 20 in Ref. [59] et commentaires associés) suggèrent une correction additive sous forme d'une loi de type linéaire (représentée sur leur figure mais non explicite dans leur article) :  $-\Delta H_{SC} \approx 10 + 18 G$  ( $\Delta H$  en kJ/mole d'atomes,  $G$  largeur de bande interdite en eV).

Or, si la plupart des dix composés binaires du système Rh-Ga-As sont bien métalliques, deux d'entre eux (les plus riches en arsenic) sont des semiconducteurs : RhAs<sub>2</sub> et RhAs<sub>3</sub> (Hulliger [43] indique une bande interdite « de l'ordre de 1 eV » ; les mesures électriques sur les composés les plus

riches en arsenic produits dans les réactions en couches minces confirment que ces composés ne sont pas métalliques [53, 66]).

Malgré cette double imprécision (loi de correction et largeur de la bande interdite), il convient par conséquent d'attribuer des valeurs plus élevées aux enthalpies de formation de RhAs<sub>2</sub> et RhAs<sub>3</sub>, respectivement de l'ordre de 70 et 60 kJ/mole atomes.

C'est largement suffisant pour stabiliser la ligne d'équilibre RhAs<sub>2</sub>-RhGa au détriment de la ligne RhAs-GaAs (à partir des valeurs du tableau III, il suffit d'ajouter 9 kJ/mole atomes à l'enthalpie de formation de RhAs<sub>2</sub> pour obtenir ce résultat). Le diagramme ternaire qui en résulte (Fig. 2) ressemble alors fortement au diagramme expérimental, les différences provenant de l'absence de composés définis ternaires dans le modèle semi-empirique (dans le triangle supérieur Rh-RhGa-RhAs).

Ce résultat confirme que le modèle semi-empirique de Miedema [59-61] permet d'évaluer les principales caractéristiques d'un diagramme ternaire M-Ga-As [29, 58] à condition d'effectuer la correction appropriée pour les éventuelles phases semiconduc-

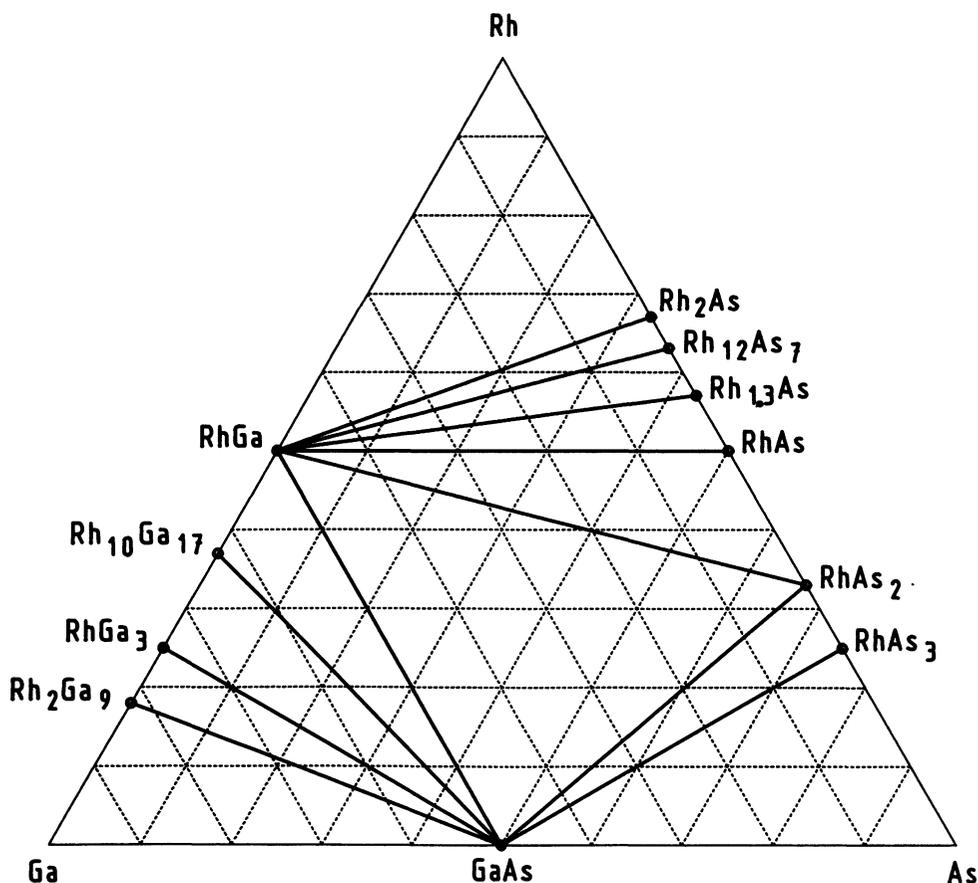


Fig. 2. — Diagramme ternaire Rh-Ga-As déduit du modèle de Miedema (avec correction d'état semiconducteur pour RhAs<sub>2</sub> et RhAs<sub>3</sub>).

[Rh-Ga-As ternary phase diagram deduced from the Miedema's model (with the semiconductor states correction for RhAs<sub>2</sub> and RhAs<sub>3</sub>).]

trices. Cette approche semi-empirique peut être développée pour prendre en compte des composés ternaires (à condition toutefois que leur structure soit suffisamment connue) (cf. paragraphes IV.1.2 et IV.1.4 de la Réf. [61]). Mais seule une détermination expérimentale minutieuse permet de révéler l'existence de composés ternaires ainsi que l'extension des domaines d'existence des diverses phases.

### 3. Interdiffusions entre une couche mince de Rhodium et un substrat de GaAs.

**3.1 SITUATION DU SUJET.** — Le contact Rh/GaAs a été fort peu étudié jusqu'à présent et à notre connaissance seules quatre publications rapportent des informations sur le sujet. Tout d'abord, le travail déjà ancien (1975) de Todd *et al.* [38] concerne des films de  $\approx 100$  nm de rhodium déposés sur GaAs à température ambiante par pulvérisation cathodique après nettoyage *in situ* du substrat par pulvérisation inverse. Ces auteurs ont ensuite suivi l'évolution des contacts en fonction de traitements thermiques entre 350 °C et 500 °C. Ils constatent que la résistance de couche passe par un maximum après transformation totale du rhodium et proposent comme état final aux températures inférieures à 500 °C une structure en couches bien définies du type RhGa/RhAs/GaAs. Yu *et al.* [39] ont déposé à l'aide d'un canon à électrons, dans un vide de  $10^{-6}$  Torr, des films de 15 et 60 nm de rhodium sur des substrats de GaAs (001) dopés  $n(10^{17} \text{ cm}^{-3})$  nettoyés chimiquement *ex situ*. L'évolution métallurgique et électrique ( $I-V$ ) des contacts Schottky ainsi formés entre 300 °C et 800 °C a été étudiée. A 400 °C les phases observées sont RhGa et RhAs et à partir de 500 °C, RhGa et RhAs<sub>2</sub>. Packer et Gronsky [40] ont étudié des échantillons équivalents en microscopie électronique par transmission (MET). Ils ont montré que le rhodium était l'espèce diffusante lors de l'interaction. Ils confirment la formation de RhGa et RhAs<sub>2</sub> à haute température, mais émettent des doutes sur l'identification du composé Rh-As qui apparaît à 400 °C (RhAs, RhAs<sub>2</sub>...).

Enfin, après un recuit de 20 min à 600 °C d'un contact (12 nm Rh)/GaAs, Sands *et al.* [24] ont mis en évidence en MET la présence de grains de RhGa et RhAs<sub>2</sub>, latéralement séparés et de 50 nm de diamètre. A l'inverse des grains de RhAs<sub>2</sub>, les grains de RhGa sont fortement texturés. De plus Sands *et al.* [24] ont montré que l'apparition de couches continues et juxtaposées des divers composés ne se produisait que pour des épaisseurs de couches supérieures à la dimension des grains de composés.

**3.2 CONDITIONS EXPÉRIMENTALES.** — Notre étude se singularise par le fait que nous avons travaillé dans des conditions d'ultra vide ( $qq \times 10^{-10}$  Torr) à l'aide d'un bâti d'épitaxie par jets moléculaires

Riber 2300 et que le rhodium a été déposé sur des couches tampons épitaxiées de GaAs (001) non dopées sans remise à l'atmosphère des substrats. Aucune trace d'oxydes n'était donc présente entre le rhodium et le GaAs. Les dépôts de rhodium, de 15 nm et 37 nm d'épaisseurs, ont été réalisés sur des substrats maintenus à des températures allant de l'ambiante à 600 °C. Les traitements thermiques réalisés dans la gamme 300 °C-600 °C ont été effectués soit *in situ* sous ultra vide immédiatement après le dépôt, soit *ex situ* dans un four sous balayage d'azote hydrogéné. Le but de ce travail étant de déterminer la nature des phases cristallines susceptibles de se former dans diverses conditions expérimentales et de tester leur stabilité thermique, nous avons limité la caractérisation des échantillons à la détermination des phases majoritaires à l'aide de la diffraction des rayons X en incidence rasante et à la mesure de la résistance carrée des couches obtenue par la méthode des 4 pointes alignées.

**3.3 RÉSULTATS.** — L'effet des traitements thermiques de 1 h effectués dans un four sur une structure (37 nm Rh)/GaAs apparaît sur les diagrammes de diffraction reportés sur la figure 3. Le dépôt de rhodium a été réalisé à une température de substrat relativement basse ( $T_s \approx 100$  °C) pour éviter la formation de composés définis lors du dépôt. Le recuit à 350 °C (Fig. 3a) augmente la texture du film de rhodium ( $\{111\} \text{Rh} // \{100\} \text{GaAs}$ ) mais aucun composé n'est détecté sur le diagramme. A 450 °C (Fig. 3b) le rhodium a totalement interagi avec le substrat de GaAs pour former les alliages RhGa et RhAs<sub>0,7</sub>Ga<sub>0,3</sub>. L'extrémité RhAs<sub>0,7</sub>Ga<sub>0,3</sub> de la solution solide RhAs<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub> se différencie du binaire RhAs par ses distances interréticulaires  $d_{(111)}$  (respectivement 2,694 Å et 2,712 Å) et  $d_{(211)}$  (respectivement 2,050 Å et 2,085 Å). L'interaction se poursuit à 500 °C et conduit aux composés RhGa et RhAs<sub>2</sub> (Fig. 3c). La texture du composé RhGa ( $\{011\} \text{RhGa} // \{100\} \text{GaAs}$ ) est d'autant plus prononcée que la température de recuit est élevée. Les composés RhAs<sub>0,7</sub>Ga<sub>0,3</sub> et RhAs<sub>2</sub>, dont les anneaux de diffraction présentent des renforcements caractéristiques, sont eux aussi texturés. Le tableau IV résume l'ensemble des résultats des expériences de diffraction sur les dépôts de 15 et 37 nm de rhodium.

L'interaction est légèrement plus rapide pour la couche de rhodium d'épaisseur 15 nm : d'une part à 400 °C l'ensemble du rhodium s'est transformé en (RhGa + RhAs<sub>0,7</sub>Ga<sub>0,3</sub>) alors que sur la couche plus épaisse le composé Rh<sub>12</sub>As<sub>7</sub>, plus riche en rhodium que RhAs, est encore présent ; d'autre part à 450 °C il y a déjà apparition du composé RhAs<sub>2</sub>, ce qui n'est pas le cas pour la couche de 37 nm d'épaisseur.

Les résultats des recuits de 15 min sous vide sont aussi reportés dans le tableau IV (l'incertitude sur les températures est alors de l'ordre de 50 °C). La

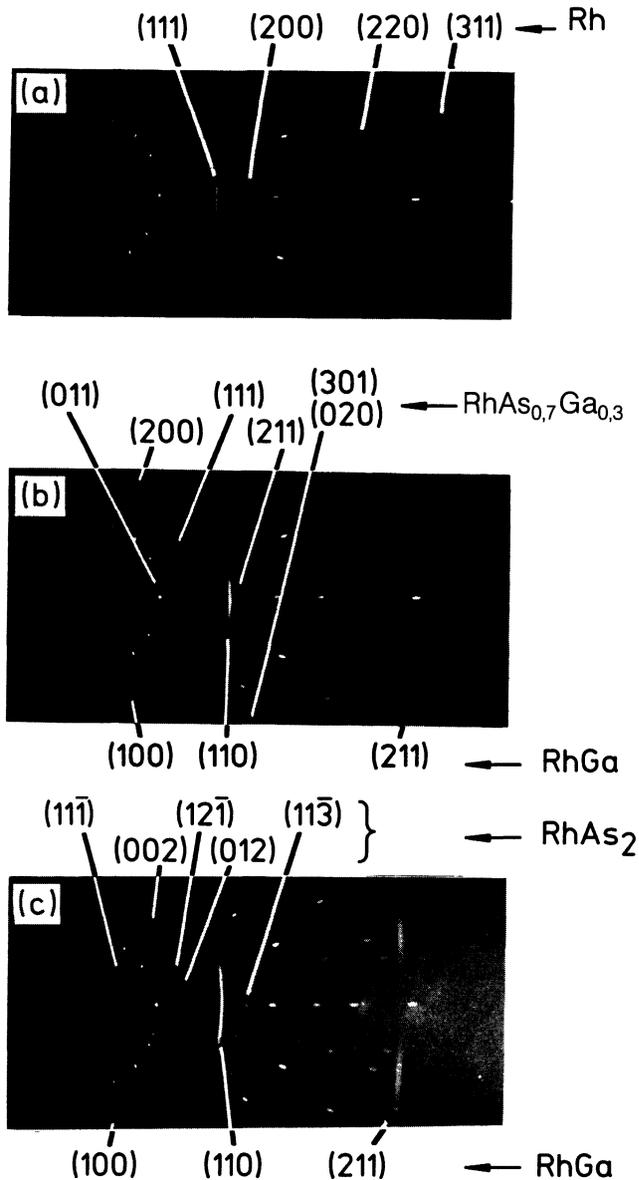


Fig. 3. — Diagrammes de diffraction de rayons X d'un système (37 nm Rh)/GaAs (001), obtenus sous une incidence rasante de  $15^\circ$  dans une chambre de type Debye-Sherrer, à l'aide de la raie  $\text{Cu K}\alpha$  filtrée, après des recuits de 1 h à a)  $350^\circ\text{C}$ , b)  $450^\circ\text{C}$  et c)  $550^\circ\text{C}$ .

[x-ray diffraction patterns of the Rh/(001) GaAs system obtained at a glancing angle of  $15^\circ$  in a Debye-Sherrer-type camera with filtered  $\text{Cu K}\alpha$  radiation after annealing for 1 h at a)  $350^\circ\text{C}$ , b)  $450^\circ\text{C}$  and c)  $550^\circ\text{C}$ .]

formation de composés commence à plus basse température ( $\approx 300^\circ\text{C}$ ) mais les diverses étapes de l'interaction restent les mêmes. De plus il est important de noter qu'à partir de  $\approx 450^\circ\text{C}$ , du fait de la sublimation de l'arsenic, seul le composé RhGa est obtenu. Dans ce cas RhGa est très peu texturé comme le montre le diagramme de la figure 4 et la couche n'est pas latéralement homogène. A partir de  $550^\circ\text{C}$  une dégradation du substrat se produit,

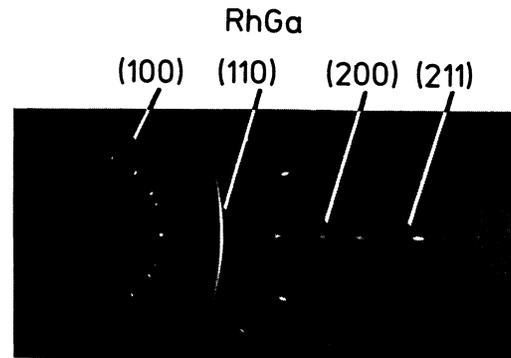


Fig. 4. — Diagramme de diffraction de rayons X en incidence rasante obtenu sur un échantillon (37 nm Rh)/GaAs (001) recuit sous vide pendant 15 min à  $500^\circ\text{C}$ .

[Glancing angle x-ray diffraction pattern of a (37 nm Rh)/GaAs (001) after annealing under vacuum for 15 min at  $500^\circ\text{C}$ .]

accompagnée d'une détérioration de la surface et de la formation de plusieurs composés.

Ces résultats sont très proches des observations effectuées après dépôt de rhodium sur substrat chauffé. Les interactions se produisent à encore plus basse température et du fait de la sublimation de l'arsenic nous avons obtenu le composé RhGa seul dès  $400^\circ\text{C}$ , le composé  $\text{RhAs}_2$  n'ayant jamais été observé.

La figure 5 présente la variation de la résistance carré  $R_\square$  des couches en fonction des traitements thermiques. Dans le cas de la couche de 15 nm d'épaisseur, on observe à  $350^\circ\text{C}$  une augmentation importante du  $R_\square$ . La diffraction des rayons X fait simplement apparaître une accentuation de la texture du film de rhodium liée à une augmentation de la taille des grains. La variation de résistivité est due vraisemblablement à une saturation des joints de grains de la couche en arsenic et/ou gallium provenant du substrat. En effet lors de dépôts identiques réalisés sur GaAs et sur silicium passivé à  $T_s \approx 175^\circ\text{C}$  les résistances obtenues étaient respectivement égales à  $85\ \Omega$  et  $6\ \Omega$ , mettant en évidence l'influence du substrat de GaAs. De plus nous avons observé par ailleurs [53, 66] que la présence d'As ou de Ga dans une couche de rhodium augmentait sa résistivité. Après recuit à  $400^\circ\text{C}$ , la transformation du rhodium en un mélange ( $\text{RhGa} + \text{RhAs}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}$ ) se traduit par une diminution de résistance suivie à  $450^\circ\text{C}$  d'une augmentation importante liée à la nucléation du composé semiconducteur  $\text{RhAs}_2$  et à la désorganisation qui en résulte. Entre  $500^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$  la couche constituée de ( $\text{RhGa} + \text{RhAs}_2$ ) voit sa conductivité s'améliorer du fait d'une réorganisation de sa structure et, en particulier, d'une augmentation de la texture des grains de RhGa qui assurent la conduction du courant (pour les épais-

Tableau IV. — Phases cristallines observées par diffraction de rayons X après recuits dans un four et sous vide et après dépôts de rhodium à diverses températures.

[Crystalline phases observed by x-ray diffraction after anneals in a furnace and under vacuum and after rhodium deposition at various temperatures.]

Températures de recuit ou de dépôt (°C)	Recuit dans un four (1 h) $T_s = 100^\circ\text{C}$		Recuit sous vide ( $\approx 15$ min) $T_s = 100^\circ\text{C}$	Dépôts à température croissante
	$e_{\text{Rh}} = 15$ nm	$e_{\text{Rh}} = 37$ nm		
Après dépôt à $T_s = 100^\circ\text{C}$	Rh	Rh	Rh	Rh
250	Rh	Rh		RhGa+RhAs <sub>0,7</sub> Ga <sub>0,3</sub>
300	Rh	Rh	RhGa+RhAs <sub>0,7</sub> Ga <sub>0,3</sub>	RhGa+RhAs <sub>0,7</sub> Ga <sub>0,3</sub>
350	Rh	Rh		RhGa+ $\epsilon$ RhAs <sub>0,7</sub> Ga <sub>0,3</sub>
400	RhGa+RhAs <sub>0,7</sub> Ga <sub>0,3</sub>	RhGa+Rh <sub>12</sub> As <sub>7</sub> +RhAs <sub>0,7</sub> Ga <sub>0,3</sub>	RhGa+RhAs <sub>2</sub>	RhGa
450	RhGa+RhAs <sub>0,7</sub> Ga <sub>0,3</sub> +RhAs <sub>2</sub>	RhGa+RhAs <sub>0,7</sub> Ga <sub>0,3</sub>	RhGa	
500	RhGa+RhAs <sub>2</sub>	RhGa+RhAs <sub>2</sub>		
550	RhGa+RhAs <sub>2</sub>	RhGa+RhAs <sub>2</sub>	Dégradation du GaAs+ RhGa+binaires Rh-As+Ga	
600	RhGa+RhAs <sub>2</sub>	RhGa+RhAs <sub>2</sub>		

seurs de rhodium utilisées lors de la présente étude, les grains des divers composés sont latéralement juxtaposés et restent en contact avec le substrat [24]).

L'évolution de la résistance de la couche de 37 nm s'explique par des considérations équivalentes, le minimum observé à 400 °C provenant de la présence, en plus de RhGa et RhAs<sub>0,7</sub>Ga<sub>0,3</sub>, du composé Rh<sub>12</sub>As<sub>7</sub> qui est meilleur conducteur que RhAs<sub>0,7</sub>Ga<sub>0,3</sub>. Enfin il convient de signaler que les couches de plus faible résistivité ont été obtenues après recuit sous vide ou dépôt sur substrat chauffé lorsque l'ensemble du rhodium est transformé en RhGa : la couche obtenue présente alors une résistivité de  $\approx 30 \mu\Omega$  cm parfaitement compatible avec une utilisation en microélectronique.

#### 4. Discussion.

La détermination expérimentale du diagramme ternaire Rh-Ga-As a permis de mettre en évidence l'existence de 3 composés ternaires.

Lors des interdiffusions qui se produisent entre la couche mince de rhodium et le substrat (quand il n'y a pas de sublimation d'arsenic), la composition atomique moyenne des couches résultant des interactions doit toujours se situer sur la verticale joignant Rh à GaAs sur le diagramme ternaire. Nous avons reporté sur le diagramme simplifié de la figure 6 les 5 étapes de l'interaction que nous avons observées après recuits dans un four. On constate que les

phases ternaires [Rh<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>(As<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>) et Rh<sub>2</sub>As<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>] ne se forment pas par interdiffusion en phase solide au dessous de 600 °C, à l'inverse de ce qui se produit dans les systèmes Pd/GaAs [1-10] et Ni/GaAs [18-24, 30-33]. Ceci provient vraisemblablement du fait qu'il s'agit de composés hautes températures : en synthèse directe, ces composés ne sont obtenus qu'à une température de  $\approx 1000^\circ\text{C}$  à l'inverse des composés ternaires à base de Ni et de Pd qui peuvent se former dès 600 °C. Ce résultat implique que ni le binaire Rh<sub>2</sub>As, qui sous sa forme basse température ( $\alpha$ Rh<sub>2</sub>As) présente un faible désaccord de maille avec GaAs [67], ni Rh<sub>4</sub>GaAs, seul ternaire stœchiométrique en gallium et arsenic, ne peuvent être formés par simple interdiffusion en phase solide d'un couple Rh/GaAs.

On constate par ailleurs que les binaires basse température Rh<sub>10</sub>Ga<sub>17</sub>, RhGa<sub>3</sub> et Rh<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub>, qui *a priori* auraient pu eux aussi se former lors de recuit sous vide, n'ont jamais été détectés. Dans nos conditions expérimentales RhGa est le seul composé du système binaire Rh-Ga qui apparaisse. Conformément au diagramme de phases, il apparaît successivement en présence des composés Rh<sub>12</sub>As<sub>7</sub>, RhAs<sub>0,7</sub>Ga<sub>0,3</sub> et RhAs<sub>2</sub>. RhGa joue donc le rôle de composé clé autour duquel « pivote » l'interaction. Bien que aussi observé dans le cas de NiAl pour le système Ni/AlAs [68], on peut constater que le composé (M - élément III) joue assez rarement ce rôle, qui est généralement dévolu aux composés MAs ou MAs<sub>2</sub> : par exemple NiAs, PtAs<sub>2</sub> et

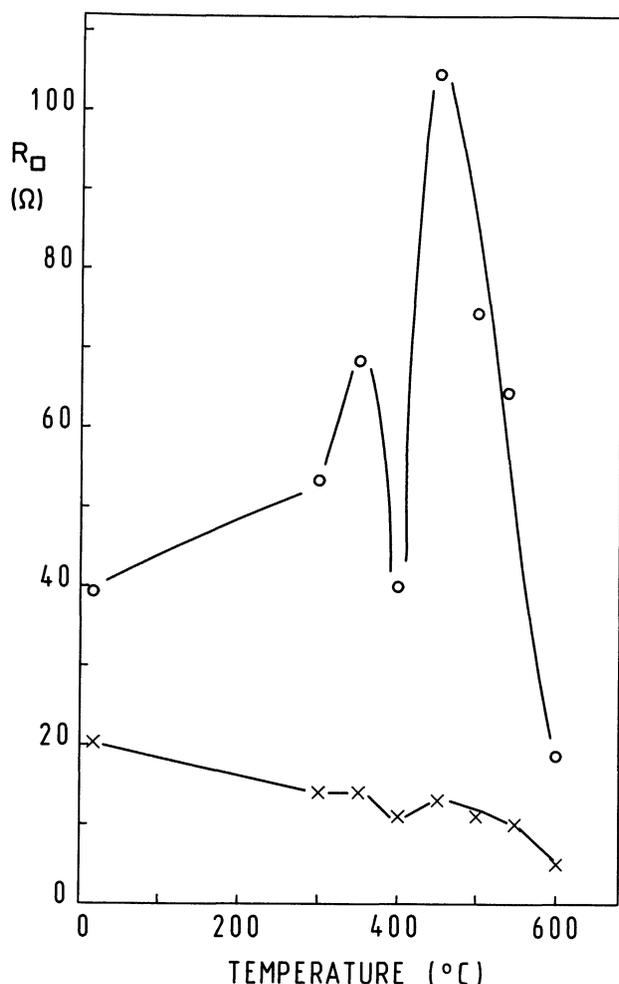


Fig. 5. — Variation de la résistance  $R_{\square}$  en fonction de la température des recuits de 1 h dans un four. O : (15 nm Rh)/GaAs et × : (37 nm Rh)/GaAs.

[Sheet resistance  $R_{\square}$  variations vs. the temperature of 1 h annealing in a furnace. (O) : (15 nm Rh)/GaAs and (x) : (37 nm Rh)/GaAs.]

$\text{IrAs}_2$  respectivement dans les systèmes Ni/GaAs [31], Pt/GaAs [11-13] et Ir/GaAs [25]. De plus, le composé préalablement identifié comme étant  $\text{RhAs}$  [38, 39] est en réalité l'extrémité de la solution solide  $\text{RhAs}_{1-x}\text{Ga}_x$ , de formule  $\text{RhAs}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}$ . Ceci explique que Todd *et al.* [38] aient détecté par analyse Auger une forte concentration de gallium dans leur couche de « RhAs ». Enfin, toujours en accord avec le diagramme, le stade final (étape 4 sur la Fig. 6) est constitué par les deux composés en équilibre thermodynamique avec GaAs, à savoir RhGa et  $\text{RhAs}_2$ .

Dans le cas de recuits sous vide ou de dépôts sur substrats chauffés le chemin suivi par la réaction quitte la verticale Rh-GaAs : du fait de la sublimation de l'arsenic, il oblique vers la gauche et s'arrête à RhGa.

A l'inverse, lors de l'étude du « dopage » de GaAs par du rhodium en cours de croissance par épitaxie

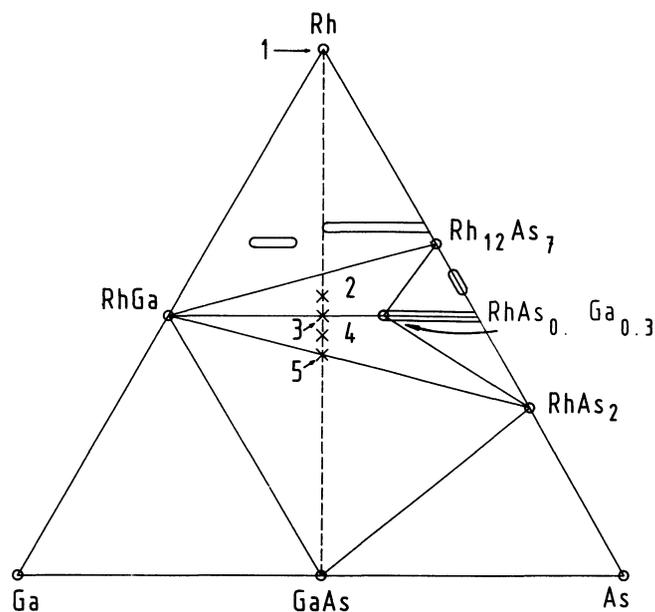


Fig. 6. — Les différentes étapes de l'interaction dans un système Rh/GaAs reportées sur le diagramme de phase Rh-Ga-As. Seuls sont indiqués les composés effectivement observés.

[The various stages of the Rh/GaAs interactions are reported on the Rh-Ga-As phase diagram. Only the observed compounds are outlined.]

par jets moléculaires, la formation de petits globules cohérents du composé basse température  $\text{RhAs}_3$  a été mise en évidence [69]. La croissance de GaAs s'effectuant vers 600  $^{\circ}\text{C}$  sous un excès d'arsenic, on se déplace dans ce cas vers la droite du diagramme ternaire et il n'est pas surprenant, le gallium étant impliqué dans la formation du GaAs, que les traces de rhodium s'associent à l'arsenic excédentaire pour former  $\text{RhAs}_3$ , le binaire Rh-As le plus arsénié. Lorsque des flux équivalents de Ga et de Rh sont dirigés vers le substrat de GaAs, toujours à 600  $^{\circ}\text{C}$  sous fort flux d'As, la couche obtenue est principalement constituée de grains de RhGa et de  $\text{RhAs}_3$  [70]. Dans tous les cas les grains de  $\text{RhAs}_3$  présentent vis-à-vis de GaAs la relation épitaxiale suivante :  $[100] (221) \text{RhAs}_3 // [110] (001) \text{GaAs}$ .

Du point de vue des applications au niveau des contacts électriques Métal/SC III V thermiquement stables, seuls sont potentiellement intéressants les matériaux conducteurs en équilibre thermodynamique avec les substrats semiconducteurs. Le rhodium, de la même façon que le composé  $\alpha$   $\text{Rh}_2\text{As}$  de maille cristalline très voisine de celle de GaAs [67], interagissent avec GaAs et conduisent finalement à un mélange ( $\text{RhGa} + \text{RhAs}_2$ ). En fait trois composés sont stables en présence de GaAs, à savoir RhGa,  $\text{RhAs}_2$  et  $\text{RhAs}_3$  : les deux derniers conduisant mal l'électricité, seul RhGa s'avère finalement être un candidat prometteur pour la microélectronique. Les

films de RhGa formés par interdiffusion sous vide n'étant pas réguliers, la codéposition de RhGa à partir de sources séparées de Rh et de Ga a été retenue. Les couches se présentent sous forme de grains de 100 nm de diamètre épitaxiés sur GaAs suivant l'orientation [100] (011) RhGa//[110](001) GaAs. Les structures RhGa/GaAs sont effectivement stables au moins jusqu'à 600 °C et les premiers résultats obtenus sont particulièrement encourageants [71].

## 5. Conclusion.

Les interdiffusions en phase solide dans un contact Rh/GaAs ont été étudiées. La détermination des

diverses étapes de l'interaction a nécessité la détermination expérimentale du diagramme ternaire Rh-Ga-As. Le seul composé stœchiométrique en arsenic et gallium, Rh<sub>4</sub>GaAs, n'a jamais été obtenu par interdiffusion en phase solide. L'étape finale après recuit à 600 °C, un mélange des composés RhAs<sub>2</sub> et RhGa, fait apparaître ce dernier, le seul des deux qui soit métallique, comme un candidat prometteur pour la réalisation de contacts thermiquement stables.

Enfin ce travail met clairement en évidence la nécessité absolue de la détermination expérimentale des diagrammes ternaires M-Ga-As pour la description et la compréhension des interdiffusions en phase solide dans les contacts M/GaAs.

## References

- [1] ZENG X. F. and CHUNG D. D. L., *J. Vac. Sci. Technol.* **21** (1982) 611-614.
- [2] OELHAFEN P., FREEOUF J. L., KUAN T. S., JACKSON T. N. and BATSON P. E., *J. Vac. Sci. Technol.* **B 1**(1983) 588-592.
- [3] KUAN T. S., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **31** (1984) 143-152.
- [4] KUAN T. S., FREEOUF J. L., BATSON P. E. and WILKIE E. L., *J. Appl. Phys.* **58** (1985) 1519-1525.
- [5] SANDS T., KERAMIDAS V. G., GRONSKY R. and WASHBURN J., *Mat. Lett.* **3** (1985) 409-413.
- [6] KOBAYASHI A., SAKURAI T., HASHIZUME T. and SAKATA T., *J. Appl. Phys.* **59** (1986) 3448-3453.
- [7] SANDS T., KERAMIDAS V. G., YU A. J., YU K. M., GRONSKY R. and WASHBURN J., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **54** (1986) 367-372.
- [8] SANDS T., KERAMIDAS V. G., GRONSKY R. and WASHBURN J., *Thin Solid Films* **136** (1986) 105-121.
- [9] SANDS T., KERAMIDAS V. G., YU A. J., YU K. M., GRONSKY R. and WASHBURN J., *J. Mater. Res.* **2** (1987) 262-275.
- [10] LIN J. C., HSIEH K. C., SCHULZ K. J. and CHANG Y. A., *J. Mater. Res.* **3** (1988) 148-163.
- [11] KUMAR V., *J. Phys. Chem. Solids* **36** (1975) 535-541.
- [12] CHANG C. C., MURARKA S. P., KUMAR V. and QUINTANA G., *J. Appl. Phys.* **46** (1975) 4237-4243.
- [13] FONTAINE C., OKUMURA T. and TU K. N., *J. Appl. Phys.* **54** (1983) 1404-1412.
- [14] YU A. J., GALVIN G. J., PALMSTRØM C. J. and MAYER J. W., *Appl. Phys. Lett.* **47** (1985) 934-936.
- [15] GENUT M. and EIZENBERG M., *Appl. Phys. Lett.* **50** (1987) 1358-1360.
- [16] PALMSTRØM C. J., CHANG C. C., YU A. J., GALVIN G. J. and MAYER J. W., *J. Appl. Phys.* **62** (1987) 3755-3762.
- [17] SHIAN F. Y., CHANG Y. A. and CHEN L. C., *J. Electron. Mater.* **17** (1988) 433-441.
- [18] OGAWA M., *Thin Solid Films* **70** (1980) 181-189.
- [19] LAHAV A. and EIZENBERG M., *Appl. Phys. Lett.* **45** (1984) 256-258.
- [20] LAHAV A. and EIZENBERG M., *Appl. Phys. Lett.* **46** (1985) 430-432.
- [21] LAHAV A., EIZENBERG M. and KOMEM Y., *J. Appl. Phys.* **60** (1986) 991-1001.
- [22] LAHAV A., EIZENBERG M. and KOMEM Y., *J. Appl. Phys.* **62** (1987) 1768-1777.
- [23] SANDS T., *J. Met.* **38** (1986) 31-33.
- [24] SANDS T., KERAMIDAS V. G., YU K. M., WASHBURN J. and KRISHNAN K., *J. Appl. Phys.* **62** (1987) 2070-2079.
- [25] YU K. M., SANDS T., JAKLEVIC J. M., HALLER E. E., *J. Appl. Phys.* **62** (1987) 1815-1820.
- [26] TSAI C. T. and WILLIAMS R. S., *J. Mater. Res.* **1** (1986) 352-360.
- [27] TSAI C. T. and WILLIAMS R. S., *J. Mater. Res.* **1** (1986) 820-826.
- [28] WILLIAMS R. S., LINCE J. R., TSAI T. C. and PUGH J. M., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **54** (1986) 335-339.
- [29] BEYERS R., KIM K. B. and SINCLAIR R., *J. Appl. Phys.* **61** (1987) 2195-2202.
- [30] GUÉRIN R. and GUIVARCH A., *J. Appl. Phys.* **66** (1989) 2122-2128.
- [31] GUIVARCH A., GUÉRIN R., CAULET J., PODOULEC A. and FONTENILLE J., *J. Appl. Phys.* **66** (1989) 2129-2136.
- [32] PODOULEC A., GUÉNAIS B., GUIVARCH A., GUÉRIN R. et CAULET J., *Vide Couches Minces* **241** (1988) 265-266.
- [33] GUIVARCH A., GUÉRIN R., PODOULEC A., CAULET J., GUÉNAIS B., BALLINI Y., DUPAS G., ROPARS G. et REGRENY A., *Vide Couches Minces* **241** (1988) 187-189.
- [34] GUIVARCH A., GUÉRIN R. and SECOUÉ M., *Electron. Lett.* **23** (1987) 1004-1005.
- [35] BALLINI Y., GUIVARCH A., CAULET J., CHOMETTE A. et LE MERDY B., *Rev. Phys. Appl.* **24** (1989) 71-78.

- [36] GUIVARC'H A., CAULET J., GUÉNAIS B., BALLINI Y., GUÉRIN R., POUDOULEC A. and REGRENY A., *J. Cryst. Growth* **95** (1989) 427-430.
- [37] GUÉNAIS B., POUDOULEC A., GUIVARC'H A., GUÉRIN R. and CAULET J., *Inst. Phys. Conf. Ser.* N° 100 : Section 8 (1989) 665-670.
- [38] TODD C. J., SPEIGHT J. D., ASHWELL G. W. B. and HECKINGBOTTOM R., Electrochemical Soc. Spring Meeting Toronto 1975, Extended Abstract N° 119, pp. 274-275.
- [39] YU K. M., CHEUNG S. K., SANDS T., JAKLEVIC J. M. and HALLER E. E., *J. Appl. Phys.* **61** (1987) 1099-1102.
- [40] PACKER S. L. and GRONSKY R., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **102** (1988) 245-248.
- [41] HEYDING R. D. and CALVERT L. D., *Can. J. Chem.* **39** (1961) 955-957.
- [42] QUESNEL J. C. and HEYDING R. D., *Can. J. Chem.* **40** (1962) 814-818.
- [43] HULLIGER F., *Phys. Lett.* **4** (1963) 282-283.
- [44] KJEKSHUS A. and SKAUG K. E., *Acta Chem. Scand.* **26** (1972) 2554-2556.
- [45] SCHUBERT K., LUKAS H. L., MEISSNER H. G. und BHAN S., *Z. Metallk.* **50** (1959) 534-540.
- [46] VÖLLENKLE H., WITTMANN A. und NOWOTNY H., *Monatsh. Chem.* **97** (1966) 506-516 et **98** (1967) 176-183.
- [47] EDHAMMAR L. E., *Acta Chem. Scand.* **24** (1970) 1457-1458.
- [48] YVON K. et FESCHOTTE P., *J. less-common Metals* **63** (1979) 1-13.
- [49] PIVAN J. Y., Thèse Université, Rennes, septembre 1985.
- [50] PIVAN J. Y., GUÉRIN R. and SERGENT M., *J. Less-common Metals* **107** (1985) 249-258.
- [51] PIVAN J. Y. and GUÉRIN R., *J. Less-common Metals* **144** (1988) 31-39.
- [52] SECOUÉ M., AUVRAY P., TOUDIC Y., BALLINI Y. et GUÉRIN R., *J. Cryst. Growth* **76** (1986) 135-141.
- [53] SECOUÉ M., Thèse Université, Rennes, juin 1987.
- [54] PIVAN J. Y., DEPUTIER S. et GUÉRIN R., *J. Less-common Metals* (à paraître).
- [55] GELLER S., *Acta Cryst.* **8** (1955) 15-21.
- [55bis] ZHURAVLEV N. N. and ZHDANOV G. S., *Kristallografiya* **1** (1956) 205-208.
- [56] PAULING L., Nature of the Chemical Bond, 3rd Edition (Cornell University Press, Ithaca, New York) 1960.
- [57] ELLNER M. and EL-BORAGY M., *J. Appl. Cryst.* **19** (1986) 80-85.
- [58] SCHMID-FETZER R., *J. Electron. Mater.* **17** (1988) 193-200.
- [59] MIEDEMA A. R., DE CHÂTEL P. F. and DE BOER F. R., *Physica* **100B** (1980) 1-28.
- [60] NIESSEN A. K., DE BOER F. R., BOOM R., DE CHÂTEL P. F., MATTENS W. C. M. and MIEDEMA A. R., *Calphad* **7** (1983) 51-70.
- [61] DE BOER F. R., BOOM R., MATTENS W. C. M., MIEDEMA A. R. and NIESSEN A. K., Cohesion in Metals (North Holland, Amsterdam) 1988.
- [62] CHELIKOWSKY J. R. and PHILLIPS J. C., *Phys. Rev. B* **17** (1978) 2453-2477.
- [63] TMAR M., GABRIEL A., CHATILLON C. and ANSARA I., *J. Cryst. Growth* **69** (1984) 421-441.
- [64] MARTOSUDIRDJO S. and PRATT J. N., *Thermochim. Acta* **10** (1974) 23-31.
- [65] KUBASCHEWSKI O. and ALCOCK C. B., Metallurgical thermochemistry (Pergamon, Oxford) 1979.
- [66] SECOUÉ M., GUÉNAIS B. et GUIVARC'H A., *Rev. Phys. Appl.* **22** (1987) 847-850.
- [67] GUIVARC'H A., SECOUÉ M., GUÉNAIS B., BALLINI Y., BADOZ P. A. and ROSENCHER E., *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 683-687.
- [68] GUÉRIN R., DEPUTIER S., CAULET J., MINIER M., POUDOULEC A., BALLINI Y., DUREL V., DUPAS G. and GUIVARC'H A., *Mat. Res. Soc.* (1989) fall meeting, Boston, accepté pour publication, vol. **160**.
- [69] GUÉNAIS B., GUIVARC'H A., CHAPLAIN R., POUDOULEC A. and GUILLOT G., *J. Cryst. Growth* **96** (1989) 119-126.
- [70] GUÉNAIS B., Communication privée.
- [71] GUIVARC'H A., SECOUÉ M. and GUÉNAIS B., *Appl. Phys. Lett.* **52** (1988) 948-950.
-