Croissance épitaxiale de CoSi_2 sur $\text{Si}(111)$ étudiée par photoémission

L. Haderbache, P. Wetzel, C. Pirri, J.C. Peruchetti, D. Bolmont, G. Gewinner

► To cite this version:

L. Haderbache, P. Wetzel, C. Pirri, J.C. Peruchetti, D. Bolmont, et al.. Croissance épitaxiale de CoSi_2 sur $\text{Si}(111)$ étudiée par photoémission. *Revue de Physique Appliquée*, 1990, 25 (9), pp.869-885. 10.1051/rphysap:01990002509086900 . jpa-00246251

HAL Id: jpa-00246251

<https://hal.science/jpa-00246251>

Submitted on 1 Jan 1990

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.

Classification

Physics Abstracts

68.35Bs — 73.20At — 79.60i

Croissance épitaxiale de CoSi_2 sur $\text{Si}(111)$ étudiée par photoémission

L. Haderbache, P. Wetzel, C. Pirri, J. C. Peruchetti, D. Bolmont et G. Gewinner

Laboratoire de Physique et de Spectroscopie Electronique, 4 rue des Frères Lumière, 68093 Mulhouse Cedex, France

(Reçu le 21 décembre 1989, accepté le 6 février 1990)

Résumé. — En utilisant la photoémission des rayons UV, résolue angulairement (ARUPS), la photoémission de rayons X (XPS) et la diffraction d'électrons lents (LEED), nous avons étudié la croissance de films de CoSi_2 épitaxiaux sur $\text{Si}(111)$. Trois structures de surface (1×1) différentes, appelées $\text{CoSi}_2(111)\text{-Co}$, $\text{CoSi}_2(111)$ et $\text{CoSi}_2(111)\text{-Si}$, sont générées en contrôlant soigneusement les dépôts de Co ou de Si (de l'ordre de la monocouche) et les conditions de recuit. La structure de surface $\text{CoSi}_2(111)\text{-Co}$ est un cristal de CoSi_2 exposant un plan d'atomes de Co. La structure de surface $\text{CoSi}_2(111)$ est compatible avec un cristal de CoSi_2 exposant un plan d'atomes de Si, alors que la structure $\text{CoSi}_2(111)\text{-Si}$ est un cristal terminé par trois plans de Si. La coordination des atomes de Co de surface est respectivement, quatre, sept et huit pour ces trois structures. Deux méthodes de préparation, basses températures ($\leq 400^\circ\text{C}$) appelées « réactive MBE » et dépôt séquentiel, produisent des couches de CoSi_2 uniformes et très homogènes en épaisseur. Dans ces conditions, nous avons pu observer, dans des films de CoSi_2 de très faibles épaisseurs ($\leq 40 \text{ \AA}$), les effets quantiques provenant du confinement de particules dans un puits de potentiel étroit, dans la direction normale à la surface.

Abstract. — By means of angle resolved photoemission (ARUPS), X-ray photoemission (XPS) and low energy electron diffraction (LEED), we have studied the epitaxial growth of CoSi_2 films on $\text{Si}(111)$. Three different and well characterized (1×1) surface structures labelled $\text{CoSi}_2(111)\text{-Co}$, $\text{CoSi}_2(111)$ and $\text{CoSi}_2(111)\text{-Si}$ are obtained by carefully controlled deposition (amounts of Co or Si in the monolayer range) and annealing conditions. The $\text{CoSi}_2(111)\text{-Co}$ surface structure appears to be a truncated CoSi_2 crystal exposing a plane of Co atoms. The $\text{CoSi}_2(111)$ surface structure exhibits a plane of Si as the top layer, whereas $\text{CoSi}_2(111)\text{-Si}$ appears to be terminated by an additional bilayer of Si. The topmost Co atoms of these three surface structures are four-fold, seven-fold and eight-fold coordinated, respectively. Two different, low temperature ($\leq 400^\circ\text{C}$) preparation methods called reactive MBE and sequential deposition, were found to give well ordered uniform CoSi_2 layers with good homogeneity in film thickness. In this way, we succeeded in the detection of quantized hole states arising from particle confinement to the narrow potential well, in the direction normal to the surface, formed by such ultra-thin CoSi_2 films up to thicknesses as large as $40 \text{ \AA}$.

1. Introduction.

Les siliciures de métaux de transition ont une importance de plus en plus grande en technologie microélectronique où ils remplacent avantageusement les métaux simples dans les interconnexions et matériaux de grille. Il est donc important de connaître leurs propriétés électroniques et structurales, et de déterminer leurs conditions de formation et de préparation, ainsi que leur possibilité d'épitaxie. Un très grand nombre de travaux ont été effectués sur ce sujet ces dix dernières années [1, 2, 3].

L'idée d'obtenir un métal épitaxié dans une hété-

rostructure de composant électronique où se cotoieraient semiconducteur, métal et éventuellement isolant, ouvre de larges perspectives d'application [4-7]. Particulièrement investis dans cette voie, différents laboratoires dont le CNET-Meylan, ont essayé de faire croître de manière épitaxiale le siliciure de cobalt CoSi_2 sur la face $\text{Si}(111)$. Ce couple de matériaux qui présente une certaine isonomie de structures cristallographiques, était *a priori* un bon candidat pour des applications épitaxiées, type transistor balistique ou à base perméable, ceci pour diverses raisons :

- un accord des paramètres cristallins raisonnable ($\sim 1\%$).
- le CoSi_2 est un bon métal.
- dans la phase CoSi_2 ce siliciure est stable jusqu'à plus de 700°C .
- le régime de distribution des contraintes à l'interface CoSi_2 -Si laissait augurer la fabrication de siliciures de faibles épaisseurs, de bonnes qualités géométriques (rugosité de surface et d'interface).
- l'interface CoSi_2 -Si(111) était reconnue comme abrupte, gage d'une bonne initialisation de l'épitaxie.

Parmi tous ces arguments d'ordre hétérostructurel, certains trouvent leurs racines dans la physique fondamentale des surfaces et interfaces, lieux privilégiés de structures électroniques et cristallographiques particulières, pour lesquelles nos techniques expérimentales offrent des investigations riches en résultats. Bien que lourde de conséquences pour les matériaux de la microélectronique, notre description des résultats sera essentiellement d'ordre physique, mais on pourra en faire une lecture plus soucieuse des applications potentielles. Un exemple qui s'est affirmé ces derniers mois est le confinement quantique dans des couches métalliques de CoSi_2 de très faible épaisseur et de très bonne géométrie. Ces manifestations d'ordre fondamental trouvent de belles applications dans les composants à effet tunnel.

Nous décrivons dans cet article le cheminement de nos approches, résultats et orientations qui ont jalonné ces dernières années.

2. Dispositif expérimental.

La préparation des échantillons se fait sous ultravide (vide résiduel de 10^{-10} Torr). Le substrat de silicium utilisé est orienté (111). On prépare la surface Si(111) 7×7 grâce à des cycles de bombardements d'ions d'argon suivis de recuits à 800°C . Pour les dépôts, deux évaporateurs (cobalt et silicium) ont été conçus par notre laboratoire. Ces deux évaporateurs fonctionnent suivant le principe du chauffage par bombardement électronique pour le silicium et du chauffage par conduction et rayonnement pour le cobalt. Ces matériaux à déposer, se subliment et viennent se condenser sur la surface de l'échantillon placée en regard. La pression dans l'enceinte monte alors jusqu'à 5×10^{-10} Torr. Le taux d'évaporation est d'environ 0,5 à 1 monocouche (MC) par minute ($1 \text{ MC} = 7,8 \times 10^{14}$ atomes/cm²). Les flux sont contrôlés par des microbalances à quartz. L'échantillon peut être chauffé par bombardement électronique.

Les couches obtenues sont alors caractérisées *in situ* par photoémission de rayons ultraviolets (UPS) résolue angulairement, par photoémission de rayons X (XPS) et par diffraction d'électrons lents (LEED).

3. Etude du système Co-Si en fonction de la température.

L'épitaxie de CoSi_2 sur Si(111), reconnue comme possible, a été mise en œuvre à partir de la technique dite SPE (Solid Phase Epitaxy), où le matériau cobalt est déposé sur le substrat de silicium maintenu à température ambiante (T_A). L'ensemble du système qui est ensuite chauffé, est le siège d'une interdiffusion des espèces qui s'équilibre par formation d'un composé défini.

Nous décrivons, dans d'autres paragraphes qui vont suivre, l'étude détaillée de ces siliciures en surface. Ici, nous présenterons une vue d'ensemble du comportement en épitaxie d'une couche de cobalt déposée sur Si(111), puis chauffée à différentes températures :

3.1 A TEMPÉRATURE AMBIANTE [8]. — Pour des recouvrements inférieurs à 4 monocouches (MC) la réaction interfaciale entre Co et Si provoque la formation d'une phase inhomogène, où apparaissent certaines caractéristiques du siliciure CoSi_2 . Pour des recouvrements supérieurs à 5MC, l'ensemble des manifestations expérimentales traduit un rapide enrichissement en cobalt. Les quelques domaines CoSi_2 visibles en LEED à des recouvrements inférieurs disparaissent peu à peu sous une couche de cobalt métallique.

3.2 EVOLUTION AVEC LA TEMPÉRATURE. — Nous distinguerons deux domaines de recouvrements qui conduisent à des comportements interfaciaux différents [9] :

3.2.1 Recouvrements faibles $\theta \leq 8$ MC. — Pour ces recouvrements de cobalt un recuit à 400°C de quelques minutes provoque la formation du siliciure épitaxial CoSi_2 , alors que les composés Co_2Si et CoSi bien définis ne sont pas observés ici comme étapes de la réaction solide-solide. La possibilité de fabriquer du CoSi_2 à environ 400°C , à condition de faire interdiffuser les espèces Si et Co sur des distances limitées, ici moins de 8 MC, aura toute son importance par la suite, dans la proposition d'une méthode de préparation des siliciures à basse température.

3.2.2 Recouvrements importants $\theta \geq 15$ MC. — Ici le comportement est totalement différent comme le laissent apparaître les figures 1a et 1b correspondant à un recouvrement initial de 30 MC de cobalt, ayant subi des étapes variées de recuits à différentes températures.

Juste après le dépôt les analyses XPS indiquent que le signal de silicium Si2s, est 4 fois plus grand que celui attendu pour un recouvrement uniforme de 30 MC de cobalt, ceci accompagné d'une image LEED 1×1 très floue. Un premier recuit à 420°C -1 min renforce ce diagramme ce qui est incompatible

Fig. 1. — (a) Evolution des spectres UPS (HeI : 21,2 eV), à émission normale ($\theta = 0^\circ$), d'un dépôt de 30 MC de Co sur $\text{Si}(111)$, en fonction des conditions de recuit. (b) Evolution du rapport des intensités des niveaux de cœur $\text{Co}2p/\text{Si}2s$ d'un dépôt de 30 MC de Co sur $\text{Si}(111)$, en fonction des conditions de recuit.

[(a) UPS curves (HeI : 21.2 eV) at normal emission ($\theta = 0^\circ$) from 30 ML of Co on $\text{Si}(111)$ for various annealing steps. (b) Change in the $\text{Co}2p/\text{Si}2s$ core level intensity ratio as a function of annealing for 30 ML of Co on $\text{Si}(111)$.]

avec un recouvrement de Co métallique. L'absence de dépendance angulaire, dans les figures de photoémission, dénote une structure polycristalline avec une bande de valence voisine de celle du Co métal, $\text{Co}3d$ à 0,40 eV, mais avec un épaulement à 3 eV qui ne peut être lié au Co métal. Cette structure est la marque de la formation d'un siliciure, dont la signature apparaît plus clairement avec la prolongation du recuit à 420 °C. On observe un diagramme $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ en LEED, une inflexion dans l'évolution du rapport des niveaux de cœur $\text{Co}2p/\text{Si}2s$ à une stœchiométrie égale à celle du Co_2Si (Fig. 1b). La structure $\text{Co}3d$ se déplace de 0,40 eV à 0,75 eV.

Une prolongation du recuit à 420 °C transforme les structures électroniques XPS et UPS. La stœchiométrie que l'on peut tirer du rapport $\text{Co}2p/\text{Si}2s$ de la figure 1b est celle du CoSi (plateau caractéristique de la formation d'un composé bien défini). Associés à cette stœchiométrie, les spectres UPS de la figure 1a, révèlent deux structures à 1,10 eV et 2,20 eV attachées respectivement aux états non liants $\text{Co}3d$ et liants $\text{Co}3d\text{-Si}3p$ [10]. En accord avec

des considérations théoriques, les états non liants $\text{Co}3d$ se déplacent vers les hautes énergies de liaison lorsque le siliciure passe d'une phase riche en Co, à une phase riche en Si. La photoémission angulaire, à partir de CoSi , ne montre aucune dispersion des structures, traduction de l'existence d'une phase polycristalline en surface. Un recuit prolongé à 420 °C, ne change pas fondamentalement la nature du siliciure formé, mais provoque la ségrégation de silicium à la surface du siliciure, ségrégation confirmée par :

- une décroissance générale des intensités dans les spectres UPS,
- l'invariance du rapport des intensités $\text{Co}2p/\text{Si}2s$ à 45° , en accord avec une stœchiométrie constante du siliciure en volume,
- la décroissance significative du même rapport à 70° , montre l'enrichissement en silicium de la zone de surface.

La quantité de silicium ségrégée est estimée entre 1 et 2 MC. Il est intéressant de noter qu'Appelbaum *et al.* [11] ont observé une plus grande diffusibilité

du Si dans CoSi que dans CoSi₂. Ils proposent également un mode de croissance latéral du CoSi₂, à partir de l'interface CoSi/Si, entre les grains de CoSi.

L'étape finale consiste à recuire le système à 600 °C pendant 15 min ce qui provoque les modifications suivantes :

- la stœchiométrie déductible des mesures XPS est celle du CoSi₂,

- les diagrammes LEED sont du type 1 × 1 (taches très fines),

- les spectres de photoémission angulaire montrent une forte dispersion des structures, généralement reliée à l'existence d'une phase monocristalline.

Les structures électroniques trouvées à 1,80 eV (état non liant Co3d) et 3,70 eV (état liant Co3d-Si3p) pour une émission normale sont en bon accord avec les calculs de Tersoff [12] sur CoSi₂. Dans cette comparaison, notons que les résultats expérimentaux sont quelque peu différents en position énergétique. Les énergies de liaisons mesurées sont plus faibles que celles calculées, fait que l'on peut relier, dans le cas des composés à métaux de transition, à des effets de corrélation non pris en compte dans des modèles standards à 1 électron, généralement utilisés pour les calculs de structure de bande [10, 13].

4. Surfaces de siliciures de cobalt.

Le paragraphe précédent a mis en évidence, comment la technique SPE nous a permis de préparer différentes phases du système Co-Si par cumul des recuits, à différentes températures, sur différentes épaisseurs de métal initialement déposées sur Si(111) [9]. Nous verrons dans les paragraphes suivants comment la modification de la technique de préparation de ces siliciures permet d'agir sur la qualité des couches obtenues, tout particulièrement sur le type de terminaison en surface.

Nous détaillons ici les différentes étapes de notre approche et connaissance de la « surface » du CoSi₂ qui, comme nous allons le montrer, présente toute une variété de structures gouvernées par le passage d'une phase riche en Co, à une phase riche en Si, avec trois signatures structurales caractéristiques.

La question de la terminaison de ce siliciure est essentielle à plus d'un titre comme :

- fin d'un processus de croissance gouverné, suivant la méthode de préparation, par des mécanismes de diffusion, d'échanges de sites et d'arrangements en surface,

- initialisation d'une phase à venir (Si), qui est sensée croître de manière épitaxiale sur CoSi₂ (cas de la structure semiconducteur/métal/semiconducteur (SMS)),

- origine probable, du phénomène de rectification des interfaces particulièrement rugueuses entre CoSi₂ et Si,

- interface solide-vide de couches minces métalliques (CoSi₂) siège de confinements quantiques que nous avons observés et que nous présenterons plus loin.

On prépare dans un premier temps un siliciure de cobalt (30 Å) en SPE, à 550 °C. Dans ces conditions le diagramme LEED est 1 × 1 avec une excellente définition, les structures électroniques de bande de valence sont caractérisées par les deux états non liants (1,80 eV) et liants (3,80 eV). Une première approche, pour tester la nature de la surface de CoSi₂, a été de déposer 1MC de cobalt, sur la couche de siliciure initialement préparée à 550 °C [14]. Après ce dépôt à *TA*, le diagramme LEED montre une nette détérioration de la figure de diffraction, associée à fond continu important.

Un premier recuit à 420 °C donne :

- un retour à un diagramme 1 × 1 de bonne qualité,

- une variation du travail de sortie de 0,15 eV (Fig. 2b). Pour le CoSi₂, $\phi = 4,73$ eV, avec 1 MC de Co à *TA* il est quasiment inchangé à 4,75 eV,

- une constance du rapport des intensités XPS des pics Co2p/Si2s (Fig. 2c) initialement à la valeur du CoSi₂ massif (100 Å) collecté sous un angle de 45°. Cette constance implique que les réarrangements induits par le recuit se font parallèlement plutôt que perpendiculairement à la surface,

- une nette transformation des structures UPS de bande de valence (Fig. 2a).

La monocouche de Co modifie l'allure générale du spectre initial avec un épaulement à 1 eV, et le remplissage du creux à 2,80 eV. Le recuit à 420 °C développe de nouvelles structures à 1,30 eV et 2,80 eV attribuées à la présence d'une surface riche en cobalt. Pour tester la nature (surface ou volume) de ces états la figure 3 présente une étude UPS faite en fonction de l'épaisseur de CoSi₂ initialement formé en SPE (550 °C) puis recouvert d'une MC de Co et recuit à 420 °C (surface riche en Co), ceci afin de mettre en comparaison les intensités relatives de ces structures (1,30 et 2,80 eV) par rapport à celles de volume. On voit manifestement, que le pic à 1,80 eV varie beaucoup avec l'épaisseur (augmentation nette de 3 à 15 Å), alors que les deux structures à 1,30 eV et 2,80 eV restent quasiment constantes. Par conséquent ces structures à 1,80 eV d'une part et 1,30 et 2,80 eV d'autre part sont respectivement des états de volume et de surface. Par ailleurs la variation de l'énergie de photons (He_I et Ne_I), donne des positions énergétiques identiques pour les états de surface, comportement qui confirme que seule la composante $k_{\parallel}$ du vecteur d'onde détermine l'énergie de ces états.

Fig. 2. — (a) Evolution des spectres UPS (HeI , $\theta = 0^\circ$) d'une monocouche de Co déposée sur un film épitaxial de $\text{CoSi}_2/\text{Si}(111)$, en fonction des conditions de recuit. L'épaisseur initiale du film de CoSi_2 est 20 Å. Les lignes en pointillés indiquent l'émission d'états de surface. (b) Evolution du travail de sortie et (c) du rapport des intensités des niveaux de cœur Co2p/Si2s, d'une monocouche de Co déposée sur un film épitaxial de $\text{CoSi}_2/\text{Si}(111)$, en fonction des conditions de recuit. L'épaisseur initiale du film de CoSi_2 est 100 Å.

[(a) UPS spectra (HeI , $\theta = 0^\circ$) for one Co monolayer deposited on epitaxial $\text{CoSi}_2/\text{Si}(111)$ as a function of annealing. The CoSi_2 film thickness is ~ 20 Å. The dashed lines indicate surface state emission. (b) Work function and (c) core level Co2p to Si2s intensity ratio for one Co monolayer deposited on epitaxial $\text{CoSi}_2/\text{Si}(111)$ as a function of annealing. The CoSi_2 film thickness is ~ 100 Å.]

Un recuit à 550 °C provoque la restauration du diagramme LEED 1×1 initial et le retour du travail de sortie à sa valeur CoSi_2 : 4,73 eV. Le rapport des intensités de pic Co2p/Si2s, retrouve rapidement la valeur du CoSi_2 à 4,5. La bande de valence observée à ce stade est celle du CoSi_2 . Une variation de 0,1 eV de la position du $\text{Co2p}^{3/2}$ (en angle d'émission rasant), par rapport à la position de volume, indique que l'environnement du Co est différent en volume qu'en surface.

À la lumière de ces résultats, il est manifeste que la surface du CoSi_2 peut présenter au moins deux phases, l'une riche en cobalt et l'autre riche en silicium, que nous avons appelée $\text{CoSi}_2(111)\text{-Si}$. Quant à la nature réelle des arrangements sur ces surfaces, sa parfaite connaissance, nécessitera d'autres investigations (voir plus loin).

Au LURE (Laboratoire d'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique) (Orsay), avec l'aide du

rayonnement synchrotron et de la photoémission angulaire, nous avons effectué une analyse plus détaillée des surfaces du CoSi_2 [15]. Nos précédentes déductions, sur l'existence de deux états de surface reliés à la surface CoSi_2 riche en Co, ont été confirmées par l'observation d'un état non liant dérivé des états Co3d du type Tamm et d'un état dérivé des liaisons Si3s3p-Co3d du type Shockley.

Dans cette étude au LURE, nous ne disposions pas d'une cellule MBE silicium, et notre approche de la surface $\text{CoSi}_2(111)\text{-Si}$ n'a pas été complète. Nous avons depuis construit une telle cellule et une étude plus développée de ces surfaces est donnée dans les paragraphes qui suivent.

Un état de surface ne doit pas disperser avec la composante normale $k_\perp$ du vecteur d'onde. C'est le cas de l'état à $-2,70$ eV, qui apparaît sur la structure de bande de la figure 4a, obtenue pour un film de CoSi_2 (30 Å) avec une surface riche en Co, tracée

Fig. 3. — Evolution des spectres UPS (HeI , $\theta = 0^\circ$) d'une monocouche de Co, déposée sur des films épitaxiaux de $\text{CoSi}_2/\text{Si}(111)$ de différentes épaisseurs, chauffée à 420°C . Les lignes en traits continus (pointillés) montrent l'émission d'états de surface (volume).

[UPS spectra (HeI , $\theta = 0^\circ$) for one Co monolayer deposited on epitaxial $\text{CoSi}_2/\text{Si}(111)$ and subsequently annealed at 420°C for various CoSi_2 film thicknesses. The continuous (dotted) lines indicate surface (bulk) state emission.]

dans la direction ΓL en utilisant la formule

$$k_{\perp} = \left(\frac{2m}{\hbar^2} (\hbar\omega + E_i - \phi + V_0) \right)^{1/2}$$

E_i = l'énergie initiale, ϕ = le travail de sortie à $4,90\text{ eV}$, V_0 = le potentiel interne $14,8\text{ eV}$. L'état à $-2,70\text{ eV}$ est localisé dans un large gap de la structure de bande de volume, $-3,50 < E_i < -2,05\text{ eV}$, qui résulte de l'hybridation des deux bandes Λ_1 (trait interrompu) au milieu de ΓL . L'une de ces bandes dérive des orbitales $\text{Si}3s3p$, et présente un caractère électron-libre très dispersif. L'autre bande est construite à partir des états $\text{Co}3d$. L'hybridation donne naissance à une bande supérieure et une inférieure (traits continus) séparées par un large gap. L'état de surface à $-2,70\text{ eV}$ est sensiblement au milieu du gap, propriété des états du type Shockley [16] qui contrastent avec les états de Tamm généralement localisés près des bords de bandes. La symétrie de ces états de surface peut être approchée grâce à une polarisation s ou p du

VECTEUR D'ONDE $K_{\perp}$

Fig. 4. — (a) Energies de liaison des pics mesurés sur une surface CoSi_2 riche en Co, en fonction de $K_{\perp}$, calculé à partir d'un modèle de transitions directes avec une dispersion de la bande finale du type électrons libres. Les lignes continues représentent la structure de bande expérimentale de volume. Les lignes en pointillés représentent les bandes de symétrie Λ_1 avant hybridation. $\phi(\diamond)$ états de surface du type Shockley (Tamm). La ligne en trait mixte ($-\cdot-\cdot-$) montre les transitions directes possibles pour $\hbar\omega = 21,2\text{ eV}$. (b) Variation de l'intensité de l'état de surface à $-2,70\text{ eV}$ en fonction de $K_{\perp}$.

[(a) Measured binding energies of the surface-related peaks on a Co-rich CoSi_2 surface vs. $k_{\perp}$ calculated using a direct transition model with a free electron-like final band dispersion. Continuous lines represent the experimental bulk bands. Dashed lines are schematic bands of Λ_1 symmetry before hybridation. Mixed line ($-\cdot-\cdot-$) indicates possible direct transitions at $\hbar\omega = 21.2\text{ eV}$. $\phi(\diamond)$ Shockley (Tamm) surface states. (b) Variation of the -2.70 eV surface state intensity vs. $k_{\perp}$.]

rayonnement synchrotron. Nous avons montré que l'état à $-2,70$ eV est préférentiellement excité par la composante normale du champ électrique du rayonnement montrant la symétrie normale de l'état initial A_1 [15]. Sur la figure 4b la hauteur du pic à $-2,70$ eV est tracée en fonction de $k_{\perp}$. On y voit des oscillations (résonance) dans l'espace réciproque avec des maxima au milieu de la ligne ΓL . De telles oscillations ont déjà été observées sur des surfaces de métaux : Cu [17, 18] et Al [19] et sont reliées au comportement évanescents des états de surface qui pénètrent le volume. Dans le cas de notre état à $-2,70$ eV nous avons vu qu'il résultait de la combinaison des états de volume A_1 .

Les propriétés de surface de l'état à $-1,30$ eV sont plus difficiles à suivre, dans la mesure où son intensité est faible, et sa position voisine de celle de l'état de volume du CoSi_2 à $-1,8$ eV. Les conditions adéquates de visibilité seront satisfaites à faible épaisseur ($3 \text{ \AA}$) de CoSi_2 , manière de minimiser le signal de volume devant celui de la surface. Sa position en énergie est indépendante de l'énergie des photons. De symétrie A_3 , nos résultats expérimentaux ne permettent pas formellement de statuer sur l'origine de cet état qui pourrait être issu de la bande supérieure de volume A_3 . Nous assimilerons cet état soit à un état du type Tamm, localisé dans le voisinage immédiat de l'état de volume L_3 , soit à une résonance de surface.

De ces études au LURE nous avons tiré les résultats suivants, concernant la surface $\text{CoSi}_2(111)$ -Si. Les états de surface discutés ci-dessus, visibles sur la surface riche en Co, sont totalement supprimés. Avec les épaisseurs utilisées ($25 \text{ \AA}$) les sections efficaces du Co/Si ne sont pas favorables à un discernement sans ambiguïté des émissions à partir du silicium en surface.

5. Comparaison de différentes méthodes de préparation.

Dans la partie précédente, consacrée à l'étude des siliciures de cobalt, nous n'avons parlé que de la méthode dite SPE, qui présente les avantages de sa simplicité, dans la mesure où, seul un évaporateur de métal est nécessaire. Comme nous l'avons décrit ci-dessus, cette méthode ne permet la fabrication de siliciures épais ($> 10 \text{ \AA}$), qu'à une température au moins égale à 550°C . D'autre part, bien que nos techniques ne puissent y accéder, les siliciures ainsi réalisés présentent trois types de défauts qui limitent fortement leurs applications dans des structures de composants, où la perfection d'épitaxie de CoSi_2 et de réépitaxie de Si est requise.

Il s'agit des « pinholes », véritables cheminées de silicium, réalisant un pontage entre les deux phases semiconductrices de la structure SMS. Leurs tailles

et densités ont pu être réduites par des techniques dites de « template layer », consistant à initialiser l'épitaxie du CoSi_2 sur $\text{Si}(111)$ par une première précouche, obtenue à plus basse température [20, 21].

L'autre aspect défectueux de cette technique de préparation, se traduit par une rugosité interfaciale $\text{CoSi}_2/\text{Si}(111)$ d'une amplitude pouvant être égale à l'épaisseur moyenne de la couche préparée. Là encore, bien que le phénomène de rectification du CoSi_2 par les premières couches de Si réépitaxiées, fasse disparaître la majeure partie de cette rugosité, les importants mouvements de matière (diffusion), ne sont guère favorables à l'obtention d'une couche de bonne qualité.

Le troisième type de défaut majeur est inhérent à la double possibilité d'épitaxie du cristal de CoSi_2 sur $\text{Si}(111)$, les deux phases étant tournées de 180° l'une par rapport à l'autre : type A et type B. Ce type de défaut, d'origine quasi intrinsèque à cette épitaxie, n'est pas facile à maîtriser. En effet, aucune indication *a priori* ne milite en faveur d'un type d'épitaxie plutôt que d'un autre.

Nous avons donc utilisé une méthode de coépitaxie de ces siliciures en vue de limiter l'importance de ces défauts [22, 23].

Outre la possibilité de réaliser des siliciures de bonne qualité cristallographique dès leur phase initiale de dépôt, pas de cheminées de Si (pinholes), pas de rugosité interfaciale, monotype, nous avons pu disposer, pour nos études de surfaces-interfaces, d'une procédure de croissance permettant un choix de terminaison de la couche de CoSi_2 avec variation graduelle du rapport Co/Si, avec le prolongement naturel vers l'étude très progressive de la réépitaxie du silicium sur CoSi_2 .

Nous reproduisons ici différents résultats consécutifs à des approches variées du système CoSi_2/Si :

— une meilleure caractérisation des différentes surfaces du CoSi_2 , confirmation et prolongement des études précédentes ;

— de nouvelles méthodes de préparation des couches de CoSi_2 :

- * couche par couche à TA
- * coépitaxie sur substrat à TA et substrat chaud
- * épitaxie réactive (dynamique) par jets moléculaires (« réactive MBE ») à basse température ($\leq 400^\circ\text{C}$)
- * dépôt séquentiel

— les premiers résultats relatifs à des effets de confinement quantique dans des couches de $\text{CoSi}_2(111)$ -Si de faible épaisseur $\leq 40 \text{ \AA}$.

5.1 COUCHE PAR COUCHE. — Sur la figure 5a, nous présentons les spectres UPS de la construction couche par couche d'un siliciure de cobalt CoSi_2 obtenu par dépôts successifs de 2 MC de Si et 1 MC

Fig. 5. — (a) Evolution des spectres UPS (HeI , $\theta = 0^\circ$) de films épitaxiaux CoSi_2 obtenus par dépôts répétés de 1 MC de Co et 2 MC de Si, suivis de recuits à 360°C (5 min). (α) 3 MC de Co déposées sur Si(111) puis chauffées à 360°C (template layer). (β) spectre après 10 cycles terminés par le dépôt de 1 MC de Co chauffé à 360°C . (b) Evolution du rapport des intensités des niveaux de cœur $\text{Co}2p/\text{Si}2s$, pour différentes méthodes de préparation, en fonction de la température de recuit. (♦) couche par couche, codéposition sur Si(111) maintenu à (●) TA, (○) à 300°C , (▲) « reactive MBE », (■) = (▲) + 2 MC de Si chauffées à 360°C .

[(a) Typical UPS spectra (HeI , $\theta = 0^\circ$) recorded on CoSi_2 films formed by repeated deposition of 1 ML Co and 2 ML Si subsequently annealed at $\sim 360^\circ\text{C}$ for 5 min: (α) template layer prepared by 3 ML Co deposited on Si(111) subsequently annealed at 360°C , (β) UPS spectrum after 10 cycles ended by Co deposition. (b) Evolution of the $\text{Co}2p^{3/2}/\text{Si}2s$ core level intensity ratio for various growth techniques as a function of annealing: (♦) layer by layer growth, (●) room temperature codeposition, (○) codeposition onto the substrate held at 300°C , (▲) reactive MBE, ■ = (▲) + 2 ML Si subsequently annealed at 360°C .]

de Co, chaque dépôt étant recuit à 360°C . La phase CoSi_2 est initialisée par une couche tampon « template layer », de 3 MC de Co directement déposées sur Si(111) et recuites à 360°C . Cette opération préliminaire à une bonne épitaxie, est connue pour donner un diagramme LEED (1×1) extrêmement fin, les deux structures à 1,30 et 2,70 eV caractéristiques de la surface CoSi_2 riche en Co qui accompagnent le pic à 1,80 eV du siliciure volumique (courbe α). Cette surface étant riche en cobalt, nous y déposons 2 MC de silicium qui

donnent, après recuit à 360°C , le spectre caractéristique de la surface $\text{CoSi}_2(111)\text{-Si}$, avec une structure à 3,80 eV et un diagramme LEED toujours 1×1 , mais différent en $I(V)$ (intensité des taches de diffraction en fonction de l'énergie des électrons incidents). Le dépôt de 1 MC de Co et un recuit à 360°C , restaurent la structure électronique de la surface CoSi_2 riche en Co. Notons ici, que tout recuit à une température inférieure à 300°C , ne permet pas d'obtenir les bonnes structures électroniques des différentes surfaces des siliciures. Cette

température semble être un minimum, pour ce type de préparation en couche par couche, essentiellement basée sur la diffusion de surface, alors que quelque 550°C sont nécessaires en SPE classique, où les processus de diffusion mis en jeu se passent essentiellement en volume. Si la séquence (2 MC de Si recuit à 360°C + 1 MC de Co recuit à 360°C) est répétée, il est possible d'obtenir des siliciures épais, mais au-delà d'environ 10 cycles terminés Co, la surface obtenue est $\text{CoSi}_2(111)\text{-Si}$ et non celle attendue riche en Co (courbe β de la Fig. 5a). Un tel comportement traduit la présence d'un enrichissement de la zone de surface que nous ne pouvons pas attribuer à une erreur de stœchiométrie dans les flux des cellules. Une légère diminution, volontaire, du flux issu de la cellule de Si, ne peut compenser cet effet. La figure 5b donne le rapport des intensités des niveaux de cœur à émission normale $\text{Co}2p^{3/2}/\text{Si}2s$ pour les différentes méthodes de préparation décrites ici. Elle confirme l'enrichissement en Si, dont on a fait l'hypothèse plus haut, et que nous relierons à une diffusion du silicium, du volume vers la surface du CoSi_2 , ceci malgré la valeur relativement basse de la température. Retenons que cette méthode de préparation, nous donne la liberté du contrôle total de la zone de surface, par le dépôt dosé de la quantité nécessaire, de Co ou Si, à l'obtention d'un type de surface particulier. Cette liberté nous a permis une analyse typologique de ces surfaces que nous présenterons dans le paragraphe suivant.

5.2 CODÉPOSITION. — La figure 6a montre l'évolution des spectres UPS d'une couche, de 30 Å de CoSi_2 , obtenue par codéposition à TA de Si et de Co sur $\text{Si}(111)$ dans un rapport des flux 2:1, puis recuite à différentes températures de 250°C à 500°C . La courbe du bas, après dépôt à TA , a les principaux traits du CoSi_2 massif, avec la structure dominante à $1,80\text{ eV}$. Après des recuits à températures croissantes, les structures du CoSi_2 cristallin s'affirment, avec l'apparition des états liants à $3,80\text{ eV}$ et d'un épaulement à $1,10\text{ eV}$, caractéristiques de la surface $\text{CoSi}_2(111)\text{-Si}$. Le suivi du rapport des intensités des pics des niveaux de cœur (Fig. 5b), montre un excès de silicium, très important à basses températures, et qui a tendance à s'amenuiser avec les recuits. Un tel excès de silicium ne peut trouver origine que dans une séparation de phase Si/CoSi_2 avec d'éventuels îlots de Si à la surface du CoSi_2 .

La partie b de la figure 6, présente une série de spectres issus d'une couche de 30 Å de CoSi_2 , coévaporée à 300°C , puis recuite à 360° et 450°C . Comme dans le cas précédent, la seule phase de surface qui apparaisse est $\text{CoSi}_2(111)\text{-Si}$, avec un excès de silicium (Fig. 5b).

Malgré le contrôle rigoureux de la quantité de silicium apportée, de l'extérieur, à la couche en formation, l'excès systématique de silicium trouvé

dans ces procédures de codépôt, révèle une tendance très marquée à la diffusion de Si à travers la couche de CoSi_2 , ceci à très basse température. Nous avons déjà mentionné précédemment, que 4 Å de Co déposés à TA sur $\text{Si}(111)$, se transformaient, sans élévation de température, en CoSi_2 stœchiométrique mais non cristallin [8].

5.3 « RÉACTIVE MBE ». — Ayant enregistré un excès de silicium issu du substrat (il ne peut venir d'ailleurs), la question intéressante était de savoir si la vitesse d'apport de Si pouvait être balancée par une vitesse de dépôt de Co, donnant un rapport de stœchiométrie favorable à la croissance de CoSi_2 , dans un processus apparenté à la MBE avec une diffusion type SPE, le tout étant une méthode réactive baptisée : « réactive MBE ».

Une couche tampon « template layer » de 3 MC de Co, identique à celle décrite précédemment, est préalablement formée. Différentes épaisseurs de Co sont déposées sur cette couche maintenue à 360°C . Par cette méthode, quelle que soit l'épaisseur de CoSi_2 formée (jusqu'à 100 Å), la surface du CoSi_2 est toujours riche en Co (Fig. 6c) avec aucun excès de Si dans la couche (Fig. 5b), les diagrammes LEED étant 1×1 très fins.

La manière dont est terminé le siliciure CoSi_2 , surface riche en Co ou Si, semble jouer un rôle important sur la stabilité au recuit de la couche formée. Des travaux de R. T. Tung *et al.* [20] montrent que la terminaison $\text{CoSi}_2(111)\text{-Si}$ bloque la formation de pinholes à des températures de recuit de 550°C . Par une approche voisine T. L. Lin *et al.* [21] recouvre le $\text{CoSi}_2(111)$ d'une fine couche amorphe de Si avant recuit, ce qui permet de maintenir le siliciure stable à des recuits de 600°C . L'intérêt majeur de tels « artifices » s'affirme dans la nécessité de recuire les couches à 550°C pour obtenir des propriétés électriques conformes aux applications dans les composants électroniques.

En ce qui concerne le mécanisme de formation du CoSi_2 à basse température (360°C), nous pensons que le cobalt déposé réagit avec le silicium de la zone de surface du CoSi_2 , créant des lacunes qui se déplacent vers l'interface CoSi_2/Si (déplacement dans l'autre sens du silicium). Le fait, qu'à cette température, la seule surface trouvée soit riche en Co, laisse entendre que, sans apport externe (dépôt) de silicium, les seules réactions interfaciales (dépôt-substrat) ne permettent pas la création de la phase $\text{CoSi}_2(111)\text{-Si}$, qui demande une plus grande énergie d'activation pour les réarrangements atomiques nécessaires en surface.

5.4 DÉPÔT SÉQUENTIEL. — Cette technique initialement décrite par J. Vrijmoeth *et al.* [24] consiste à déposer séquentiellement X monocouches de Co

Fig. 6. — Evolution des spectres UPS (HeI , $\theta = 0^\circ$), de films de CoSi_2 (30 Å) codéposés sur $\text{Si}(111)$ maintenu à : (a) T_A et (b) 300 °C, en fonction de la température de recuit. (c) Evolution des spectres UPS (HeI , $\theta = 0^\circ$) en fonction de l'épaisseur du CoSi_2 obtenu par « réactive MBE » : courbe α : 3 MC de Co déposées à T_A puis chauffées à 360 °C (template layer), courbe β : $\text{CoSi}_2(111)\text{-Si}$ obtenu par dépôt 2 MC de Si déposées sur la surface du CoSi_2 riche en Co (54 Å), puis chauffées à 360 °C.

[Valence band photoemission spectra (HeI , $\theta = 0^\circ$) for a coevaporated CoSi_2 layer (~ 30 Å) deposited onto the substrate held at : (a) room temperature and (b) 300 °C, subsequently annealed at various temperatures. (c) UPS spectra (HeI , $\theta = 0^\circ$) for various CoSi_2 film thicknesses obtained by first annealing at 360 °C a 3 ML room temperature Co deposit (template layer, curve (α)) followed by various Co deposits onto the template layer maintained at 360 °C (« reactive MBE technique »). Curve (β) : 2 ML Si deposited onto the final Co rich (54 Å) surface and subsequently annealed at 360 °C.]

puis X monocouche de Si ($X < 10$) sur le substrat de $\text{Si}(111)$ maintenu à T_A puis à recuire l'ensemble à 400 °C. Les spectres UPS obtenus par cette méthode de préparation sont caractéristiques de la surface $\text{CoSi}_2(111)\text{-Si}$ [38].

6. Identification de trois structures de surface du CoSi_2 .

La conjugaison du dosage de la proportion de Co/Si, avec la variation de la température de formation du siliciure, génère toute une famille de structures

électroniques que nous avons attribuées à l'existence de trois surfaces dont il est possible de reconnaître une signature particulière [25, 26].

Le siliciure de cobalt CoSi_2 a la structure du CaF_2 avec un accord de mailles voisin de 1 % sur le silicium. Les modèles interfaciaux basés sur une épitaxie parfaite se réfèrent à deux possibilités d'arrangement suivant que la liaison avec le substrat de silicium se fait par l'intermédiaire des atomes de Co ou de Si du siliciure. Dans le premier cas les atomes de cobalt interfaciaux ont une coordination d'ordre 7, alors que dans le second cas cette coordination est d'ordre 5 ou 8. D'autre part deux orientations de l'épitaxie peuvent se faire entre $\text{Si}(111)$ et CoSi_2 , appelées type A (isonomie avec Si) et type B (tournées de 180°) cette dernière étant la plus souvent rencontrée [27].

Sur le plan expérimental les coordinations interfaciales d'ordre 5 (8) et 7 peuvent être distinguées par des méthodes sensibles à la distance du premier plan métallique du siliciure avec le dernier plan de silicium (du substrat) qui est respectivement de 2,74 et 3,51 Å. Différentes méthodes comme la microscopie électronique à transmission sur tranche [28], les ondes stationnaires dans la gamme X [29, 30] et la RBS à haute résolution [31] ont montré que l'interface $\text{CoSi}_2/\text{Si}(111)$ est conforme à une coordination d'ordre 5 ou 8, contrastant avec un système similaire $\text{NiSi}_2/\text{Si}(111)$ où la coordination 7 est communément observée [32, 33]. En dépit du fait que ces méthodes ne peuvent résoudre la différence entre les coordinations 5 et 8, la plus discutée pour le CoSi_2 est celle d'ordre 5. La structure de coordination d'ordre 8 est caractérisée par un plan $\text{Si}(111)$ supplémentaire qui sature trois liaisons du métal à l'interface, liaisons laissées vacantes dans le modèle d'ordre 5. De très récents travaux théoriques [34, 35] montrent que la coordination 5 laisse une trop grande énergie interfaciale pour être valide dans un modèle stable d'épitaxie. Les coordinations prédictibles pour l'interface $\text{NiSi}_2/\text{Si}(111)$ sont d'ordre 7 et 8.

Parmi nos derniers travaux sur ce système, nous donnons dans ce paragraphe, une mise en évidence du modèle d'interface $\text{CoSi}_2/\text{Si}(111)$, avec une coordination d'ordre 8 des Co interfaciaux. En accord avec les prédictions théoriques, cette mise en évidence fut possible par une exploitation optimale de nos moyens d'analyse en photoémission. La photoémission s'avère comme une méthode particulièrement sensible aux liaisons chimiques locales donc adéquate à l'analyse des ordres de coordination du cobalt par exemple [14, 15].

Notre argument est en grande partie basé sur le comportement des états de surface observés dans le cas de la surface CoSi_2 riche en cobalt, soumise à un dépôt très progressif de silicium et à des recuits modérés à 400°C . Une correspondance directe peut être établie entre les liaisons pendantes du cobalt

interfacial « frontier orbitals » [36] et les états de surface de type Shockley observés sur la surface CoSi_2 riche en Co [14, 15]. L'affaiblissement des bandes d'états de surface traduit l'existence de liaisons entre Si et les orbitales non satisfaites du Co interfacial. Ainsi, la photoémission angulaire, nous permet de contrôler la saturation des liaisons pendantes au cours de la croissance épitaxiale de l'interface $\text{Si}/\text{CoSi}_2(111)$ réalisée par dépôt de Si [25, 26]. Nous pensons d'autre part que l'ordre de coordination du cobalt interfacial suit le même schéma dans les deux constructions interfaciales : $\text{Si}(111)/\text{CoSi}_2$ ou $\text{CoSi}_2/\text{Si}(111)$, bien que l'orientation relative de Si/CoSi_2 (type A et type B) puisse ne pas être la même [37] l'écart d'énergie entre les deux types étant de 0,15 eV comparé au 1,5 eV existant entre les coordinations 5 et 7 [34].

Une première couche de CoSi_2 est formée sur $\text{Si}(111)$ par « réactive MBE », équivalente à 15 MC de Co. Nous avons montré [38] que cette méthode conduit à une surface de CoSi_2 riche en Co, qui est en fait un mélange des deux types de surface décrit ci-dessous : $\text{CoSi}_2(111)\text{-Co}$ et $\text{CoSi}_2(111)$.

Pour achever la réalisation complète d'une surface $\text{CoSi}_2(111)\text{-Co}$, un dépôt de 2 MC de Co recuit à 380°C est effectué sur la couche initiale. Cette surface est caractérisée par un diagramme LEED 1×1 et des bandes de valence présentées sur la figure 7a, b, c, d. La structure à 1,75 eV du spectre à $\hbar\omega = 21,2$ eV (d) est due à des états de volume [14, 15, 39]. Les structures à 2,95 et 2,30 eV présentent des modulations d'intensités, mais aucune dispersion avec l'énergie de photon. La figure 8a présente leur localisation en énergie par rapport aux bandes de volume dans la direction de symétrie Λ . Ces deux états sont localisés dans un large gap (2,05 à 3,5 eV) des énergies de liaison de la structure de bande projetée à Γ , centre de la zone de Brillouin de surface. Ils peuvent donc être attribués à des états de surface.

Le dépôt de 1 MC de Si sur la surface $\text{CoSi}_2(111)\text{-Co}$ le tout recuit à 400°C , donne une surface toujours bien reconstruite (LEED 1×1 très clair), appelé $\text{CoSi}_2(111)$. Les états de valence, montrés sur la figure 7(a) e à $\hbar\omega = 21,2$ eV, se traduisent par une structure à 2,65 eV toujours dans le gap décrit plus haut. Ce gap résulte de l'hybridation des deux bandes Λ_1 $\text{Si}3s3p$ et $\text{Co}3d$ [15, 39]. Les états de surface à 2,95 et 2,30 eV pour $\text{CoSi}_2(111)\text{-Co}$ et 2,65 eV pour $\text{CoSi}_2(111)$ sont du type Shockley, provenant des ruptures de liaison Co-Si à la surface. Une précédente étude [15] de l'évolution de l'intensité de ces états de surface avec l'énergie de photon a montré une pénétration ~ 6 Å de ces états dans le volume du siliciure. D'autre part, l'estimation de la section efficace de photoémission de ces états, conduit à une valeur voisine de celle des $\text{Co}3d$, un ordre de grandeur au-dessus de celle du silicium. Il

Fig. 7. — (α) Bandes de valence (HeI, $\theta = 0^\circ$): a-d, $\text{CoSi}_2(111)\text{-Co}$ pour $\hbar\omega = 40,8$; $26,9$; $16,8$ et $21,2$ eV; e, $\text{CoSi}_2(111)$; f, $\text{CoSi}_2(111)\text{-Si}$ pour $\hbar\omega = 21,2$ eV. Les flèches montrent les états de surface. (β) Intensité et énergie de liaison de l'état de surface (plus grande énergie de liaison) en fonction du recouvrement en Si. Le Si est déposé sur la surface maintenue à T_A puis chauffé à 400°C .

[(α) Valence band photoemission spectra (HeI, $\theta = 0^\circ$): a-d, $\text{CoSi}_2(111)\text{-Co}$ for $\hbar\omega = 40,8$, $26,9$, $16,8$ and $21,2$ eV; e, $\text{CoSi}_2(111)$ and f, $\text{CoSi}_2(111)\text{-Si}$ for $\hbar\omega = 21,2$ eV. Arrows indicate the relevant surface states. (β) Low lying surface state intensity and binding energy versus Si coverage. Si is deposited on the surface kept at room temperature subsequently annealed at 400°C .]

est donc raisonnable d'en affecter la provenance aux états des liaisons pendantes des atomes de Co à l'interface [35], essentiellement dérivés des états $\text{Co}3d$. Il est possible, d'autre part, de modifier l'état à $2,65$ eV de la surface $\text{CoSi}_2(111)$ par un dépôt progressif de Si (Fig. 7β: cet état disparaît pour un dépôt de $1,5$ MC de Si quand la température de recuit reste voisine de 400°C . La persistance de l'état à $2,65$ eV pour 1 MC de Si déposée sur la surface $\text{CoSi}_2(111)$, dénote que cette phase n'est pas

homogène dans le plan de la surface. A ce stade du dépôt, un recuit à plus haute température ($\geq 500^\circ\text{C}$), conduit à une totale disparition de l'état de surface à $2,65$ eV, résultat de la complétude d'une nouvelle surface $\text{CoSi}_2(111)\text{-Si}$, réalisée par la diffusion du silicium nécessaire à partir du substrat. Cette surface riche en Si peut être réalisée par le dépôt et le recuit à 400°C :

- de 2 MC de Si sur $\text{CoSi}_2(111)$
- de 3 MC de Si sur $\text{CoSi}_2(111)\text{-Co}$.

Le tableau I rassemble les rapports $\text{Co}2p_{3/2}/\text{Si}2s$ des pics de cœur pour les différentes configurations testées (surface + dépôt). D'autres équipes [37, 40, 41] suggèrent l'existence d'une double couche de silicium de type volumique attachée au CoSi_2 dans le modèle de construction de l'interface $\text{Si}/\text{CoSi}_2(111)$. Nous attribuons le pic à $1,10$ eV de la surface $\text{CoSi}_2(111)\text{-Si}$ à la structure électronique d'une bicouche de silicium de surface [42].

Tableau I. — Rapport des intensités des niveaux de cœur $\text{Co}2p/\text{Si}2s$ ($\theta = 0^\circ$) et travail de sortie pour différentes structures de surface du CoSi_2 .

[$\text{Co}2p_{3/2}/\text{Si}2s$ core level photoemission intensity ratio at normal emission and work functions for various CoSi_2 surface structures.]

Structures	$\text{Co}2p_{3/2}/\text{Si}2s$ rapport d'intensité $\pm 0,2$	Travail de sortie (eV) $\pm 0,05$
$\text{CoSi}_2(111)\text{-Co}$	10.8	4.95
$\text{CoSi}_2(111)$	10.0	4.90
$\text{CoSi}_2(111)\text{-Co} + 2\text{MC Si}$	9.2	
$\text{CoSi}_2(111)\text{-Co} + 3\text{MC Si}$	8.4	4.70
$\text{CoSi}_2(111)\text{-Si}$	8.2	4.70

Les différentes constructions de $\text{CoSi}_2/\text{Si}(111)$ avec les coordinations cobalt d'ordre 5, 7 et 8 sont présentées figure 9.

Il est clair qu'il est impossible d'identifier la structure $\text{CoSi}_2(111)\text{-Si}$ avec un modèle de coordination d'ordre 5 puisque nos résultats montrent que le passage à cette structure stable et complète, doit se faire par un dépôt de 3 MC de Si sur $\text{CoSi}_2(111)\text{-Co}$.

A l'inverse, si nous adoptons un modèle d'ordre 7 ou 8, une telle construction est compatible avec nos résultats. Dans ces conditions les atomes de cobalt de la surface $\text{CoSi}_2(111)\text{-Co}$ (Fig. 9a) possèdent quatre liaisons pendantes:

- l'une normale à la surface,
- les trois autres obliques dirigées vers les atomes du plan de silicium (111) manquant au-dessus de la couche de CoSi_2 .

Fig. 8. — (a) Position des états de surface au point $\bar{\Gamma}$, des phases $\text{CoSi}_2(111)\text{-Co}$ et $\text{CoSi}_2(111)$, par rapport à la structure de bande expérimentale du CoSi_2 massif [35]. (b) Dispersion des états de surface le long de $\bar{\Gamma}\bar{M}$.

[(a) Location of the surface states at $\bar{\Gamma}$, relative to the experimental CoSi_2 bulk band structure (full line), for both $\text{CoSi}_2(111)\text{-Co}$ and $\text{CoSi}_2(111)$ surfaces [35]. (b) Relevant surface band dispersions along the $\bar{\Gamma}\bar{M}$ symmetry line of the surface Brillouin zone.]

Fig. 9. — Modèles possibles de structure de surface du CoSi_2 épitaxié sur $\text{Si}(111)$: (a) et (b) structures basses températures ($\leq 400^\circ\text{C}$) exposant respectivement un plan de Co et un plan de Si; (c)-(f) structures hautes températures ($\geq 500^\circ\text{C}$) avec une coordination (c) 5, (d) 7, (e) 8 (interface type B) et (f) 8 (interface type A) des atomes de Co. Les modèles (a), (b), (e) ou (f) représentent respectivement le $\text{CoSi}_2(111)\text{-Co}$, le $\text{CoSi}_2(111)$ et le $\text{CoSi}_2(111)\text{-Si}$.

[Possible structural models for epitaxial $\text{CoSi}_2/\text{Si}(111)$ surfaces: (a), (b) low temperature ($\leq 400^\circ\text{C}$) forms exposing a Co and Si plane respectively and (c)-(f) high temperature ($\geq 500^\circ\text{C}$) forms with fivefold (c), sevenfold (d) and eightfold (e and f) interface Co coordinations. The interface geometry is assumed to be type-B for models c), d) and e) and type-A for model f). Models (a), (b) and (f) or (e) are assigned to $\text{CoSi}_2(111)\text{-Co}$, $\text{CoSi}_2(111)$ and $\text{CoSi}_2(111)\text{-Si}$ respectively.]

Nous associons ces trois liaisons aux deux bandes d'états à 2,95 et 2,30 eV décrites plus haut. Il apparaît alors que le dépôt de 1 MC de Si sature les trois liaisons obliques et donne l'arrangement de la figure 9b, terminaison « naturelle » du CoSi_2 (surface $\text{CoSi}_2(111)$) avec une coordination d'ordre 7 pour les atomes de cobalt de surface. Nous pouvons alors associer l'état à 2,65 eV aux liaisons pendantes normales du Co, plutôt qu'à celles du Si de la dernière couche qui devraient avoir une section efficace beaucoup plus faible (facteur 10).

Comme le dernier dépôt de Si fait disparaître l'état à 2,65 eV, les atomes de silicium doivent se lier aux atomes de cobalt saturant la liaison pendante correspondante plutôt qu'au Si, complétant ainsi la coordination d'ordre 8 du cobalt de la surface $\text{CoSi}_2(111)\text{-Si}$ (Fig. 9e, f).

7. Confinement quantique dans le CoSi_2 .

Les études sur les conditions qui président à la croissance de couches métalliques, obtenues à partir du CoSi_2 sur le silicium, ont trouvé cette année une nouvelle phase de développement par la mise en évidence d'effets de confinement quantique liés à la faible épaisseur des couches obtenues [43]. Bien connues dans les multicouches semiconductrices la discrétisation quantique des propriétés électroniques n'avait pu être mise en évidence dans des couches métalliques déposées sur un semiconducteur. La raison majeure à cette absence de résultats étant l'extrême difficulté à obtenir des films minces, 10 à 50 Å de très bonnes qualités géométriques : pas de trou, parallélisme assuré à la monocouche près. Le CoSi_2 présente une bonne épitaxie sur la face $\text{Si}(111)$ où il est possible, grâce aux méthodes de préparation — « réactive MBE » ou dépôt séquentiel —, de contrôler totalement tant la qualité des couches de siliciure obtenues que la surface de ces siliciures qui déterminent fortement les conditions de réflexion résonante des ondes associées aux électrons.

L'évolution des propriétés électroniques des films de plus en plus minces, comparée au comportement du matériau volumique, se place comme l'une des voies les plus riches, tant sur le plan d'une heuristique fondamentale que des applications aux composants à hétérostructures. Dans une description quantique de ces structures de matériaux, le vecteur d'onde $k_{\parallel}$ aux interfaces, reste un bon nombre quantique alors que $k_{\perp}$ perd cette propriété conférant aux structures de bandes d'importantes perturbations. L'effet majeur attendu est la discrétisation d'un continuum $E_n(k_{\perp})$ d'une bande donnée en N états séparés, N étant le nombre de périodes $a_{\perp}$ de motifs planaires qui constituent la configuration de la couche. Pour de grandes valeurs de N les états discrets attendus sont voisins des valeurs

$E_n(k_{\perp})$ calculées à partir du continuum. Par contre les faibles valeurs de N ($N \leq 10$) rencontrées dans les couches très minces, donnent des états énergétiques assez différents, puisque les conditions aux limites, surfaces et interfaces et les modifications des potentiels atomiques peuvent jouer un rôle majeur. Ceci explique en partie la difficulté de mise en évidence de ces états de confinement quantique.

L'étude de ces structures électroniques particulières est au niveau des principes bien adaptée à la photoémission résolue en angle où la composante parallèle $k_{\parallel}$ du vecteur d'onde est fixée. Les structures émanant des bandes $E_n(k_{\perp})$ des électrons considérés comme libres, voient leurs largeurs fixées par la longueur d'extinction des photoélectrons, voisine de 5 à 10 Å. Dans ces conditions on s'attend à une forte incidence de l'épaisseur des couches traduite par l'apparition de structures électroniques plus étroites (type états de surface) et d'une évolution du processus de photoémission d'un régime de volume vers un régime de surface.

Nous présentons ici, les résultats obtenus pour des couches de CoSi_2 préparées par « réactive MBE », bien que les effets que nous allons décrire, existent aussi sur des couches préparées par dépôts séquentiels [42]. La « réactive MBE » conduit à une surface de CoSi_2 riche en cobalt avec une coordination des atomes de Co comprise entre 4 et 7 [38].

Les bandes de valence caractéristiques de cette surface de CoSi_2 sont données dans la figure 10 α pour $N = 2$ et $N = 20$. La structure à 2,65 eV est attribuée à une liaison non satisfaite du cobalt de la dernière couche de surface. La structure à 1,7 eV est attachée aux états 3d du Co qui forment les bandes A_1 et A_3 de la structure électronique décrite dans la figure 4a. Cette structure de valence croît avec N (épaisseur de la couche de siliciure) jusqu'à saturation liée à la profondeur d'échappement des photoélectrons. La terminaison adéquate du siliciure se fait par dépôt de Si, suivi de recuit à 400 °C, (optimum 2 MC) dont le résultat en structures électroniques donne les courbes a, b, c, d de la figure 10 α pour 1, 2, 3, 4 MC de Si. L'état de surface du Co à 2,65 eV est supprimé indiquant la formation d'un $\text{CoSi}_2(111)\text{-Si}$ (coordination 8 du Co) représenté par la figure 9e, f.

La nouvelle structure étroite visible à 0,50 eV sous E_F qui se marque dès le dépôt de 2 MC de Si ne peut être attribuée à des états de surface du siliciure nouvellement formé. En effet une terminaison identique du siliciure à une épaisseur, $N = 20$ par exemple, ne donne aucune structure à cette énergie, les autres caractéristiques du siliciure étant conservées. La répétition massive des expériences a montré que cette structure à 0,50 eV est une caractéristique de $N = 2$. La figure 10 β donne les structures électroniques au sommet de la bande de valence, caractéristiques de différentes épaisseurs.

Fig. 10. — (α) Bandes de valence du CoSi_2 (HeI , $\theta = 0^\circ$) pour $N = 20$ et $N = 2$. (a), (b), (c) et (d) représentent respectivement le dépôt de 1, 2, 3 et 4 MC de Si suivi de recuit à 400°C , sur la surface du $\text{CoSi}_2(111)$ ($N = 2$). (β) Evolution du sommet de la bande de valence (HeI , $\theta = 0^\circ$) de films de CoSi_2 , ayant une structure de surface du type $\text{CoSi}_2(111)\text{-Si}$, en fonction de N .

[(α) $\text{CoSi}_2(111)$ valence band spectra (HeI , $\theta = 0^\circ$) for $N = 2$. (a), (b), (c) and (d) are recorded after deposition of 1, 2, 3 and 4 ML Si at 400°C respectively onto the $\text{CoSi}_2(111)$ ($N = 2$) surface. (β) Normal emission spectra (HeI) from the CoSi_2 films with a $\text{CoSi}_2(111)\text{-Si}$ surface structure as a function of N .]

L'examen de la structure de bande du CoSi_2 montre que de tels états si fortement dépendants de l'épaisseur des couches, reflètent le confinement quantique des trous dans la couche ultra-mince de CoSi_2 .

En effet la figure 4 montre qu'il n'y a pas de transitions directes possibles des bandes de volume dans la fenêtre d'énergie (0-0,6 eV) pour $\hbar\omega = 21,2$ eV.

D'ailleurs la largeur < 300 meV de ces structures est beaucoup trop faible pour pouvoir être attribuée à des transitions directes issues de A_1 . Enfin nous avons vérifié l'absence de dispersion de ces états avec $k_\perp$, confirmant que l'énergie de ces états ne dépend que de $k_\parallel$ [43].

Aux deux faces limitant la couche de CoSi_2 les

conditions de réflexion déterminent fortement l'existence de ces états de confinement. Côté substrat l'occurrence d'un couplage de ces états avec la bande de valence du silicium pourrait diminuer le coefficient de réflexion nécessaire à la résonance. L'existence d'une plage d'énergie d'environ 0,5 V interdite pour les états du substrat Si (Fig. 11) est favorable à la mise en évidence de structures au voisinage du seuil. Côté vide, il apparaît que la terminaison de la surface de CoSi_2 doit être riche en silicium, complétant la symétrie des conditions aux limites de la couche métallique. Enfin l'interprétation ci-dessus est confirmée par l'étude détaillée du déplacement des structures électroniques du $\text{Co}3d$ et du $\text{Co}2p_{3/2}$ (~ 0.2 eV) (Fig. 12a, b) qui s'explique parfaitement à l'aide de la statistique des systèmes 2D où

Fig. 11. — Bandes d'énergie de la structure CoSi₂/Si(111).

[Energy band of the CoSi₂/Si(111) structure.]

la discrétisation des bandes d'énergie confère à la densité d'états $\rho(E)$ l'allure donnée par la figure 12b. L'occupation de ces états (régime bidimensionnel) (courbe en marches d'escalier) occasionne un déplacement du niveau de Fermi vers E_F^* par rapport à la valeur E_F qu'il devrait avoir dans un régime d'électrons libres 3D (courbe en pointillés). La valeur $E_F^* - E_F$ mesurée est en très bon accord avec les calculs théoriques de Huberman *et al.* [44].

8. Conclusions.

L'étude expérimentale du système CoSi₂/Si(111) comporte les aspects surfaces, interfaces et couches minces pour lesquels on sait l'importance dans les milieux scientifiques mais aussi industriels. Pour mener à bien ce travail, nous disposons d'un appareillage d'ultra-vide permettant la caractérisation des échantillons par des techniques de surface comme la photoémission (UPS et XPS) et la diffraction d'électrons lents (LEED).

Grâce à des techniques d'évaporation très contrôlées, nous avons proposé différentes méthodes de préparation des siliciures (couche par couche, coévaporation, « réactive MBE » et dépôts séquentiels). Cet approche nous a permis de mettre en évidence l'existence de trois structures de surface dont il est possible de reconnaître une signature particulière en photoémission. Ces différentes structures appelées CoSi₂(111)-Co (surface riche en Co), CoSi₂(111)

Fig. 12. — (a) Variation en fonction du recouvrement, des énergies de liaison du niveau de cœur Co2p_{3/2} et de la bande A₃(Co3d). (b) Densités d'états électroniques : électrons libres à 3D (----) et 2D(—).

[(a) Co2p_{3/2} and flat A₃ valence band (Co3d derived) binding energies *versus* film thickness N . (b) Schematic densities of states for an ultra-thin isolated metal film (solid line) and the relevant bulk metal (dashed line).]

(surface idéale) et CoSi₂(111)-Si (surface riche en Si), peuvent être reliées à des modèles d'interfaces CoSi₂/Si(111) avec une coordination des atomes de Co d'ordre 4, 7 et 8 respectivement.

La qualité géométrique des couches minces ($\leq 40 \text{ \AA}$) de CoSi₂ épitaxiées sur Si(111) obtenues par MBE réactive et par dépôt séquentiel, nous ont permis d'observer des effets de confinement quantique dans ces couches. Ces manifestations très intéressantes d'un point de vue théorique, peuvent aussi trouver des applications possibles dans des hétérostructures Si/CoSi₂/Si.

Bibliographie

- [1] CALANDRA C., BISI O. and OTTAVIANI G., Surface Science Reports **4** (1984), Electronic properties of silicon-transition metal interface compounds.
- [2] Thin films-Interdiffusion and Reactions, J. M. Poate, K. N. Tu and J. W. Mayer, Eds. (Wiley, New York, 1978).
- [3] DERRIEN J. and ARNAUD D'AVITAYA F., *J. Vac. Sci. Technol. A* **5** (1987) 2111.
- [4] TUNG R. T., BEAN J. C., GIBSON J. M., POATE J. M. and JACOBSON D. C., *Appl. Phys. Lett.* **40** (1982) 684.
- [5] ROSENCHER E., DELAGE S., CAMPIDELLI Y. and ARNAUD D'AVITAYA F., *Electron. Lett.* **20** (1984) 762.
- [6] ARNAUD D'AVITAYA F., DELAGE S., ROSENCHER E. and DERRIEN J., *J. Vac. Sci. Technol. B* **3** (1985) 770.
- [7] SAITOH S., ISCHIWARA J. and FURUKAWA S., *Appl. Phys. Lett.* **37** (1980) 203.
- [8] PIRRI C., PERUCHETTI J. C., GEWINNER G. and DERRIEN J., *Phys. Rev. B* **29** (1984) 3391.
- [9] PIRRI C., PERUCHETTI J. C., GEWINNER G. and BOLMONT D., *Solid State Comm.* **57** (1986) 361.
- [10] BISI O., CALANDRA C., DEL PENNINO V., SASSAROLI P. and VALERI S., *Phys. Rev. B* **30** (1984) 5696.
- [11] APPELBAUM A., KNOELL R. V. and MURARKA S. P., *J. Appl. Phys.* **57** (1987) 1880.
- [12] TERSOFF J. and HAMMAN D., *Phys. Rev. B* **28** (1983) 1168.
- [13] TREGLIA G., DUCASTELLE F. and SPANJAARD D., *J. Phys. (Paris)* **43** (1982) 341.
- [14] PIRRI C., PERUCHETTI J. C., BOLMONT D. and GEWINNER G., *Phys. Rev. B* **33** (1986) 4108.
- [15] PIRRI C., GEWINNER G., PERUCHETTI J. C., BOLMONT D. and DERRIEN J., *Phys. Rev. B* **38** (1988) 1512.
- [16] SHOCKLEY W., *Phys. Rev.* **56** (1939) 317.
- [17] LOUIE S. G., THIRY P., PINCHAUX R., PÉTROFF Y., CHANDESIS D. and LECANTE J., *Phys. Rev. Lett.* **44** (1980) 549.
- [18] KEVAN S. D., STOFFEL N. G. and SMITH N. V., *Phys. Rev. B* **31** (1985) 3348.
- [19] KEVAN S. D., STOFFEL N. G. and SMITH N. V., *Phys. Rev. B* **31** (1985) 1788.
- [20] TUNG R. T. and BATSTONE J. L., *Appl. Phys. Lett.* **52** (1987) 648.
- [21] LIN T. L., FATHAUER R. W., GRUNTHANER P. J. and D'ANTERROCHES C., *Appl. Phys. Lett.* **52** (1988) 80.
- [22] HADERBACHE L., WETZEL P., PIRRI C., PERUCHETTI J. C., BOLMONT D. and GEWINNER G., *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 1384.
- [23] HENZ J., OSPILT M. and VON KÄNEL H., *Solid State Comm.* **63** (1987) 445.
- [24] VRIJMOETH J., SCHINS A. G. and VAN DER VEEN J. F., *Phys. Rev. B* **40** (1989) 3121.
- [25] HADERBACHE L., WETZEL P., PIRRI C., PERUCHETTI J. C., BOLMONT D. and GEWINNER G., *Phys. Rev. B* **39** (1989) 12704.
- [26] HADERBACHE L., WETZEL P., PIRRI C., PERUCHETTI C., BOLMONT D. and GEWINNER G., *Appl. Surf. Sci.* **41/42** (1989) 257.
- [27] TUNG R. T., GIBSON J. M., POATE J. M., *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 429.
- [28] TUNG R. T., BEAN J. C., GIBSON J. M., POATE J. M., JACOBSON D. C., *Appl. Phys. Lett.* **40** (1982) 684.
- [29] FISCHER A. E. M. J., VLIEG E., VAN DER VEEN J. F., CLAUSNITZER M., MATERLIK G., *Phys. Rev. B* **36** (1987) 4769.
- [30] ZEGENHAGEN J., HUANG K. G., HUNT B. D. and SCHOWALTER J. L., *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 1176.
- [31] FISCHER A. E. M., GUSTAFSSON T. and VAN DER VEEN J. F., *Phys. Rev. B* **37** (1988) 6305.
- [32] VLIEG E., FISHER A. E. M. J., VAN DER VEEN J. F., DEV B. N. and MATERLIK G., *Surf. Sci.* **178** (1986) 36.
- [33] VAN LOENEN E. J., FRENKEN J. W. M., VAN DER VEEN J. F. and VALERI S., *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 827.
- [34] HAMANN D. R., *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 313.
- [35] VAN DER HOEK P. J., RAVENEK W. and BAERENDS E. J., *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 1743.
- [36] HOFFMANN R., *Rev. Mod. Phys.* **60** (1988) 601.
- [37] TUNG R. T. and HELLMAN F., *MRS Symp. Proc.* **94** (1987) 65.
- [38] HADERBACHE L., WETZEL P., PIRRI C., PERUCHETTI J. C., BOLMONT D. and GEWINNER G., *Appl. Surf. Sci.* **38** (1989) 80.
- [39] GEWINNER G., PIRRI C., PERUCHETTI J. C., BOLMONT D., DERRIEN J. and THIRY P., *Phys. Rev. B* **38** (1988) 1879.
- [40] CHAMBERS S. A., ANDERSON S. B., CEN H. W. and WEAVER J. H., *Phys. Rev. B* **34** (1986) 913.
- [41] LECKEY R., RILEY J. D., JOHNSON R. L., LEY L. and DITCHEK B., *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** (1988) 63.
- [42] HADERBACHE L., WETZEL P., PIRRI C., PERUCHETTI J. C., BOLMONT D. and GEWINNER G., *Thin Solid Films* **184** (1990) 365.
- [43] HADERBACHE L., WETZEL P., PIRRI C., PERUCHETTI J. C., BOLMONT D. and GEWINNER G., *Phys. Rev. B* **39** (1989) 1422.
- [44] HUBERMAN M. L. and MASERJIAN J., *Superlattices and Microstructures* **4** (1988) 555.