



**HAL**  
open science

# Etude par spectroscopies électroniques de la nitruration du phosphore d'indium

Matthieu Petit

► **To cite this version:**

Matthieu Petit. Etude par spectroscopies électroniques de la nitruration du phosphore d'indium. Matière Condensée [cond-mat]. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2004. Français. NNT : . tel-00011393v2

**HAL Id: tel-00011393**

**<https://theses.hal.science/tel-00011393v2>**

Submitted on 4 Nov 2009

**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.

Numéro d'ordre : D.U. 1534

**UNIVERSITE BLAISE PASCAL - CLERMONT II**

(U.F.R. de Recherche Scientifique et Technique)

**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES**

N° : 431

**THESE**

Présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR D'UNIVERSITE**

(Spécialité : Physique des Matériaux)

PAR

**Matthieu PETIT**

Ingénieur C/U/S/T

Diplômé d'Etudes Approfondies de Physique

**ETUDE PAR SPECTROSCOPIES ELECTRONIQUES  
DE LA NITRURATION DU PHOSPHURE D'INDIUM**

Soutenue publiquement le 8 novembre 2004, devant la commission d'examen :

M Guy Hollinger  
M Hassen Maaref  
M Vladimir Matolin  
M Georges Gergely  
M Bernard Gruzza  
M<sup>me</sup> Christine Robert-Goumet

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Directeur de Thèse

<b>Introduction générale</b>	<b>11</b>
<b>Chapitre I : Le nitrure d'indium (InN)</b>	<b>13</b>
<b>Introduction</b>	<b>14</b>
<b>I Le marché des semi-conducteurs</b>	<b>15</b>
<b>II Propriétés générales du nitrure d'indium</b>	<b>18</b>
II.1 Structure cristalline	18
II.2 Propriétés thermiques du nitrure d'indium	18
II.3 Le gap du nitrure d'indium	19
<b>III Croissance de l'InN</b>	<b>21</b>
III.1 Les différents substrats utilisés pour la croissance de l'InN	22
III.1.a Utilisation du saphir comme substrat	22
III.1.b Croissance sur GaAs	23
III.1.c Croissance sur GaP	23
III.1.d Bombardement d'une cible d'indium par un faisceau d'ions azote	23
III.2 Nitruration d'une surface d'InP	24
III.2.a Nitruration par un faisceau d'ions azote	25
III.2.b Nitruration par plasma	27
III.2.c Nitruration favorisée par un dépôt de métaux alcalins	28
III.2.d Travaux antérieurs effectués dans l'équipe concernant la nitruration de l'InP (100)	29
<b>Conclusion</b>	<b>30</b>
<b>Références</b>	<b>31</b>
<b>Chapitre 2 : Partie expérimentale</b>	<b>35</b>
<b>Introduction</b>	<b>36</b>
<b>I Les spectroscopies utilisées</b>	<b>37</b>
I.1 L'interaction élastique	37
I.2 Le libre parcours moyen inélastique	39
I.3 Les spectroscopies électroniques	41
I.3.a Mécanisme élastique : la spectroscopie du pic élastique (EPES)	41
I.3.b Les électrons secondaires : spectroscopies Auger et photoélectrons X	43

I.3.c Mécanisme inélastique : la spectroscopie des pertes d'énergies (EELS)	46
I.4 Le rayonnement synchrotron	47
I.4.a Principe	47
I.4.b Eléments d'insertion	48
I.4.c Quelques paramètres du synchrotron Elettra	49
I.5 Analyse qualitative et quantitative	50
I.5.a Analyse qualitative	50
I.5.b Analyse quantitative	51
I.6 La photoluminescence	51
I.6.a Notions d'états de surface	51
I.6.b Processus de recombinaison	52
I.6.c Rendement de la photoluminescence	53
<b>II Les moyens expérimentaux</b>	<b>54</b>
II.1 Les bâtis ultravides	54
II.1.a Aspect général des deux bâtis	54
II.1.b Obtention et contrôle du vide	56
II.1.c Les différents éléments	56
II.2 Modifications apportées au bâti n°1 : ajout de la chambre d'introduction	62
II.3 Les systèmes d'analyse	64
II.3.a L'analyseur à champ retardateur (RFA)	64
II.3.b L'analyseur hémisphérique (HSA)	66
II.3.c La ligne des sciences des matériaux au synchrotron Elettra (MSB)	67
<b>Conclusion</b>	<b>71</b>
<b>Références</b>	<b>72</b>
<b>Chapitre 3 : Préparation des substrats InP(100) pour la nitruration</b>	<b>74</b>
<b>Introduction</b>	<b>75</b>
<b>I Nettoyage chimique</b>	<b>76</b>
I.1 Nettoyage chimique	76
I.2 Nettoyage ionique : suivi du bombardement ionique dans le temps	77
I.2.a Suivi par spectroscopie Auger	78
I.2.b Suivi par spectroscopie EPES	82
I.2.c Analyse XPS de la surface du substrat InP(100) après nettoyage ionique	86
I.3 Conclusion	93

<b>II Influence de la température sur le substrat</b>	<b>94</b>
II.1 Influence de la température de nitruration	94
II.2 Influence de la température de recuit sur le substrat	99
<b>Conclusion</b>	<b>101</b>
<b>Références</b>	<b>102</b>

## **Chapitre 4 : Etude de la nitruration des substrats d'InP(100) dans le temps et selon l'angle d'incidence du flux d'azote** 104

<b>Introduction</b>	<b>105</b>
<b>I Suivi dans le temps de la nitruration des substrats InP(100)</b>	<b>106</b>
I.1 Les transitions $In_{MNN}$ et $N_{KLL}$	106
I.2 Les transitions $P_{LMM}$	108
I.3 Suivi par spectroscopie des photoélectrons X	112
I.3.a Evolution des niveaux de cœur $P_{2p}$ et $In_{4d}$	112
I.3.b Décomposition des niveaux de cœur $In_{4d}$ et $P_{2p}$	114
I.3.c Niveaux de cœur $P_{2p}$	116
I.3.d Niveaux de cœur $In_{4d}$	117
I.4 Analyse par photoluminescence	120
I.5 Résumé du processus de nitruration	121
<b>II Influence de l'angle d'incidence du flux d'azote sur la nitruration</b>	<b>123</b>
II.1 Evolution des signaux des transitions Auger $N_{KLL}$ et $P_{LMM}$	123
II.1.a Les signaux des transitions Auger $N_{KLL}$ et $P_{LMM}$	123
II.1.b Evolution des liaisons P-In et P-N	126
II.2 Le décalage du pic d'indium	129
II.3 Etude par photoluminescence	129
<b>Conclusion</b>	<b>132</b>
<b>Références</b>	<b>133</b>

## **Chapitre 5 : Etude de la tenue thermique des substrats d'InP nitrurés** 134

<b>Introduction</b>	<b>135</b>
<b>I Tenue thermique des échantillons d'InP(100) nitrurés</b>	<b>136</b>

I.1 Spectres de photoélectrons X	136
I.1.a Le niveau de cœur In <sub>4d</sub>	136
I.2.a Les niveaux de cœur P <sub>2p</sub> et N <sub>1s</sub>	139
I.2 Les bandes de valences	140
I.3 Etude par spectroscopie de pertes d'énergie	141
<b>II Premières caractérisations cristallographiques</b>	<b>143</b>
II.1 Image par microscope électronique à transmissions des couches de nitrures avant recuit :	143
II.2 Cliché de diffractions par électrons de faible énergie :	146
<b>Conclusion</b>	<b>147</b>
<b>Références</b>	<b>148</b>
<b>Conclusion générale</b>	<b>149</b>

## Introduction générale :

Les nitrures d'éléments III, GaN, AlN, InN sont des matériaux semi-conducteurs ayant un fort potentiel pour la microélectronique grâce à leurs propriétés réfractaires qui permettent d'envisager leur application dans des environnements hostiles (hautes températures, hautes puissances...) et pour l'optoélectronique du fait de leurs gaps directs qui couvrent l'ensemble du spectre visible et même au delà. Leur développement a longtemps été contrarié pour plusieurs raisons telle la difficulté d'élaborer des cristaux de tailles significatives et l'absence de substrats ayant des constantes de réseaux et des coefficients thermiques proches de ceux des nitrures.

Plusieurs techniques ont été développées pour la croissance des nitrures, notamment les techniques utilisant une couche tampon entre le substrat et le nitrure d'élément III. Cette couche tampon sert à faire le lien entre le substrat et le composé nitruré tout en diminuant les contraintes introduites par les différences de propriétés entre les deux. Les premiers stades de fabrication de cette couche tampon consistent souvent en un traitement de surface du substrat appelé nitruration qui permet la création de quelques monocouches atomiques de nitrure à partir des éléments du substrat.

Ces couches nitrurées vont donc être situées à l'interface entre le substrat et le nitrure d'élément III. Or les caractéristiques des hétérostructures obtenues sont fortement dépendantes de la qualité des interfaces entre les différents matériaux qui les composent.

Afin de contrôler les premiers stades de croissance de l'InN sur l'InP, nous nous sommes intéressés dans le présent mémoire à la nitruration de substrat d'InP(100). L'InP(100) est un semiconducteur III-V constituant un substrat potentiel pour la croissance de l'InN. La nitruration est réalisée en exposant le substrat d'InP à un flux d'azote actif dans un bâti ultravide. Le flux d'azote est créé par une source à décharge haute tension qui casse la molécule de diazote. Le processus de nitruration a été contrôlé principalement au moyen de la spectroscopie de photoélectrons X et de la spectroscopie des électrons Auger.

Le premier chapitre, bibliographique, sera consacré à la présentation des propriétés de l'InN et à un état de l'art de la nitruration du phosphore d'indium permettant de situer dans leur contexte les travaux exposés dans ce mémoire.

Nous verrons dans le deuxième chapitre d'une part une description des différentes spectroscopies électroniques employées pour l'étude de la nitruration et d'autre part les modifications apportées aux bâtis ultravides.

Dans la troisième partie de cette étude, nous nous intéresserons à l'état de surface avant la nitruration. Le substrat d'InP(100) subit des nettoyages chimiques et ioniques qui ont une influence sur la surface. Il est important de connaître l'état exact de celle-ci avant le processus de nitruration de façon à comprendre comment la formation des couches de nitrures a lieu. Les résultats des différentes spectroscopies électroniques couplés avec des modèles théoriques couche atomique par couche atomique permettent de construire une image précise de l'état de surface des substrats.

Le quatrième chapitre est consacré à la détermination des conditions expérimentales optimales de la nitruration de l'InP(100) à l'aide d'une source à décharge. Cette détermination a été effectuée à l'aide des spectroscopies des électrons Auger et des photoélectrons X disponibles au laboratoire et à l'aide de résultats d'analyses par photoluminescence réalisées à l'Institut des Technologies Electroniques de Varsovie (Pologne).

Le cinquième et dernier chapitre concernera l'analyse plus approfondie des substrats d'InP(100) nitrurés lors d'un recuit à une température de 450°C. Ces analyses ont été effectuées au synchrotron Elettra de Trieste en Italie sur la ligne « Materials Science Beamline ».

## Chapitre 1 :

---

# Le nitrure d'indium (InN)

---

## **Introduction :**

Dans ce chapitre introductif, quelques propriétés du nitrure d'indium sont présentées. Ce matériau, peu étudié en comparaison avec les autres composés nitrurés comme le GaN et l'AlN, pourrait dans quelques temps connaître un regain d'intérêt suite à de nouvelles mesures inattendues de son gap ( $\approx 0,8$  eV au lieu de 1,9 à 2eV). Ensuite différents moyens de croissance de l'InN seront brièvement décrits avant de dresser un état de l'art de la nitruration de la surface de substrat de phosphure d'indium, processus qui est l'enjeu central de cette étude. A travers cet état de l'art, nous verrons en quoi le processus de nitruration décrit dans cette étude est original.

## **I Le marché des semi-conducteurs :**

Les semi-conducteurs représentent un marché florissant et en plein essor : tous les deux ans en moyenne, de nouvelles technologies les concernant apparaissent sur le marché. En 2002, les fabricants de composants ont produit environ 60 millions de transistors par personne ; ils comptent atteindre le milliard d'ici 2008.

Les prévisions établies par la Semiconductor Industry Association (SIA) [a] indiquent une croissance économique du marché des semi-conducteurs de 21% pour les années 2003-2004. Les revenus de 2004 devraient atteindre 218 milliards de dollars.

Aujourd'hui, les deux plus importants marchés sont les USA et la zone Asie/Pacifique, bien que représentant moins de 60% des échanges, ce qui illustre la croissance globale de la demande en technologie des semi-conducteurs (cf. fig. 1).

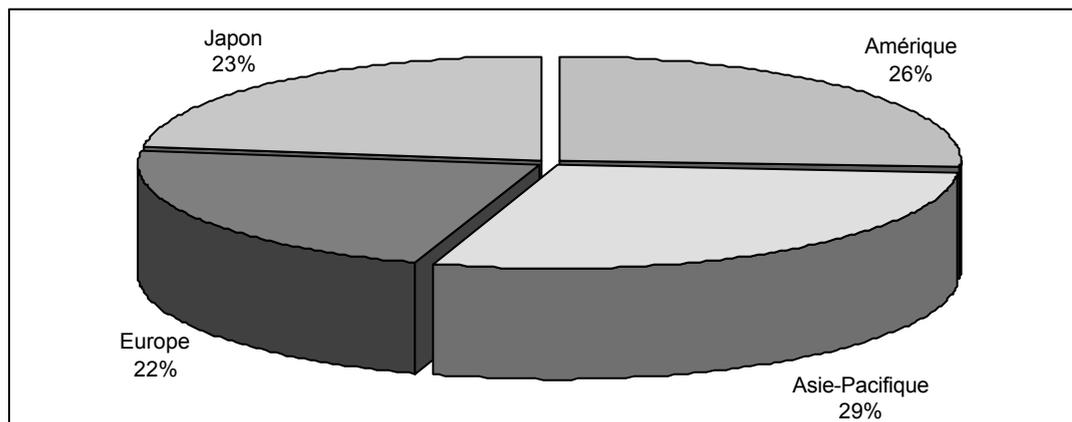


Fig. 1 : Répartition des parts du marché des semi-conducteurs dans le monde. (données année 2001) [b]

Les principaux secteurs de l'économie demandeurs de semi-conducteurs sont les communications, le secteur des ordinateurs qui tient toujours le haut du pavé avec la plus grosse part du marché (45%) et l'automobile qui ne représente que 6% du marché (cf. fig. 2) bien que de plus en plus grande consommatrice d'électronique et notamment d'optoélectronique (60 à 70% des voitures produites en Europe utilisent des diodes électroluminescentes pour les feux de freinage).

L'optoélectronique est d'ailleurs le domaine d'utilisation des semi-conducteurs qui progresse le plus à l'heure actuelle avec un marché de 19 milliards de dollars en 2003 et une croissance de 28% pour cette même année. L'essor de l'optoélectronique est en partie dû à l'avènement des nitrures d'éléments III.

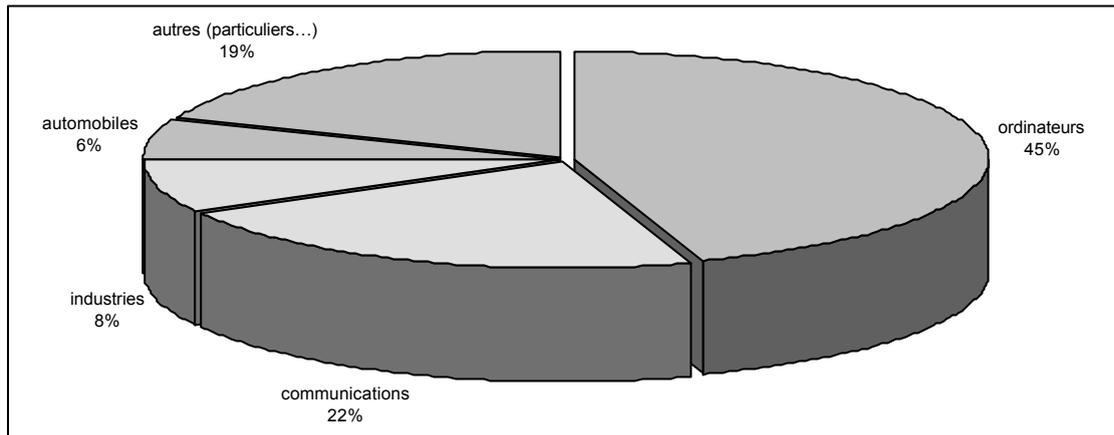


Fig. 2 : principaux secteurs d'activités employant des semi-conducteurs [a]

En effet, la famille des semi-conducteurs III-V a prouvé depuis de nombreuses années ses possibilités en matière de fabrication de composants optoélectroniques (diodes électroluminescentes, diodes laser et détecteurs -capteurs de gaz, cellules solaires-) et de dispositifs fonctionnant en environnements hostiles (hautes températures, hautes fréquences) très performants. Ces performances sont atteintes grâce à des qualités cristallines très élevées : depuis les années 80, les techniques de croissance épitaxiale hors équilibre se sont développées (épitaxie par jets moléculaires -EJM ou MBE-, épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques -EPVOM ou MOVPE-) et l'on maîtrise désormais suffisamment les croissances du GaAs, de l'InP et d'autres semi-conducteurs III-V tel le GaSb pour produire des hétérostructures de bonnes qualités cristallines.

Cependant, il y a encore quelques années, la réalisation de semi-conducteurs III-V-N restait difficile pour plusieurs raisons, notamment l'absence de cellule de production d'azote efficace et les propriétés particulières de l'atome azote [1]. En effet, la taille et l'électronégativité de l'atome azote sont très dissemblables de celles des autres éléments V ; l'incorporation d'azote dans un alliage III-V modifie grandement la structure des bandes et le réseau du composé. De plus, ces différences engendrent la présence d'une vaste lacune de miscibilité dans les alliages III-V-N limitant les compositions accessibles avec les techniques de croissance proche de l'équilibre thermodynamique. Toutes ces difficultés associées au manque de substrats adaptés tant au niveau des paramètres de mailles que des coefficients d'expansion thermique ont retardé l'apparition de cristaux massifs de taille significative. De gros efforts ont été entrepris pour synthétiser et caractériser ces matériaux, et développer des composants les utilisant [2]. Le développement de techniques de dépôt mettant en jeu une couche tampon entre le substrat et les couches épitaxiées a permis d'importants progrès de la croissance cristalline des semi-conducteurs III-N.

Du fait de leur gap direct, les nitrures d'éléments III sont en effet particulièrement intéressants pour l'optoélectronique ; les diodes électroluminescentes à base de nitrures permettent de couvrir le spectre électromagnétique de l'infrarouge à l'ultraviolet jusqu'à environ 180nm. Elles présentent une forte brillance et une excellente longévité permettant d'envisager le remplacement des ampoules à incandescence dans les usages domestiques, routiers, etc. Ceci présenterait l'avantage de réduire l'encombrement des dispositifs d'éclairage, d'augmenter leur durée de vie (10 000 heures pour une DEL contre 2000 heures pour une ampoule à incandescence) et enfin de réaliser des économies d'énergie, les diodes consommant 10 à 20% de la puissance d'une ampoule pour un même éclairage. La possibilité de fabriquer des composants émettant dans les courtes longueurs d'onde est intéressante pour augmenter la capacité de stockage d'informations (densité de l'ordre du gigabit par  $\text{cm}^2$ ). Remarquons que des lasers bleus et verts basés sur des hétérostructures de ZnSe existaient avant ceux à base de GaN mais ils présentaient un problème de durée de vie et de fragilité. Enfin, les semi-conducteurs III-N sont remarquablement stables chimiquement et thermodynamiquement : ils présentent un fort potentiel pour des composants travaillant en forte puissance, haute température (certains transistors à base de GaN fonctionnent encore vers 500°C).

Parmi les semi-conducteurs III-V, le nitrure d'indium (InN) a reçu peu d'attention comparativement au nitrure et à l'arséniure de gallium, notamment du point de vue des applications, et ce pour deux raisons principales [3] : son gap de 1,9 eV correspond à une portion du spectre électromagnétique dans laquelle existe déjà des technologies semi-conducteurs efficaces et l'InN est difficile à synthétiser. En effet sa température de dissociation est relativement faible (550°C) [4] interdisant de ce fait la croissance d'InN à haute température [5], sa pression de dissociation est élevée et l'InN ne se forme pas par réaction directe entre le diazote  $\text{N}_2$  et l'indium In. Enfin, il n'existe pas de substrat adéquate pour la croissance d'InN. Néanmoins, l'InN est potentiellement intéressant pour la fabrication de cellules solaires ayant un bon rendement [6,7], de composants fonctionnant dans les domaines haute fréquence (centimétrique et décimétrique) grâce à des caractéristiques de transports supérieures à celles du GaN ou du GaAs [8]. Les alliages à base d'InN comme l'InAlN et l'InGaN présentent un intérêt pour la fabrication de diodes électroluminescentes puisque le gap de tels systèmes peut varier de 1,9 (InN) à 6,2 eV (AlN) [9] (au sujet du gap de l'InN, cf. II.3).

## **II Propriétés générales du nitrure d'indium :**

### **II.1 Structure cristalline :**

Les semi-conducteurs III-N tel que GaN, AlN et InN peuvent cristalliser sous deux phase : la phase wurtzite et la phase blende de zinc.

La phase wurtzite appartient au système hexagonal et son groupe d'espace est  $C_{6v}$ . Elle est constituée de deux sous-réseaux hexagonaux compacts décalés de  $\frac{5}{8}$  de la hauteur de la maille selon l'axe c.

La structure blende de zinc cristallise quant à elle dans le système cubique et son groupe d'espace est  $T_d$ . Elle consiste en deux réseaux cubiques à faces centrées décalés d'un quart de la diagonale du cube.

Dans les conditions ambiantes, seule la structure wurtzite est thermodynamiquement stable pour les couches massives. Néanmoins, des couches fines épitaxiées de GaN et d'InN ont été réalisées sur des substrats cubiques tels que Si, MgO ou GaAs : l'adéquation entre la structure cristalline du substrat et celle de la couche l'emporte sur la tendance naturelle à cristalliser dans la structure wurtzite. Le tableau 1 ci-dessous reporte les paramètres de maille du GaN, InN et AlN :

		InN	GaN	AlN
wurtzite	a (Å)	3,54	3,189	3,11
	c (Å)	5,70	5,185	4,98
cubique	a (Å)	4,96	4,47	4,36
Longueur des liaisons (wurtzite)	(Å)	2,15	1,94	1,89

tab. 1 : paramètres de maille du GaN, de l'InN et de l'AlN. [c,d,30,31 ]

### **II.2 Propriétés thermiques du nitrure d'indium :**

L'InN, en raison des propriétés thermodynamiques du système  $N_2 + In$  est difficile à synthétiser. L'énergie de liaison élevée du diazote  $N_2$  et la relative faible énergie de liaison de la molécule d'InN rend la croissance directe d'InN à partir des constituants In et  $N_2$  quasi impossible [10].

L'InN est métastable jusqu'à environ 650°C, ensuite, il est thermodynamiquement instable. Pour des températures plus élevées, l'InN se décompose préférentiellement en indium liquide et en N<sub>2</sub>. La décomposition de l'InN dépend de facteurs cinétiques telle l'oxydation de la surface ou la présence de gouttelettes d'indium métallique pour des températures inférieures à 700°C. Au-delà de cette température, la décomposition est limitée par le transport des produits de décomposition.

Quelques paramètres d'ordre thermique de l'InN et de deux autres semiconducteurs III-N sont résumés dans le tableau 2 :

	InN	GaN	AlN
Coefficient d'expansion thermique (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ) $\alpha_a$	3,68	5,59	4,15
Coefficient d'expansion thermique (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ) $\alpha_c$	2,56	3,17	5,27
Conductivité thermique W.cm <sup>-1</sup> .C <sup>-1</sup>	0,45	1,3	2,85
Température de fusion (K)	1373	2773	3273

tab. 2 : paramètres thermiques de l'InN du GaN et de l'AlN [c]

### II.3 Le gap du nitrure d'indium :

De manière générale, la large plage énergétique offerte par les bandes interdites des semiconducteurs III-N est très intéressante pour l'optoélectronique puisqu'il est ainsi possible de réaliser des composants émettant dans tout le spectre électromagnétique visible (cf. tab.3).

Matériau	InN		GaN		AlN		BN	
	W	C	W	C	W	C	W	C
E <sub>g</sub> (eV) (300 K)	1,89 (?) ≈ 0,8	-	3,39	3,2	6,2	-	4,5-5,5	6,1-6,4

tab. 3 : énergie du gap de l'InN, AlN et du GaN et BN à 300K. (W structure wurtzite, C structure blende de zinc) [c]

Très récemment encore, il était admis que le gap du nitrure d'indium valait 1,89 eV. Cependant, malgré d'importants efforts, les tentatives d'observation d'une émission de lumière à cette valeur de gap ont toujours échoué. Ces échecs étaient attribués à une qualité insuffisante des couches d'InN.

Les récents progrès réalisés dans les techniques de croissance épitaxiale ont permis de fabriquer des films d'InN de bonne qualité avec des concentrations en électrons libres relativement basse

( $\approx 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) et des mobilités électroniques importantes ( $>1000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Ces films présentent une forte photoluminescence à des énergies situées aux alentours de 1 eV. Ils ont été épitaxiés sur des substrats de saphir (0001) sur lesquelles avait été au préalable déposé une couche tampon d'AlN d'épaisseur comprise entre 70 et 200 nm. L'épaisseur des films d'InN obtenue varie entre 120 et 1000 nm [11, 12].

Des contrôles par diffraction X ont montré des couches épitaxiées de structure wurtzite et de très bonne qualité. Elles ont ensuite été caractérisées par photoluminescence :

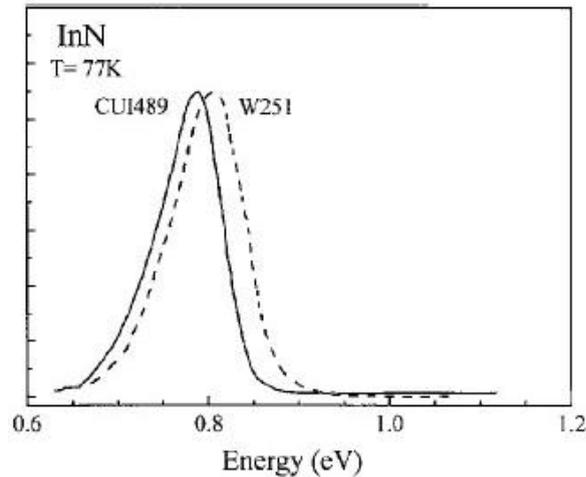


Fig. 3 : spectre de photoluminescence de deux films différents d'InN. [12]

D'après ces spectres, le gap de l'InN serait d'environ 0,8 eV à 77 K. La différence existante entre les deux échantillons CU1489 et W251 pourrait être due à des niveaux de dopage et/ou de contrainte non similaires.

Plusieurs raisons sont avancées pour expliquer que jusqu'à présent le gap mesuré de l'InN approchait deux électronvolts : tout d'abord la présence d'oxydes ou d'alliage entre InN et  $\text{In}_2\text{O}_3$  à la surface des films étudiés ( $E_{g(\text{In}_2\text{O}_3)} = 3,1 \text{ eV}$ ), ou une mauvaise qualité cristallographique des couches d'InN [12].

*Enjeux d'une telle découverte :*

Les enjeux d'un gap de l'InN si faible repose sur son utilisation dans différents alliages notamment  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .

En effet des mesures de photoluminescence menées en fonction de la fraction molaire  $x$  d'indium ont montré que le gap de  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$  pouvait varier d'environ 0,7 à 3,4 eV [13].

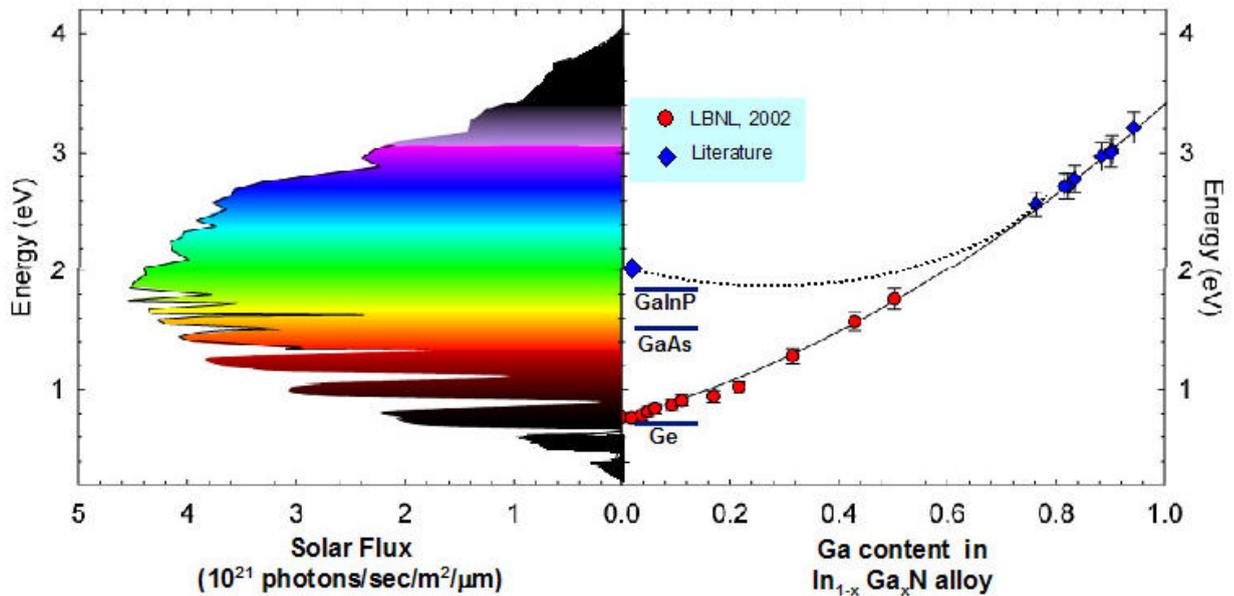


Fig. 4 : correspondance entre le spectre solaire et le gap de l'InGaN [e]

Ainsi, l'alliage  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$  permet de couvrir la quasi totalité du spectre solaire visible : Ces propriétés laissent entrevoir la conception de cellules solaires ayant un rendement accru dans la conversion de l'énergie solaire en courant électrique.

### **III Croissance de l'InN :**

L'InN, nous l'avons vu, est difficile à synthétiser : sa température de dissociation est relativement faible (550°C) interdisant de ce fait la croissance d'InN à haute température, sa pression de dissociation est élevée et l'InN ne se forme pas par réaction directe entre le diazote  $\text{N}_2$  et l'indium In. De plus il n'existe pas à l'heure actuelle de substrat massif d'InN ni de substrat adapté à la croissance de l'InN c'est à dire dont le paramètre de maille et le coefficient de dilatation thermique soient voisins de ceux du semi-conducteur.

Pour essayer de contourner ces difficultés, de nombreuses techniques de croissance ont été essayées pour obtenir de l'InN: MOCVD, MBE, CVD assisté par laser, épitaxie en phase vapeur, bombardement d'indium avec de l'azote atomique obtenu par plasma radiofréquence, etc.

La plupart des différentes croissances d'InN ont été effectuées à des températures d'environ 500°C. Les films d'InN présentant la meilleure qualité ont été obtenus pour des flux d'indium et d'azote élevés. La cristallinité des films s'améliore après un court recuit d'environ 30 minutes à 450-500°C. Les films d'InN sont généralement polycristallin avec des agglomérats de grain de structure colonnaire. Le réarrangement de ces cristallites pourrait être à l'origine de l'amélioration de la cristallinité des films [14].

L'emploi de couches tampons améliore également sensiblement la qualité cristalline des films d'InN notamment au niveau de la morphologie de croissance et des propriétés électriques.

### **III.1 Les différents substrats utilisés pour la croissance de l'InN :**

#### ***III.1.a Utilisation du saphir comme substrat :***

Généralement, le saphir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) est le substrat le plus utilisé en raison de son faible coût, de sa symétrie hexagonale [6] et malgré une grande différence entre son paramètre de maille, son coefficient de dilatation thermique et ceux de l'InN: la différence entre les paramètres de maille est de 22,5% [4,15]. Ces différences ainsi que les disparités chimiques entre les deux matériaux font que la qualité des couches obtenues avec le saphir comme substrat est moyenne : la morphologie de la surface de l'InN est rugueuse, la structure du film se présente sous forme d'îlots, le cristal contient beaucoup de défauts, la concentration en électrons résiduelle est élevée, typiquement  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , et la mobilité des électrons est relativement faible [4].

Concernant les méthodes de croissance, la plupart des auteurs utilisent une couche tampon avant la croissance proprement dite de l'InN sur le saphir.

Mamutin et al. [16] soulignent un autre problème dans la croissance d'InN : la ré-évaporation de l'azote à cause de la température provoquerait des contraintes dans le film d'InN et la formation d'îlots d'indium métallique, phénomènes nuisant à la croissance du film. Les auteurs observent à la surface du substrat  $\text{Al}_2\text{O}_3$  une couche intermédiaire d'AlInN lorsqu'ils font croître de l'InN par PA MBE (Plasma assisted Molecular Beam Epitaxy). Cette couche intermédiaire apparaît spontanément et affecte la qualité du film d'InN en prévenant les contraintes induites par la pré-évaporation de l'azote dans les tout premiers stades de la croissance de l'InN.

### ***III.1.b Croissance sur GaAs :***

L'emploi du GaAs comme substrat est justifié puisque ce matériau joue déjà un rôle important dans l'industrie électronique. La différence de paramètre de maille entre le GaAs et l'InN est de 11,3% [17].

Qixin Guo et al. [6,18] affirment que le prétraitement par exposition à l'azote, c'est à dire la nitruration préalable du GaAs est indispensable afin d'obtenir de l'InN cristallin. Contrairement à la croissance sur substrat saphir, une basse température est préférable à la croissance de l'InN sur GaAs [18]. En effet une dégradation de la cristallinité du film d'InN est observée avec l'augmentation de la température dans le cas d'une croissance par ME-MOVPE par exemple. Il y aurait deux processus concurrentiels : quand la température augmente, la ré-évaporation de l'azote est favorisée, ce qui dégrade la qualité du cristal. D'un autre côté, l'augmentation de la température apporte de l'énergie aux adatoms qui vont plus facilement accéder aux positions de minimum de potentiels, et entraîne la recristallisation par coalescences des îlots en augmentant la diffusion en volume et en surface.

### ***III.1.c Croissance sur GaP :***

Le GaP a plusieurs avantages en tant que substrat pour la croissance de l'InN : la différence de paramètre de maille est faible avec l'InN (8%) et son coefficient de dilatation thermique est relativement proche de celui de l'InN.

Bhuiyan et al. [15] affirment que la nitruration du GaP préalablement à la croissance d'InN a peu d'effet sur celle-ci en raison de la formation de liaisons  $PN_x$ . Ces liaisons seraient responsables de la polycristallinité des films d'InN.

### ***III.1.d Bombardement d'une cible d'indium par un faisceau d'ions azote :***

Shinoda et al. [19] ont étudié la formation d'InN par bombardement d'une cible d'indium par un faisceau d'ions azote produit par un plasma radio-fréquence.

La couche de contamination de la cible d'indium est enlevée par un pré-bombardement. Les paramètres expérimentaux du bombardement azote sont les suivants : énergie entre 300 et 700

eV, courant ionique totale entre 6 et 12 mA, pression du gaz :  $2,5-5 \times 10^{-4}$  torr. Le film d'InN est analysé par XPS. Le pic des liaisons N-In est le plus intense quand l'énergie du faisceau d'ions est la plus faible. Inversement, il semble que le pic des liaisons N-O<sub>2</sub> soit plus intense pour les faibles énergies de faisceau.

Le faisceau d'ions contient majoritairement des espèces N<sub>2</sub><sup>+</sup>. D'après les auteurs, les molécules N<sub>2</sub> aussi bien que les ions N<sub>2</sub><sup>+</sup> joueraient un rôle majoritaire dans la formation des liaisons N-In. Selon Natarajan et al [20] les ions N<sub>2</sub><sup>+</sup> réagissent avec les molécules N<sub>2</sub> pour donner de l'azote atomique et des ions N<sup>+</sup> selon :  $N_2^+ + N_2 \rightarrow N_2 + N^+ + N$ . L'azote atomique et les ions N<sup>+</sup> se combinent ensuite avec les atomes d'indium à la surface de la cible.

Pour augmenter la concentration en azote atomique et en ions N<sup>+</sup>, un plasma radio-fréquence est introduit autour de la cible d'indium. Le signal XPS des liaisons N-In est ainsi augmenté, les espèces N et N<sup>+</sup> contribuent donc bien à la formation de ces liaisons.

En résumé, les liaisons N-In augmentent lorsque l'énergie des ions N<sub>2</sub><sup>+</sup> diminuent et que la pression du gaz augmente. Inversement, les liaisons N-In diminuent lorsque le flux d'ions N<sub>2</sub><sup>+</sup> augmentent. Ces résultats suggèrent que ce sont les espèces N et N<sup>+</sup> qui jouent un rôle principal dans la formation des liaisons N-In.

### **III.2 Nitruration d'une surface d'InP**

La nitruration des surfaces d'InP peut avoir plusieurs intérêts comme la réalisation d'une couche tampon d'InN préalable à la croissance d'un film d'InN plus épais, la passivation de la surface de l'InP ou la fabrication d'un film isolant pour des structures MIS ou des transistors à effet de champ (FET) [21,22]. En effet, il n'existe pas en général de matériaux protecteurs stables pour les semi-conducteurs comme c'est le cas avec le SiO<sub>2</sub> sur le silicium. Au contraire, la présence d'oxydes comme In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou InPO<sub>4</sub> sur l'InP engendre d'importantes dégradations des propriétés électriques du matériau. Ainsi, l'élimination des oxydes natifs et la passivation des surfaces sont des points cruciaux pour la réalisation de composants hautes performances à base d'InP [22].

Plusieurs méthodes ont été décrites dans la littérature pour la nitruration de la surface d'InP comme l'utilisation d'un bombardement d'ions azote ou l'exposition à un plasma N<sub>2</sub>. Dans tous les cas, on observe la formation de liaisons P-N et In-N.

Les positions des niveaux de coeur XPS des surfaces d'InP nitrurées sont reportées dans le tableau suivant :

liaisons	In <sub>3d<sub>5/2</sub></sub>	In <sub>4d<sub>5/2</sub></sub>	P <sub>2p<sub>3/2</sub> et 5/2</sub>	N <sub>1s</sub>
In-P	444,7 [23]	Vol : 17,3 / Surf : 17,6 [33]	-	-
	444,1 [24]	Vol : 17,4 / Surf : 17,7 [34]	-	-
	444,3 [3]	Vol : 17,67 / Surf : 17,27 et 17,86 [35]	-	-
In-In	-	16,7 [33]	-	-
	-	16,6 [34]	-	-
	-	16,92 [35]	-	-
In-N	445,2 [24]	-	-	-
	443,3 [3]	-	-	-
	445,5 [3]	-	-	-
	445,9 [23]	-	-	-
	445,6 [23]	-	-	-
In-N-P	-	-	129,5 [24]	397,8 [24]
P-In	-	-	128,4 [24]	-
	-	-	128,8 [3]	-
P-N	-	-	131,8 [24]	-
	-	-	133,4 - 134,5 (P <sub>3</sub> N <sub>5</sub> ) [23]	-
	-	-	pas de liaison P-N pour [3]	-
N-In	-	-	-	396,8 [24]
	-	-	-	396,7 [3]
	-	-	-	397,1 [23]
	-	-	-	396,6 [23]
	-	-	-	397,2 [27,28]
N interstitiel	-	-	-	403,8 [21,22]
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	445,0 [23]	-	-	-
InPO <sub>4</sub>	446,0 [23]	-	134,0 [23]	-
Oxydes d'azote	-	-	-	398-399 [21,22]

tab. 4 : niveaux de coeur XPS des surfaces d'InP nitrurées

Ref [3] : donnée à ± 0,2 eV et FWHM = 1,2 ± 0,1 eV

### **III.2.a Nitruration par faisceau d'ions azote :**

Selon Pan et al. [3], la formation d'une couche nitrurée sur de l'InP par nitruration directe avec un faisceau d'ions est une technique potentielle pour faire croître de l'InN à relativement basse température, le gros problème dans la croissance de l'InN étant la faible différence entre sa température de décomposition (600°C) et sa température de croissance (550°C). De fait, beaucoup d'auteurs se sont penchés sur cette technique de nitruration. Dans cette méthode de nitruration directe par faisceau d'ions, les espèces N<sup>0</sup> et N<sub>2</sub><sup>+</sup> pénètrent le substrat sous la surface avec suffisamment d'énergie pour casser les liaisons dans le substrat InP grâce aux collisions. Ensuite les espèces azote réagissent avec les atomes d'indium pour former de l'InN. Ce processus est athermique : il ne requiert pas d'activation thermique.

Pan et al. ont étudié l'influence de l'angle d'incidence à énergie fixée (5 keV) et de l'énergie (2-10 keV) à angle d'incidence fixé (45°) sur le processus de nitruration. La présence d'un quadripôle permet de détecter les ions dit « secondaires » : In<sup>+</sup>, P<sup>+</sup> et InN<sup>+</sup>. Le bombardement par les ions azote est arrêté quand les signaux des ions secondaires présentent un palier qui indique qu'une saturation et une composition de surface constante ont été atteintes. Les résultats montrent que le rapport  $\frac{N}{In}$  diminue quand l'angle par rapport à la normale à la surface de l'échantillon augmente. Autrement dit, l'efficacité de la nitruration est maximale pour un faisceau d'ions en incidence normale.

En ce qui concerne la dépendance à l'énergie, le rapport  $\frac{N}{In}$  diminue lorsque l'énergie augmente.

Deux processus concurrents ont lieu : d'un côté le processus d'implantation d'ions, de l'autre l'effet de « nettoyage » ionique (sputtering). Au début de la nitruration, l'incorporation de l'azote est le processus dominant : le film d'InN se forme, l'effet de sputtering n'enlève seulement que l'indium et le phosphore, très peu d'azote. Lorsque la couche d'InN est formée, le processus de sputtering devient dominant. Un palier est atteint, la couche de nitrure formée reste constante.

Suzuki et al. [24] réalisent la nitruration de l'InP(001) avec un faisceau d'ions de faible énergie (0,1-3 keV). Globalement les auteurs observent que la quantité d'InN diminue lorsque l'énergie du faisceau augmente. Les paramètres expérimentaux sont les suivants : une pression d'azote de 3x10<sup>-4</sup> Pa, un angle d'incidence du faisceau de 45°, un courant de 0,3 nA – 0,2 µA et une température de substrat de 400°C. La nitruration est suivie par XPS. Les pics obtenus sont reportés dans le tableau 2 sous la référence [24]. Les pics P<sub>2p</sub> à 129,5 eV et N<sub>1s</sub> à 397,8 eV (ligne

In-N-P) disparaissent après recuit. Les auteurs les attribuent à une espèce instable au-delà de 400°C : ces pics seraient dus à des liaisons In-N-P. Les liaisons In-N et In-N-P ne sont pas distinguées dans le pic d' $\text{In}_{3d5/2}$ .

De même, la quantité de liaisons In-N augmentent quand l'énergie augmente alors que les liaisons In-N-P diminuent. L'augmentation des liaisons InN est attribuée à la stabilité de cette liaison par rapport à celle de la liaison In-N-P.

Enfin, les auteurs observent que la concentration en azote est plus faible à la surface que dans la masse, les atomes implantés suivraient une distribution gaussienne en fonction de la profondeur. Ceci suggère que l'azote pénètre profondément en tout cas au moins aussi profond que la profondeur d'échappement des électrons  $\text{In}_{3d5/2}$  ( $\approx 2,2$  nm).

J.-D Hecht et al. [21,22] ont également étudié par XPS (raie  $\text{Al}_{K\alpha}$ ) la nitruration à l'aide d'un faisceau d'ions azote d'énergie 300 eV sur des substrats InP(100). Ils ont examiné l'influence de l'angle d'incidence du faisceau sur la nitruration ainsi que l'effet d'un recuit sur les couches nitrurées. En analysant le niveau de cœur  $\text{N}_{1s}$ , Ils ont observé :

- Une contribution due aux liaisons In-N à 397,2 eV et des contributions relatives aux oxydes d'azote à 398 et 399 eV.
- Une contribution à 397,6 eV due aux liaisons P-N. La quantité de liaisons P-N est plus importante pour un angle d'incidence normal à la surface de l'échantillon. L'explication avancée repose sur une profondeur de pénétration plus importante des ions azote pour un tel angle.
- la présence à 403,8 eV d'une contribution attribuée à des atomes interstitiels d'azote sur le niveau de cœur  $\text{N}_{1s}$ . Cette contribution disparaît d'une part lorsque l'angle d'incidence des ions azotes devient rasant, d'autre part après recuit, ce qui dénote une faible stabilité thermique. Les atomes d'azote interstitiels ne seraient pas liés à leur environnement par des liaisons covalentes. La présence de ces atomes interstitiels serait due au fait qu'une fois les couches nitrurées formées, les ions azote qui arrivent à les traverser n'ont cependant plus assez d'énergie pour briser des liaisons du substrat et poursuivre le processus de nitruration. Ces atomes restent alors piégés dans des sites interstitiels à l'interface substrat/couches nitrurées.

### **III.2.b Nitruration par plasma :**

M. Losurdo et al. [25] ont mené une étude de la nitruration par plasma des semi-conducteurs III-V. La nitruration est réalisée à l'aide d'une source de production d'azote radio-fréquence alimenté par un plasma  $N_2$  ou  $N_2-H_2$ . Le processus de nitruration repose sur un « simple » échange au niveau des anions :  $III-V(s) + N(g) \rightarrow III-N(s) + V(?)$ . Cependant le déroulement de cette réaction et la stoechiométrie finale de la couche nitrurée dépendent beaucoup de la réactivité des anions et cations du substrat.

L'analyse XPS des couches nitrurées sur un substrat d'InP(100) montre la présence de contributions liés à des liaisons P-N dans les niveaux de cœur  $P_{2p}$  et  $N_{1s}$ . Des analyses résolues en angle ont permis aux auteurs de déterminer que les liaisons P-N se concentraient principalement à la surface des couches nitrurées et qu'à l'interface couches nitrurées/substrat InP il y avait des agrégats d'indium métallique. La présence d'agrégats d'indium de 500nm de diamètre est confirmée par l'analyse de la morphologie des couches au microscope électronique à balayage. Au sein des ces gouttelettes d'indium métallique, le ratio  $\frac{P}{In}$  diminue par rapport au substrat. Ces gouttelettes seraient majoritairement constituées de  $InN_x$  avec  $x < 1$ .

De manière générale, lors de la nitruration de semiconducteurs III-V, l'échange des anions entraîne la ségrégation de l'élément V à l'interface qui accapare alors l'azote incident pour former un composé isoélectronique VN. La surface du substrat III-V disponible pour les atomes d'azote arrivants s'en trouve d'autant réduite : le processus de nitruration est limité.

### **III.2.c Nitruration favorisée par un dépôt de métaux alcalins :**

L'idée d'utiliser une couche de métal pour catalyser la nitruration à la surface de semi-conducteurs III-V trouve sa source dans les études qui avaient été menées sur l'oxydation de ces semiconducteurs. Les métaux alcalins favorisent la formation des liaisons nitrure à la fois sur les anions et les cations du substrat III-V sauf pour l'InP où la nitruration se fait principalement par l'entremise du phosphore.

P. Soukiassian, H.I. Starnberg et al. [26,27] déposaient une monocouche de potassium à la surface d'un substrat d'InP(110). Ensuite ils introduisaient de l'azote dans l'enceinte sous une pression de l'ordre de  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$  Torr à température ambiante. L'analyse XPS montre plusieurs phénomènes. Tout d'abord les niveaux de cœur  $K_{3p}$  et  $In_{4d}$  sont très proches en énergie ce qui entraîne la superposition des deux niveaux. Cependant un shift prononcé du système  $In_{4d} - K_{3p}$

indique une réaction entre le substrat et la couche de potassium déposée. Ensuite dans le niveau de cœur  $P_{2p}$  apparaît une contribution attribué par les auteurs au composé ternaire  $InP_N_x$  ( $x$  voisin de 4). Enfin, les auteurs n'ont pas observé de contributions décalées vers les basses énergies cinétiques dans le niveau de cœur  $In_{4d}$  indiquant qu'il n'y a pas formation de quantité significative d' $InN$ .

### ***III.2.d Travaux antérieurs effectués dans l'équipe concernant la nitruration de l'InP (100) :***

L'originalité des travaux de l'équipe sur la nitruration de l'InP réside dans le processus employé. Celui-ci fait appel à des études menées par B. Gruzza [32] sur l'état de la surface de l'InP(100) sous un bombardement ionique à l'argon. Il est apparu que sous certaines conditions expérimentales, le bombardement ionique crée des cristallites d'indium métallique en surface. Le principe du processus de nitruration repose sur l'utilisation des ces cristallites d'indium et d'un flux d'azote pour créer du nitrure d'indium.

L'équipe [28,29] a donc étudié l'influence de la température sur la nitruration de substrat d'InP(100). Les échantillons sont nettoyés ioniquement par bombardement argon de façon à éliminer la présence d'oxydes natifs à la surface et créer les cristallites d'indium. La nitruration est effectuée à l'aide d'un plasma radio-fréquence à une pression de  $10^{-4}$  Pa à quatre températures différentes : 150, 200, 270 et 350°C. La nitruration est suivie par XPS et AES. Les spectres Auger effectués juste après le bombardement ionique présentent une composante In-In due à la création de cristallites d'indium. Cette composante In-In disparaît partiellement après nitruration et une nouvelle contribution correspondantes aux liaisons In-N apparaît. Les auteurs ont mesurés les variations des intensités des pics XPS en fonction de la température de nitruration. Le nombre de liaisons In-N augmente avec la température alors que les liaisons In-In présentent un minimum presque égal à zéro entre 200 et 270°C, signifiant qu'il n'y a pratiquement plus d'indium métallique à la surface de l'échantillon. De même, le nombre de liaisons P-N (ou N-P) atteint un minimum vers 200°C.

A basse température, il semble que les cristallites d'indium ne soient pas complètement dissociés par les atomes d'azote, ce qui expliquerait la présence de liaisons P-N. Pour des températures comprises entre 200 et 250°C, celles-ci sont suffisantes pour activer le processus de décomposition des îlots d'indium, la couche nitrurée est alors composée principalement de liaisons In-N. Lorsque la température dépasse 270°C, la décomposition de la couche nitrurée est activée, les atomes de phosphore se lient avec l'azote.

## **Conclusion :**

Ce chapitre a permis de dresser un bref aperçu des propriétés de l'InN, des différents substrats utilisés pour réaliser la croissance de couches d'InN et des différentes techniques de nitruration des substrats d'InP. Ainsi nous avons pu cerner l'originalité du processus de nitruration employé par l'équipe. L'étude des couches nitrurées produites par ce processus va donc faire l'objet principal de ce manuscrit.

## IV Références :

[1.] E. Tournié

*3<sup>ème</sup> école thématique du CNRS : Matériaux et nitrures d'éléments III : effets de basses dimensionalités. (La Plagne, Savoie, 25-29 Mars 2002)*

[2.] Hadis Morkoç

*Materials Science and Engineering B43 (1997) 137-146*

[3.] J. S. Pan, A.T.S. Wan, C.H.A. Huan, H.S. Tan, K.L. Tan

*J. Phys. D : Appl. Phys. 29 (1996) 2997-3002*

[4.] J. Aderhold, V.Yu. Davydov, F. Fedler, H. Klausning, D. Mistele, T. Rotter, O. Semchinova, J. Graul

*Journal of Crystal Growth 222 (2001) 701-705*

[5.] A.P. Lima, A. Tabata, J.R. Leite, S. Kaiser, D. Schikora, B. Schöttker, T. Frey, D.J. As, K. Lischka

*Journal of Crystal Growth 201/202 (1999) 396-398*

[6.] Qixin Guo, H. Ogawa, H. Yamano, A. Toshida,

*Appl. Phys. Lett. 66 (6), 6 February 1995, 715-717*

[7.] V. Yu. Malakhov

*Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 76, issue 4, p637-646*

[8.] Qixin Guo, M. Nishio, H. Ogawa, A. Yoshida

*Jpn. J. Appl. Phys. Vol.38 (1999) pp. L490-L491*

[9.] A Yamamoto, M. Adachi, T. Arita, T. Siugira, A. Hashimoto

*Phys. Stat. Sol. (a) 176, 595 (1999), 595-598*

[10.] S. Krukowski, A. Witek, J. Adamczyk, J. Jun, M. Bockowski, I. Grzegory, B. Lucznik, G. Nowak, M. Wroblewski, A. Presz, S. Gierlotka, S. Stelmach, B. Palosz, S. Porowski, P. Zinn

*J Phys. Chem. Solids, vol 59, N°3, pp 289-295, 1998.*



*App. Surf. Sci* 179 (2001) 196-202

[22.] J.-D Hecht, F. Frost, A. Sidorenko, D. Hirsch, H. Neumann, A. Schindler, S. Krasnikov, L. Zhang, T. Chassé

*Solid-State Electronics* 47 (2003) 413-418

[23.] T. Akane, K. Sugioka, K. Midorikawa, Jan. J. Dubowski, N. Aoki, K. Toyoda, *J. Appl. Phys, Vol.90, No 12, (2001), pp. 5851-5855*

[24.] Y. Suzuki, H. Kumano, W. Tomota, N. Sanada, Y. Fukuda  
*Applied Surface Science* 162-163 (2000) 172-177

[25.] M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno, G. Leo, E. A. Arene  
*J. Vac. Sci. Technol. A, vol 17, N°4, Jul/Aug 1999*

[26.] H.I. Starnberg, P. Soukiassian, T. Kendelewicz  
*Surf. Sci.* 269/270 (1992) 915-919

[27.] P. Soukiassian, H.I. Starnberg, T. Kendelewicz  
*App. Surf. Sci.* 56-58 (1992) 772-776

[28.] L Bideux, Y. Ould-Metidji, B. Gruzza, V. Matolin  
*Surf. Interface Anal.* 2002; 34 : 712-715,

[29.] Y. Ould-Metidji

*Thèse de docteur de l'Université Blaise Pascal, Clermont-Fd II, numero d'ordre : DU 1382*

[30.] B. Bouhafs, A. Lakdja, P. Ruterana  
*Physica E* 17 (2003) 235-237

[31.] E. Silva Pinto, R de Paiva, L.C. de Carvalho, H. W. L. Alves, J.L.A. Alves  
*Microelectronics Journal* 34 (2003) 721-724

[32.] B. Gruzza

*Thèse de Docteur es Sciences Physiques, série E, n° d'ordre : 389.*

[33.] B. Gruzza, L. Bideux, P.S. Mangat, P. Soukiassian

*Synthetic Metals* 90 (1997) 223-227

[34.] Y. Chao, K. Svensson, D. Radosavké, V. R. Dhanak, M. C. R. Hunt, L. Siller  
*Phys. Rev. B*, 66, 075323, (2002)

[35.] Wei-Hsiu Hung, Jyh-Tsung Hsieh, Huey-Liang Hwang, Hsin-Yen Hwang, Che-Chen  
Chang  
*Surf. Sci.* 418 (1998) 46-54

Sites Internet :

[a] <http://www.semichips.org> (Semiconductor Industry Association (SIA))

[b] <http://www.sitelesc.fr> (syndicat professionnel des industries de tubes électroniques et  
semiconducteurs)

[c] <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/InN/index.html>

[d] <http://www.iiiv.cornell.edu/www/foutz/nitride.html>

[e] <http://www.lbl.gov/Science-Articles/Archive/MSD-full-spectrum-solar-cell.html>

## Chapitre 2 :

---

## Partie expérimentale

---

## Introduction :

La nitruration et l'analyse des surfaces obtenues par cette méthode nécessitent des techniques spectroscopiques et expérimentales spécifiques.

Dans ce chapitre, nous détaillerons les différentes spectroscopies employées. Ces méthodes d'analyses, complémentaires entre elles, permettent de déterminer la composition chimique et la structure des surfaces. Nous les décrirons en fonction du mécanisme d'émission des électrons qu'elles concernent : la spectroscopie du pic élastique (EPES) analyse les électrons réfléchis élastiquement, les spectroscopies des électrons Auger (AES) et des photoélectrons X (XPS) sont associées à des électrons secondaires vrais émis à la suite d'une interaction inélastique et la spectroscopie de perte d'énergie (EELS) qui concerne les électrons diffusés inélastiquement.

Nous décrirons également une source de production de photons X: le rayonnement synchrotron, et une méthode d'analyse ex-situ des couches nitrurées : la photoluminescence.

Ces spectroscopies et les traitements de surface comme la nitruration nécessitent un environnement particulier : l'ultravide. Nous verrons donc dans une deuxième partie les différents dispositifs expérimentaux équipant les bâtis ultra-vide qui nous ont servis pour la nitruration des substrats de phosphore d'indium.

## **I Les spectroscopies utilisées :**

Les spectroscopies que nous avons employées sont basées sur le recueil d'électrons émis par un substrat soumis à une excitation. Ces électrons proviennent d'une interaction avec le matériau soit élastique, soit inélastique puis suivent un cheminement élastique, c'est à dire sans perte d'énergie, dans la matière jusqu'à ressortir du matériau. Dans mes travaux de recherche, j'ai utilisé deux principales sources d'excitation d'un substrat donné : l'excitation au moyen d'un faisceau d'électrons focalisé sur la surface (bombardement électronique) ou l'excitation par un faisceau de photons X. Ces excitations provoquent l'ionisation du substrat et par conséquent l'émission d'électrons. D'autres électrons peuvent ensuite être émis par des phénomènes de relaxation au sein du matériau.

### **I.1 L'interaction élastique :**

Les électrons émis élastiquement sont ceux qui n'ont subi aucune perte d'énergie autrement dit aucune interaction inélastique. Un électron subit une interaction élastique lorsqu'il y a diffusion coulombienne avec les atomes du substrat. Au sortir de cette interaction, seule la direction des électrons incidents aura été modifiée d'un angle  $\theta$  (cf. fig.1).

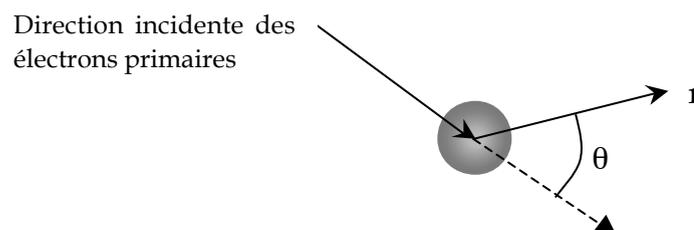


Fig. 1 : schématisation d'une interaction élastique

Physiquement, l'interaction élastique est une diffraction d'une onde plane incidente  $\psi_i$  associée aux électrons primaires (onde de De Broglie) par des centres diffuseurs. L'onde diffusée sera sphérique [1].

On a donc une onde incidente de la forme :

$$\psi_i = e^{-2\pi i \left( \frac{E_0 t}{h} - \frac{z}{\lambda_b} \right)} \quad (1.1)$$

avec  $\lambda_b$  la longueur d'onde de Broglie

$E_0$  l'énergie cinétique de l'électron incident

et une onde diffusée de la forme :

$$\psi_d = \frac{f(\theta)}{r} e^{-2\pi i \left( \frac{Et}{h} - \frac{r}{\lambda} \right)} \quad (1.2)$$

avec  $f(\theta)$  l'amplitude de diffusion,  $E$  l'énergie de l'onde diffusée et  $r$  la distance par rapport à l'atome diffuseur.

La fonction d'onde totale est la somme de l'onde incidente et de l'onde diffusée :

$$\psi(r, \theta) = \psi_i + \psi_d \quad (1.3)$$

Cette fonction d'onde est solution de l'équation de Schrödinger :

$$\nabla^2 \psi + \left( k^2 - \frac{8\pi^2 m}{h^2} V(r) \right) \psi = 0 \quad (1.4)$$

avec  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  et  $V(r)$  potentiel à symétrie sphérique du cristal selon Thomas-Fermi-Dirac.

$|\psi_d|^2$  est donc la probabilité de diffusion de l'électron.

Le flux d'électrons diffusés traversant une surface  $dS$  éloignée sera alors :

$$\Phi_d = N |\psi_d|^2 v dS = N |\psi_d|^2 v r^2 d\Omega = N v |f(\theta)|^2 d\Omega \quad (1.5)$$

avec  $N$  densité d'électrons primaires et  $v$  vitesse des électrons.

$\Phi_i = Nv$  flux d'électrons incidents.

Le nombre d'électrons diffusés par l'interaction élastique rapporté au nombre d'électrons initial est alors donné par :

$$\frac{\Phi_d}{\Phi_i} = \frac{N v |f(\theta)|^2}{N v} d\Omega = |f(\theta)|^2 d\Omega = ds \quad (1.6)$$

$ds$  est donc une section efficace différentielle.

or  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$

D'où on peut écrire :

$$\frac{ds}{d\Omega} = 2\pi |f(\theta)|^2 \sin\theta \quad (1.7)$$

En intégrant sur tous les angles, on obtient la section efficace totale de diffusion :

$$s = 2\pi \int_0^\pi |f(\theta)|^2 \sin\theta d\theta \quad (1.8)$$

Qualitativement,  $|f(\theta)|^2$  décroît rapidement pour de petits angles de déviation (la plupart des électrons sont diffusés « vers l'avant »). L'allure moyenne de  $|f(\theta)|^2$  est également décroissante

avec le nombre atomique  $Z$  (la déviation des électrons primaires est liée à l'intensité du potentiel d'interaction qui augmente avec  $Z$ ) [2].

## **I.2 Le libre parcours moyen inélastique :**

Les électrons générés dans le solide interagissent avec les autres électrons du matériau, et vont donc perdre ainsi graduellement leur énergie. La profondeur d'échappement de ces électrons dépendra de tous ces processus inélastiques. Ainsi, seuls les électrons générés près de la surface de l'échantillon analysé vont pouvoir être émis hors du solide.

La profondeur d'échappement peut être connue grâce au libre parcours moyen inélastique  $\lambda_i$ , qui peut être définie comme la distance moyenne parcourue par un électron entre deux chocs inélastiques. Plusieurs formules permettent de calculer la valeur du libre parcours moyen inélastique en fonction de l'énergie  $E$  des électrons et du matériau. Nous citerons la formule IMFP-TPP2M [3] et la formule établie par B. Gruzza à partir d'une compilation des résultats de la littérature [4].

La formule IMFP-TPP2M a pour expression :

$$\lambda_i = \frac{E}{\left[ E_p^2 \left( \beta \ln(\gamma E) - \frac{C}{E} + \frac{D}{E^2} \right) \right]} \quad (1.9)$$

où  $E_p$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $C$  et  $D$  sont des constantes dépendantes de :

- $N_v$  le nombre d'électrons de valence par atome ou molécule,
- $\rho$  la densité volumique
- $E_g$  le gap du matériau
- $M$  le poids atomique ou moléculaire

La formule établie par B. Gruzza est définie comme suit :

$$\lambda_i = \frac{1}{2} \left( \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n a_i E_i^{\frac{P_i}{n}}} + a(Z) \frac{E}{\ln(\gamma E)} \right) \quad (1.10)$$

le premier terme de l'expression est indépendant du matériau, le second dépend du numéro atomique.

Le graphe suivant montre l'évolution du libre parcours moyen inélastique en fonction de l'énergie des électrons. Les résultats provenant des deux formules ont été superposés.

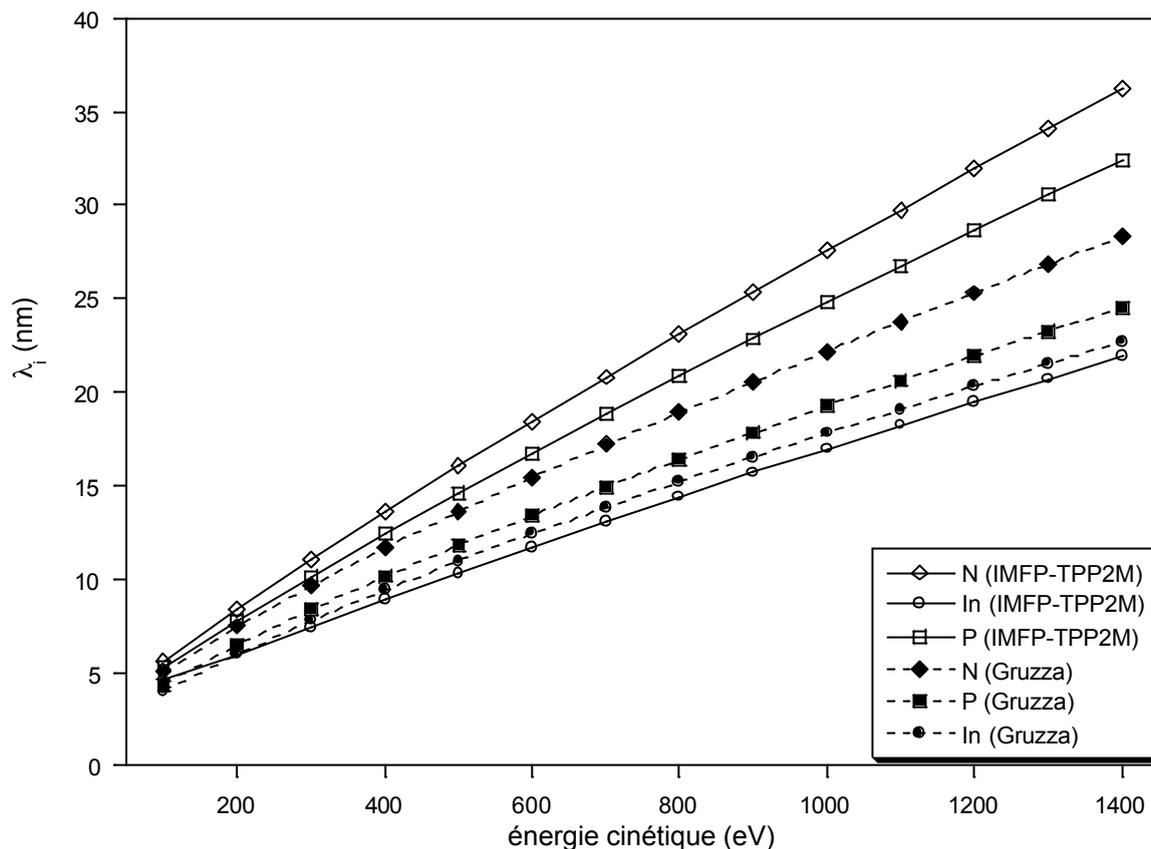


Fig. 2 : libre parcours moyen inélastique d'un électron en fonction de son énergie

Les valeurs IMFP-TPP2M sont issues du logiciel Quases IMFP-TPP2M créée par Tougaard [5].

Les courbes présentent des différences notamment au niveau des éléments légers : la formule IMFP-TPP2M fait intervenir le nombre d'électrons de valence, notion assez difficile à définir pour ces éléments tandis que la formule de B. Gruzza fait intervenir le numéro atomique.

Notons également que pour des valeurs d'énergies inférieures à 100 eV, la valeur du libre parcours moyen inélastique est entachée d'une grande incertitude comme le montre la courbe établie (cf. fig. 3) par Seah et Dench [4] à partir de différents éléments :

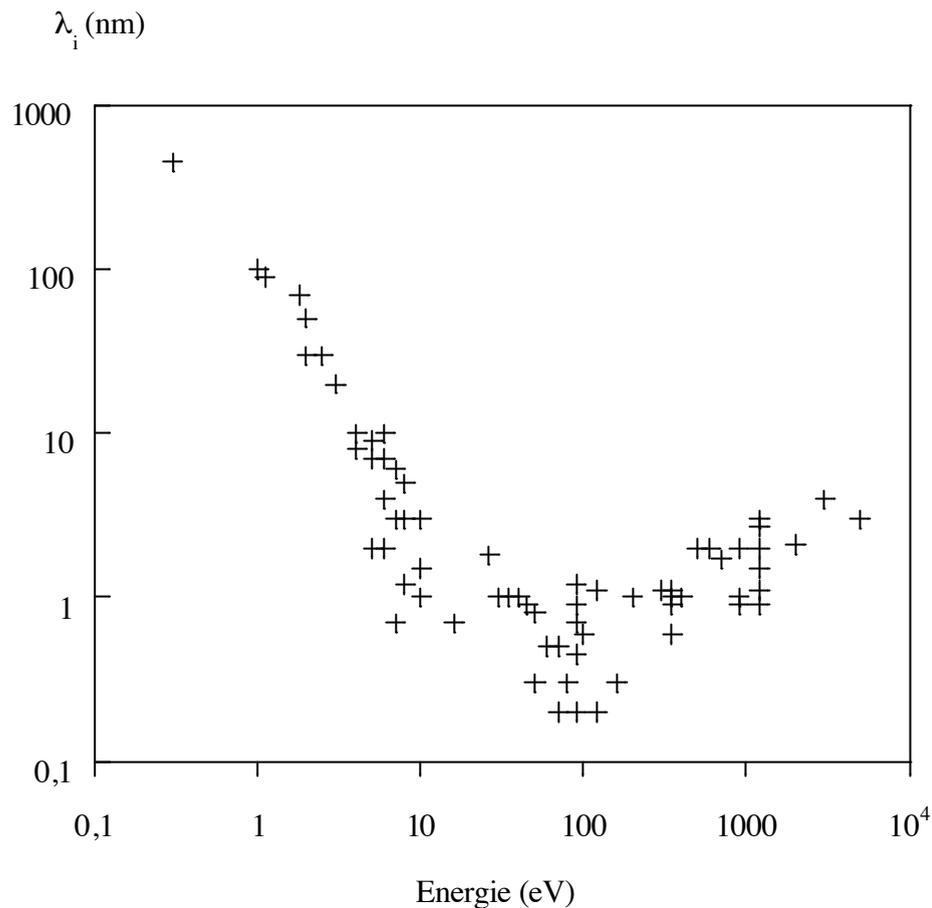


Fig.3 : valeur du libre parcours moyen en fonction de l'énergie

### **I.3 Les spectroscopies électroniques :**

Nous allons décrire les spectroscopies que nous avons utilisées en fonction du mécanisme conduisant à l'émission des électrons.

#### ***I.3.a Mécanisme élastique : la spectroscopie du pic élastique (EPES)***

Cette spectroscopie n'existe que dans le cas où la source d'excitation est un faisceau d'électron. Elle concerne les électrons réfléchis élastiquement par la surface de l'échantillon et qui constituent le pic élastique (1) dans le schéma de la distribution énergétique des électrons émis sous bombardement électronique (cf. fig. 4).

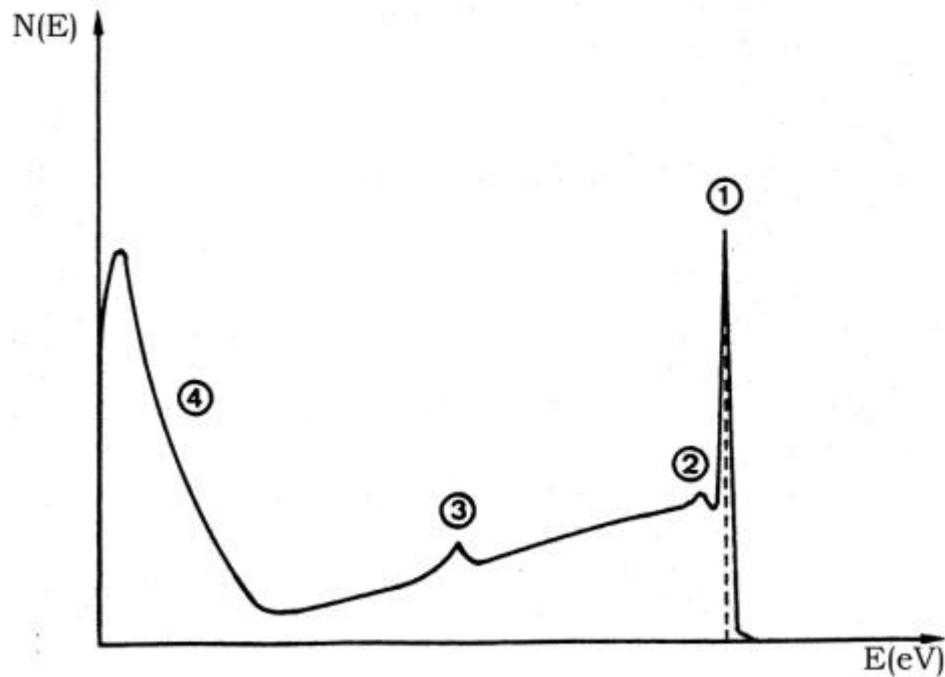


Fig. 4 : Distribution des électrons émis par un substrat sous excitation électronique (1) pic élastique, (2) pics de perte, (3) pic Auger, (4) électrons secondaires vrais (inélastiques)[6]

Deux paramètres sont étudiés dans le cadre de la spectroscopie du pic élastique [2, 7,8] :

- La distribution angulaire d'électrons  $N(E_0)$  rétrodiffusés avec l'énergie primaire  $E_0$ .
- Le rendement de rétrodiffusion ou coefficient de réflexion élastique  $\eta_e(E)$ . Ce coefficient est facilement déterminé expérimentalement par la mesure de deux courants électriques : le courant primaire  $I_0$  et le courant des électrons réfléchis élastiquement par le substrat  $I$ . On a donc :  $\eta_e = \frac{I}{I_0}$  [1].

Cette spectroscopie est très sensible à la surface de l'échantillon étudié puisque les électrons recueillis sont des électrons du faisceau incident primaire ayant été réfléchis élastiquement : ces électrons ont « vu » deux fois la surface (cf. fig. 5).

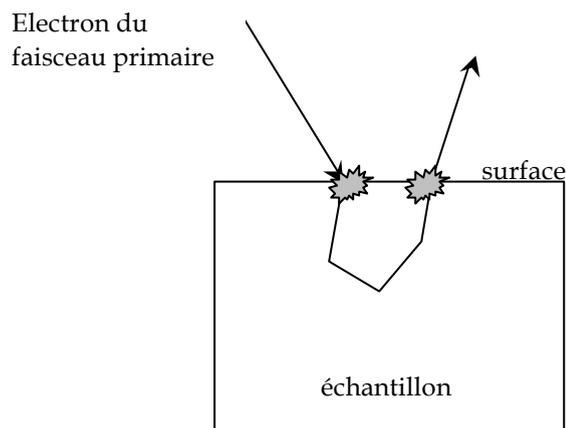


Fig. 5 : schéma du cheminement élastique d'un électron

### 1.3.b Les électrons secondaires : spectroscopies Auger et photoélectrons X

Les électrons secondaires ont été éjectés du solide lors de l'interaction inélastique entre un électron ou un photon et un atome. Ils correspondent à la relaxation d'un état excité.

#### 1.3.b.i La spectroscopie Auger (AES) :

La spectroscopie des électrons Auger, du nom de P. Auger (1899-1993), physicien français découvreur du phénomène en 1923, repose sur un processus de désexcitation des atomes appelé émission ou effet Auger [9,10].

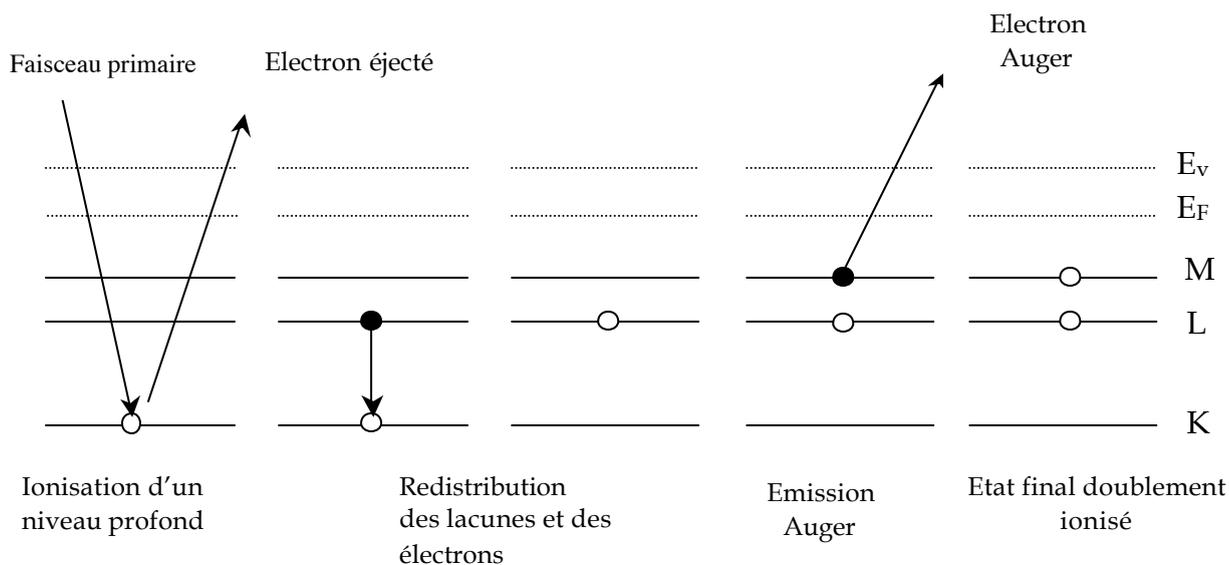


Fig. 6 : schéma de principe de l'émission Auger

Ce processus fait intervenir trois niveaux d'énergie de l'atome : le faisceau primaire induit une ionisation d'un niveau de cœur K en éjectant un électron. Une lacune est ainsi formée. Elle va être comblée par un électron provenant d'un niveau L plus externe. L'atome est maintenant ionisé au niveau L. La désexcitation peut alors se faire par deux processus différents : soit par un processus radiatif (émission d'un photon X), soit par l'émission d'un électron appelé électron Auger.

L'énergie cinétique de l'électron Auger est caractéristique de l'atome émetteur. En première approximation elle peut s'écrire comme suit :

$$E_{KLM} = E_K - E_L - E_M - e_A \quad (1.11)$$

$e_A$  est un paramètre de correction tenant compte du réajustement des interactions coulombiennes dues à l'ionisation totale.

Une formule empirique de l'énergie cinétique des électrons Auger a été déterminée par Chung et Jenkins [11] : l'idée est de considérer que l'énergie de liaison effective pour un niveau doublement ionisé est égale à la valeur moyenne des énergies de liaison correspondant aux éléments de niveau atomique Z et Z+1.

$$E_{KLM} = E_K(Z) - \frac{1}{2}[E_L(Z) + E_L(Z+1)] - \frac{1}{2}[E_M(Z) + E_M(Z+1)] \quad (1.12)$$

Cette énergie ne dépend donc pas de l'énergie du faisceau primaire. Elle est caractéristique de l'atome émetteur.

Remarquons que l'énergie des électrons Auger pourra être influencée par l'environnement chimique de l'atome émetteur : une modification de l'environnement chimique va entraîner une redistribution des états électroniques dans la bande de valence donc un changement de la valeur des énergies des trois niveaux intervenant dans le processus Auger. On observera ainsi un déplacement chimique en énergie et/ou une modification de la forme du pic Auger. La valeur du déplacement sera d'autant plus importante dans le cas où l'émission Auger fera appel à des niveaux de valence.

La spectroscopie Auger permet d'obtenir des informations sur les cinq premières monocouches atomiques d'un substrat. Elle est ainsi particulièrement intéressante pour les analyses de surface. C'est également une méthode d'analyse non destructive, le matériau étudié n'étant soumis qu'à un bombardement électronique ou de rayon X.

### I.3.b.ii La spectroscopie de photoélectrons sous excitation X :

La spectroscopie de photoélectrons induits par des rayons X a été découverte par K.Siegbahn, physicien suédois, prix Nobel de physique en 1981 [12]. Elle est couramment appelée XPS (X-ray photoelectrons spectroscopy) ou ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) et est utilisée pour l'étude de la nature et de la composition chimique des surfaces.

L'XPS repose sur l'ionisation de niveaux profonds par le biais d'un photon X et l'émission d'un photoélectron. L'état final est donc simplement ionisé, rendant ainsi le calcul de l'énergie du photoélectron plus simple que dans le cas de la spectroscopie Auger.

Le faisceau de rayon X peut provenir d'une source X classique avec une anode en magnésium et/ou aluminium ou bien d'un rayonnement synchrotron. Nous expliciterons ce dernier dans une partie ultérieure.

#### Calcul de l'énergie cinétique d'un photoélectron [13,14,15]:

On considère que le rayonnement primaire est monochromatique et d'énergie  $h\nu$ . Si l'énergie  $h\nu$  est suffisante, il y a ionisation des atomes et l'électron peut sortir du matériau (cf. fig.7).

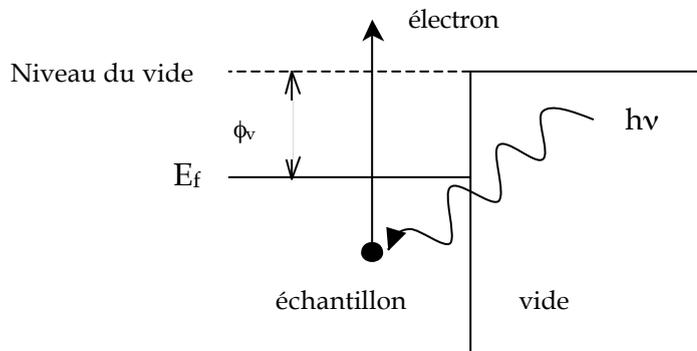


Fig. 7 : émission d'un photoélectron

Les électrons occupent des niveaux plus profonds que le niveau de Fermi  $E_f$ . La différence entre le niveau de Fermi et le niveau du vide est appelé travail de sortie de l'échantillon  $\phi_v$ . Le niveau du vide correspond à l'état d'un électron libre avec une énergie cinétique nulle. Pour que les électrons puissent s'échapper du matériau, il faut donc qu'ils aient une énergie au moins supérieure à  $\phi_v$ . Ainsi si  $E_i$  est l'énergie initiale de l'électron par rapport au niveau du vide, l'énergie cinétique de l'électron émis sera :

$$E_c = h\nu - E_i \quad (1.13)$$

La spectroscopie de photoélectrons sous excitation X est, à l'instar de la spectroscopie Auger, dédiée elle-aussi à l'étude des surfaces. C'est également une méthode d'analyse non-destructive dans la plupart des cas. Elle a l'avantage par rapport à l'AES, d'être plus sensible à l'environnement et aux liaisons chimiques d'un élément.

### ***1.3.c Mécanisme inélastique : La spectroscopie des pertes d'énergie (EELS)***

Les pics de pertes d'énergie sont dus à une oscillation collective des électrons de valence sous l'excitation d'un électron. Celui-ci cède une partie de son énergie pour créer l'oscillation : il y a interaction inélastique.

Cette oscillation induit une petite fluctuation de densité du gaz d'électrons autour de sa valeur normale dans le solide. Le quantum d'énergie de ces oscillations est appelé plasmon par analogie avec l'excitation collective des particules d'un plasma [1, 13].

Lorsqu'un électron pénètre dans le matériau, il crée une perturbation qui déplace le nuage électronique de valence par rapport aux cœurs ioniques. Le déplacement  $x$  du nuage engendre un champ électrique  $E = \frac{ne}{\epsilon_0}x$  ( $\epsilon_0$  constante diélectrique,  $n$  densité volumique

d'électrons) qui crée une force de rappel. On peut écrire l'équation du mouvement d'une unité de volume du nuage électronique en négligeant l'amortissement de l'oscillation [14] :

$$m_e \frac{dx^2}{dt} = -eE \Rightarrow \frac{dx^2}{dt} + \frac{ne^2}{m_e \epsilon_0} x = 0 \quad (1.14)$$

avec  $m_e$  la masse de l'électron et  $n$  la densité des électrons de valence.

On reconnaît l'équation différentielle d'un oscillateur harmonique de fréquence d'oscillation  $\omega_p$  :

$$\omega_p = \frac{ne^2}{m_e \epsilon_0} \quad (\text{SI}) \quad (1.15)$$

La surface d'un substrat crée une rupture dans le continuum de la matière. Cette discontinuité donne naissance à un deuxième type d'oscillations collectives responsables également de pics de pertes. On les appelle plasmons de surface. Leur fréquence  $\omega_s$  est inférieure à celle des plasmons de volume en raison de l'effet dépolarisant de la surface [15] :

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}} \quad (1.16)$$

La position des pics de pertes et l'évolution de leur structure vont nous fournir des informations sur certains paramètres de la surface comme l'environnement chimique des atomes.

## I.4 Le rayonnement synchrotron :

### I.4.a Principe :

Le rayonnement synchrotron est un champ électromagnétique rayonné par une particule accélérée. Le rayonnement X est obtenu en accélérant à des vitesses relativistes des électrons ou des positrons sur une trajectoire courbe dans un anneau de stockage. Le rayonnement est émis dans le plan de l'orbite, tangentiellment à la trajectoire. L'onde électromagnétique est polarisée rectilignement avec le champ électrique dans le plan de l'orbite (cf. fig.8). En dehors de ce plan, l'onde est polarisée elliptiquement [16].

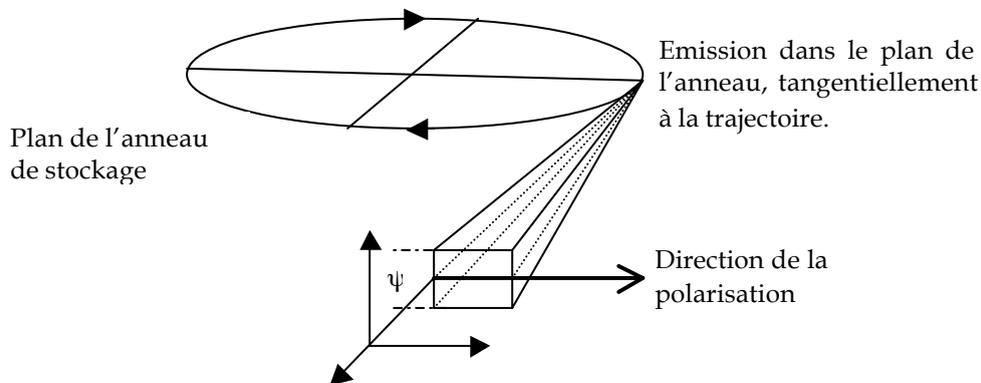


Fig. 8 : Schéma simplifié de l'émission de rayon X dans un synchrotron.

La divergence du faisceau par rapport au plan de l'orbite est relativement faible. L'angle d'ouverture verticale du faisceau est défini par la relation suivante :

$$\psi = \frac{mc^2}{E} \quad (1.17)$$

Pour un faisceau d'énergie  $E = 2 \text{ GeV}$ ,  $\psi$  vaut 0,25 milliradian.

N paquets d'électrons (ou de positrons) produisent un flash tous les  $\frac{2pR}{v}$  secondes.

La durée d'un flash est inférieure à une nanoseconde, ce qui peut être un outil pour l'étude de phénomènes transitoires.

En ce qui concerne la distribution spectrale, contrairement aux sources de rayons X utilisées classiquement en laboratoire, celle des synchrotrons est continue (faisceau blanc), sans raie caractéristique, résultant de la superposition d'un très grand nombre d'harmoniques à cause de l'effet relativiste du phénomène. La distribution s'étend ainsi des rayons X à l'infrarouge. Elle est caractérisée par sa longueur d'onde critique  $\lambda_c$  définie par :

$$\lambda_c = \frac{\frac{4}{3}\pi R}{\left(\frac{E}{mc^2}\right)^3} \quad (1.18)$$

avec E en GeV, R rayon de l'anneau en mètre.

La moitié de la puissance rayonnée l'est pour des longueurs d'onde inférieures à  $\lambda_c$ , ce qui ne correspond qu'à 9% des photons émis.

### ***1.4.b Eléments d'insertion :***

Un anneau de stockage synchrotron est constitué d'une alternance de sections droites et de sections munies d'aimants défecteurs (aimants de courbure) qui impriment aux électrons leur trajectoire circulaire et de cavité radio-fréquence qui redonnent aux électrons l'énergie qu'ils ont perdu par rayonnement X. Dans les sections droites, il est possible d'insérer divers dispositifs magnétiques : les éléments d'insertion.

Le but des éléments d'insertion est d'augmenter le flux de photons dans une gamme d'énergie donnée en faisant osciller les électrons sinusoïdalement dans une direction perpendiculaire à la direction de propagation. Ceci grâce à une variation périodique de champs magnétiques. Il existe deux grands types d'éléments d'insertion : les wigglers et les onduleurs.

- Dans un wiggler, le rayonnement émis par chaque section de l'élément d'insertion n'interfère pas avec les autres (cf. fig. 9). Le spectre émis par un wiggler est continu comme celui d'un aimant de courbure mais avec un décalage vers les courtes longueurs d'onde. En raison de la forte ouverture angulaire transverse du rayonnement, on ne peut gagner un facteur important dans la brillance.

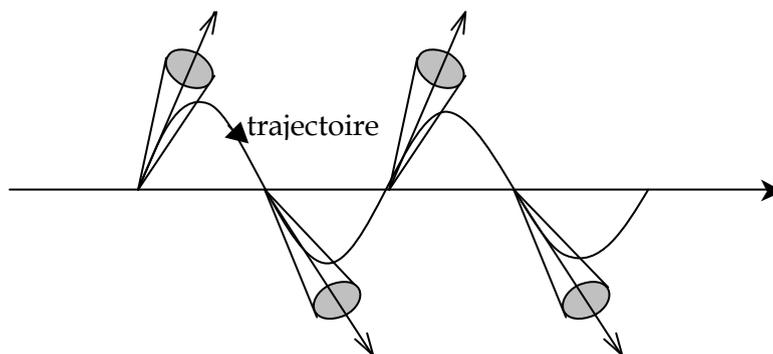


Fig. 9 : schéma de la trajectoire suivie par les électrons lors du passage dans un wiggler [17,18].

- Dans un onduleur, l'ouverture angulaire du rayonnement est de l'ordre de grandeur de  $\Psi$ . Le rayonnement émis par chaque section magnétique interfère de manière cohérente (cf. fig. 10).

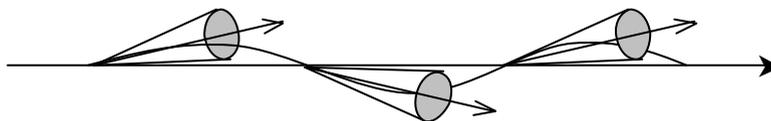


Fig. 10 : schéma de la trajectoire suivie par les électrons lors du passage dans un onduleur [17,18]

Contrairement au cas du wiggler (et d'un aimant de courbure), la durée du pulse de lumière émis par un onduleur est longue : ainsi, le rayonnement électromagnétique émis par un onduleur est caractérisé par des longueurs d'onde bien précises appelées harmoniques (les différentes interférences entre le rayonnement dans chaque section de l'onduleur). Puisque la fréquence de chacun de ces harmoniques dépend de la valeur du champ magnétique créé par chacun des dipôles magnétiques, l'onduleur est une source accordable en énergie. Soulignons enfin que même si le flux émis par un onduleur est comparable à celui émis dans un wiggler, la brillance - du fait de la nature collimatée du rayonnement (dans le plan de l'orbite) - est largement supérieure.

#### ***1.4.c Quelques paramètres du synchrotron Elletra :***

Les mesures que nous avons effectuées ont été réalisées sur la ligne « Material Science » du synchrotron Elletra de Trieste (Italie) dont voici les principaux paramètres [17] :

Paramètres	Valeurs
Circonférence de l'anneau de stockage	259,2 m
Energie du faisceau	2 GeV
Courant initial	320 mA
Courant final avant réinjection	100 mA
Longueur d'onde critique $\lambda_c$	18 nm
Nbre maximal de paquets d'électrons dans l'anneau (paquets séparés par 2 ns)	432
Position de la ligne « material science »	Aimant défecteur

Tableau 1 : paramètres du synchrotron Elletra

La ligne sera plus amplement détaillée dans le chapitre II.3.c.

## **I.5 Analyse qualitative et quantitative :**

### ***I.5.a Analyse qualitative :***

Que l'on soit en spectroscopie Auger ou de photoélectrons, les électrons recueillis sont caractéristiques des atomes émetteurs. Il est donc possible de déterminer les éléments chimiques présents sur la surface d'un substrat mais également de déterminer l'environnement chimique de ces éléments.

En effet, l'énergie de liaison d'un électron d'un élément donné dépend de l'environnement de cet élément: la position des niveaux électroniques de l'atome est influencée par les interactions coulombiennes dues aux atomes voisins. Tout changement dans l'environnement chimique de l'atome entraînera une redistribution spatiale des charges électroniques et un changement dans le potentiel ressenti par un électron donné. D'où une modification de son énergie de liaison.

Ainsi la position des pics Auger ou des pics de photoélectrons d'un élément sera influencée par l'environnement chimique de cet élément: on observera un déplacement chimique du pic par rapport à sa position dans le cas de l'élément pur. On aura donc des renseignements sur les états de liaison à la surface d'un solide.

### ***1.5.b Analyse quantitative :***

L'intensité  $I$  du pic de photoélectrons, correspondant à un élément donné, est proportionnelle à la concentration  $x$  de cet élément.  $I$  dépend également de trois facteurs essentiels qui sont la section efficace de photoionisation  $\sigma$ , le libre parcours moyen inélastique  $\lambda_i$  et la transmission de l'analyseur  $T$  [19] :

$$I = C S(E) f(\beta, \psi) \sigma \lambda_i x \quad (1.19)$$

Avec  $C = I_0 \Delta\Omega M$ , terme indépendant de l'énergie cinétique de l'électron et

$S(E) = T D_e A$  la fonction du spectromètre.

On définit également :

- $I_0$  le flux du faisceau primaire incident
- $\Delta\Omega$  l'angle solide d'acceptance de l'analyseur
- $M$  le nombre d'atomes par unité de volume de l'élément considéré
- $T$  la transmission de l'analyseur
- $D_e$  le rendement du détecteur
- $A$  la surface analysée
- $F$  fonction dépendant de la géométrie de l'analyseur.  $\beta$  dépend de l'angle d'émission des photoélectrons et  $\psi$  est l'angle entre la direction du flux de rayon X incident et l'angle de l'analyseur.
- $\sigma$  la section efficace de photoionisation totale: elle correspond à la probabilité d'émission d'un électron par un atome, par unité de flux de photons ou d'électrons incidents.

## **1.6 La photoluminescence :**

### ***1.6.a Notions d'états de surfaces :***

Le déplacement des électrons est non seulement affecté par le potentiel périodique du réseau mais également par certains champs électriques créés par des défauts dans la périodicité du cristal: atomes interstitiels, adatoms, sites vacants, etc... Dans certaines

conditions les niveaux énergétiques relatifs à ces défauts peuvent se situer dans la bande interdite. De même, la surface est une modification de la périodicité du réseau cristallin. A ce titre, elle peut être considérée comme un défaut responsable de l'apparition de niveaux énergétiques au sein de la bande interdite. Ces états énergétiques sont appelés états de surface. On peut les diviser en deux catégories.

- Les états intrinsèques : ce sont les états correspondants à une surface parfaitement propre et dus au fait que la surface est une rupture de la périodicité du cristal. Il y a alors des liaisons pendantes, reconstruction de la surface (changement de position des atomes pour minimiser l'énergie libre de la surface), etc.
- Les états extrinsèques : ils sont générés par les adatoms –atomes contaminant la surface, oxygène, carbone... - présents à la surface.

On peut également classer ces états selon qu'ils sont plutôt donneurs d'électrons (ces états sont neutres s'ils sont occupés, positifs s'ils sont vides) ou plutôt accepteurs d'électrons (ces états sont alors neutres s'ils sont vides, négatifs s'ils sont occupés).

Les états de surface sont responsables de phénomènes indésirables dans les composants électroniques : ancrage du niveau de Fermi, courants de fuite, etc. L'un des problèmes fondamentaux dans la fabrication des semiconducteurs réside donc dans la passivation des surfaces, c'est-à-dire dans la réduction du nombre d'états de surface grâce au dépôt d'une couche isolante appropriée [20].

### ***1.6.b Processus de recombinaison :***

La luminescence est la radiation optique émise lorsque les électrons excités d'un matériau retournent à leur état fondamental. Dans le cas de la photoluminescence, l'excitation est engendrée par un faisceau lumineux. Les photons pénètrent au sein du matériau et sont absorbés par celui-ci, principalement par la création d'une paire électron-trou. Ces paires électron-trou se recombinent selon différents processus radiatifs (émission de photons caractéristique des niveaux énergétiques mis en jeu) ou non-radiatifs (cf. fig. 11).

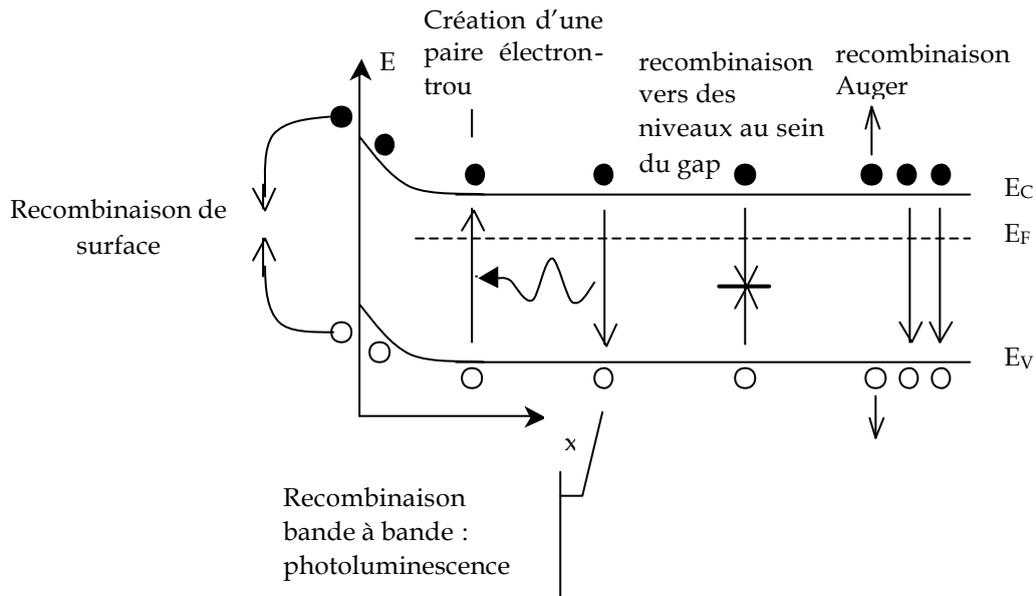


Fig. 11 : processus de recombinaison dans un semi-conducteur sous l'excitation d'un faisceau de photons

L'un des processus de recombinaison le plus probable est la recombinaison radiative bande à bande : c'est une transition d'un électron de la bande de conduction vers la bande de valence. Il y a alors émission d'un photon d'énergie égale à la valeur du gap. A température ambiante, les recombinaisons bande à bande constituent le processus de recombinaison majoritaire.

Les recombinaisons Auger, les recombinaisons faisant intervenir des niveaux énergétiques situés dans la bande interdite (aussi appelées recombinaisons SRH du nom des découvreurs Shockley, Read, Hall) et les recombinaisons faisant intervenir des états de surface sont des recombinaisons non radiatives.

### ***1.6.c Rendement de la photoluminescence :***

Pour une énergie d'excitation donnée, les processus de recombinaison radiatifs sont en concurrence direct avec les processus non-radiatifs. Le rendement de photoluminescence est défini comme étant le rapport de l'intensité de photoluminescence  $I_{PL}$  divisée par l'intensité  $\phi$  du faisceau lumineux d'excitation. Ce rendement est influencé par la densité d'états de surface: si elle augmente, le rendement diminue, les recombinaisons faisant intervenir les états de surface étant non-radiatives [21].

## **II Les moyens expérimentaux :**

Le dépôt de couches minces par jets moléculaires et leurs analyses par spectroscopies électroniques nécessitent de placer l'échantillon analysé dans un vide très poussé afin d'éviter toute contamination de la surface. Il est donc indispensable de disposer d'un bâti ultra-vide où, grâce à différents étages de pompage, la pression est abaissée à des valeurs de l'ordre de  $10^{-8}$  Pascal.

Cette partie va décrire les enceintes ultra-vide utilisées dans ce travail pour les dépôts de couches nitrurées et les analyses de surface, les trois étages de pompage ainsi que les spectromètres employés.

### **II.1 Les bâtis ultra-vide :**

#### ***II.1.a Aspect général des deux bâtis :***

Les bâtis ultra-vide (cf. fig.12) ont été utilisés pour réaliser les couches nitrurées et leurs analyses. Le premier bâti est composé d'une chambre d'introduction rapide d'échantillon qui a été mise en place durant cette thèse et que nous décrirons plus en détail ultérieurement, ainsi que d'une chambre d'analyse et de dépôt qui contient donc les sources d'évaporation de matériaux et le spectromètre RFA. Une canne de transfert permet de faire circuler l'échantillon entre ces deux chambres. Ce bâti sera par la suite appelé bâti 1.

Le deuxième bâti ultra-vide (bâti 2) comporte trois chambres : une chambre d'introduction, une chambre de dépôt et une chambre d'analyse contenant l'analyseur hémisphérique. Ces trois chambres sont séparées par des vannes, et une canne de transfert permet là aussi de translater l'échantillon d'une chambre à l'autre.

Les différents éléments composant ces deux bâtis vont être décrits plus en détail dans une partie suivante.

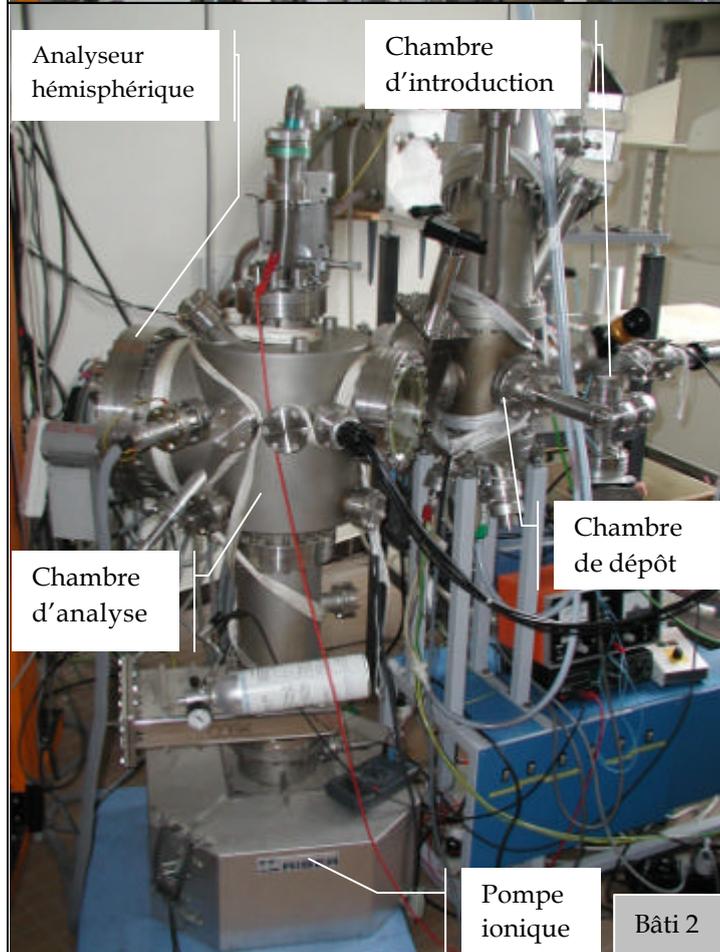
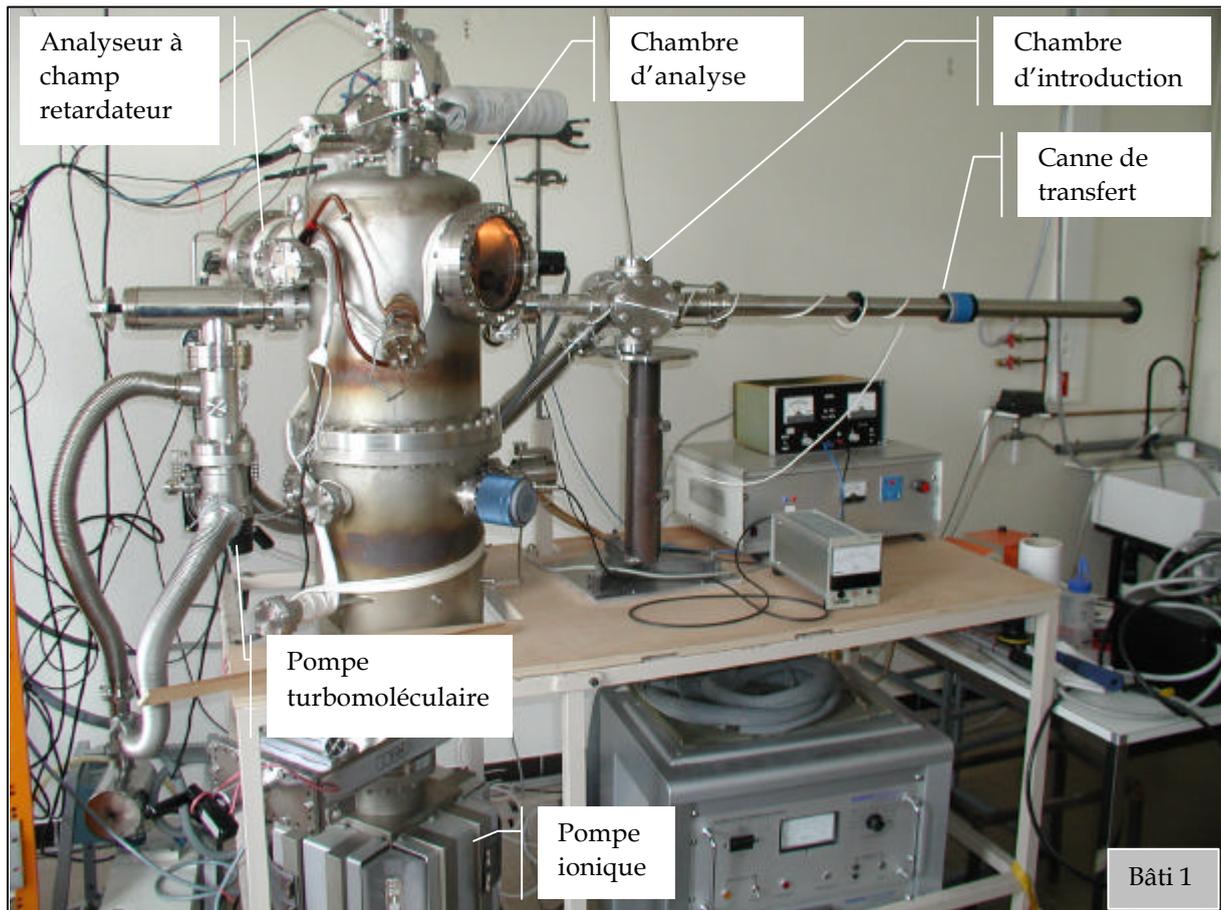


Fig. 12 : photographies des deux bâtis ultra-*vide* utilisés

### **II.1.b Obtention et contrôle du vide :**

L'ultra-vide régnant dans ces enceintes est atteint grâce à trois étages de pompage :

- Le premier étage de pompage est constitué par une pompe à palette (vitesse de pompage :  $5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ). Elle permet d'atteindre un vide primaire ( $10^{-1} \text{ Pa}$ ). Cette pompe est équipée d'un filtre à zéolithes placé entre la pompe et l'enceinte de façon à prévenir toutes remontées intempestives d'huile dans cette dernière.
- Le vide secondaire ( $10^{-2}$  à  $10^{-6} \text{ Pa}$ ) est atteint à l'aide d'une pompe turbomoléculaire. Une telle pompe est constituée d'un rotor et d'un stator équipés de roues à ailettes tel un turboréacteur d'avion. Le rotor tourne à très grande vitesse (de l'ordre de 70 000 tours/min). Il entraîne les particules vers le système de refoulement qui est assuré par la pompe primaire.
- Enfin une pompe ionique permet de descendre aux pressions de l'ultra-vide (environ  $10^{-7} \text{ Pa}$ ,  $10^{-8} \text{ Pa}$ ). Le principe d'une telle pompe consiste à ioniser les particules résiduelles de l'enceinte. Elles sont ensuite projetées grâce à un champ magnétique créé par des aimants permanents sur des plaques de titane. La vitesse de pompage de la pompe RIBER que nous utilisons est de  $720 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ .

Le contrôle du vide est assuré par différentes jauges : une jauge de type thermocouple ayant une plage de mesure de 100 à  $10^{-1} \text{ Pa}$  permettant de mesurer le vide primaire. Cette jauge mesure la variation de température d'équilibre d'un élément chauffant à l'aide d'un microthermocouple. Le vide secondaire est quant à lui mesuré grâce à une jauge de type Penning (cathode froide). Le principe de cette jauge est l'ionisation du gaz par l'intermédiaire d'une haute tension. Un aimant permanent induit une trajectoire des ions vers la cathode. Le courant résultant, fonction de la pression, est mesuré.

### **II.1.c Les différents éléments :**

Les deux bâtis ultra-vide possèdent en commun un certain nombre d'appareils. Le tableau suivant donne un récapitulatif de ces derniers :

équipements	Bâti n°1	Bâti n°2
Chambre d'introduction rapide d'échantillons	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Porte échantillons chauffant	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Canon à ions	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Canon à électrons	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Source rayons X	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Source d'azote de type plasma à décharge	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Source d'azote de type plasma Radio-fréquence	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Analyseur hémisphérique	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Analyseur à champs retardateur	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Tableau 2 : tableau récapitulatif des éléments composants les bâtis ultra-vide

Nous allons décrire brièvement quelques uns de ces éléments, sauf les analyseurs d'électrons en énergie cinétique qui feront l'objet d'une description plus précise dans la partie II.3.

#### II.1.c.i Porte-échantillon chauffant du bâti n°1:

Le bâti n°1 est équipé d'une plate-forme en acier inoxydable amagnétique accueillant les portes échantillons. Cette plate-forme est formée de deux parties : une partie parking permettant de stocker des échantillons et d'une partie « analyse » (cf. fig.13). Un manipulateur permet de transférer les échantillons du parking à la position d'analyse.

Les porte-échantillons en cuivre (pour une bonne conduction thermique et électrique) sont en deux parties : une partie solidaire de la plate-forme et une partie mobile sur laquelle est fixée l'échantillon. C'est cette partie mobile qui est transférée du parking à la position d'analyse. Le porte-échantillon de la position d'analyse se différencie de ceux de la partie parking par la présence d'une lampe halogène de chauffage (température maximum 350°C), d'un thermocouple chrome/Alumel pour le contrôle de la température et d'un fil électrique mesurant le courant échantillon lorsque celui-ci est soumis au faisceau électronique d'analyse. Notons la présence d'une cage de Faraday dans la partie « analyse » de la plate-forme permettant de mesurer l'intensité du faisceau primaire d'électron. La connaissance de la valeur de ce courant est en effet indispensable pour la spectroscopie EPES.

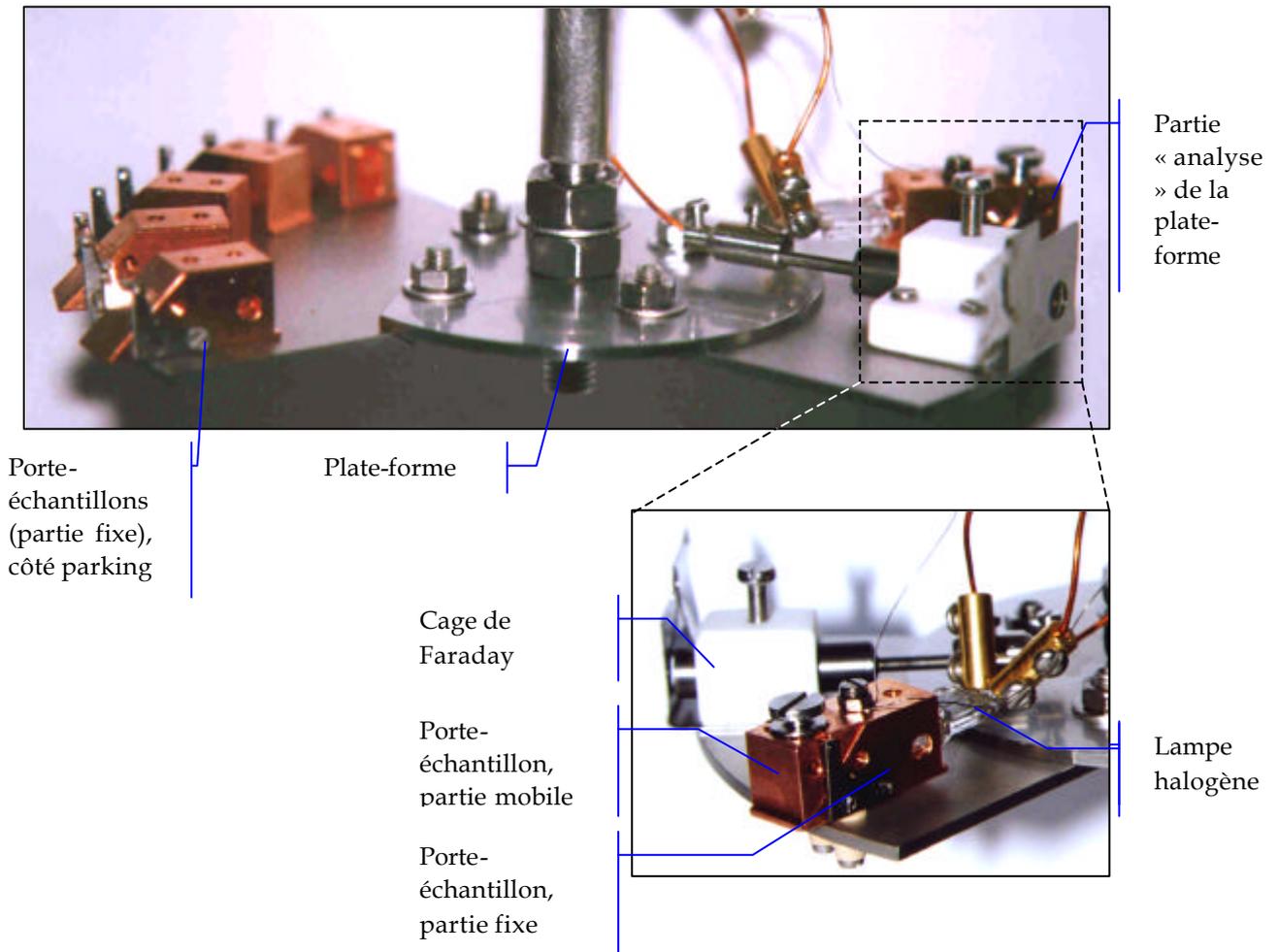


Fig. 13 : plate-forme recevant les porte-échantillons.

### II.1.c.ii Les canons à ions :

Les canons à ions sont de type RIBER. Ils permettent le nettoyage ionique des échantillons : de l'argon pur à 99,999% est introduit dans l'enceinte à l'aide d'une micro-fuite jusqu'à une pression de  $10^{-2}$  Pa. Lors du nettoyage ionique, il faut prêter attention à la valeur de différents paramètres de façon à garantir un nettoyage ionique identique pour chaque échantillon. Ces paramètres sont la pression d'argon, l'énergie des ions (fixée à 300 eV pour le nettoyage des échantillons d'InP) et la densité de courant ionique (fixée à  $2\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) qui permet de connaître la dose d'ions projetés à la surface de l'échantillon.

### II.1.c.iii La source à rayons X :

La source à rayons X équipant le bâti n°2 comporte une double anode magnésium/aluminium (cf. fig.14). Son fonctionnement est classique : des électrons, produits par un filament chauffé, sont accélérés sous une différence de potentiel de 15 keV appliquée entre le filament et l'anode. Les électrons ionisent l'anode qui émet un

rayonnement X non monochromatique caractéristique du matériau dont elle est constituée. Notons que les électrons qui viennent percuter l'anode sont très fortement décélérés : il y a donc émission d'un rayonnement X continu dit de freinage ou Bremsstrahlung. Cependant le rayonnement Bremsstrahlung est faible comparé à l'intensité des raies Mg ou Al  $K_{\alpha}$  de l'anode.

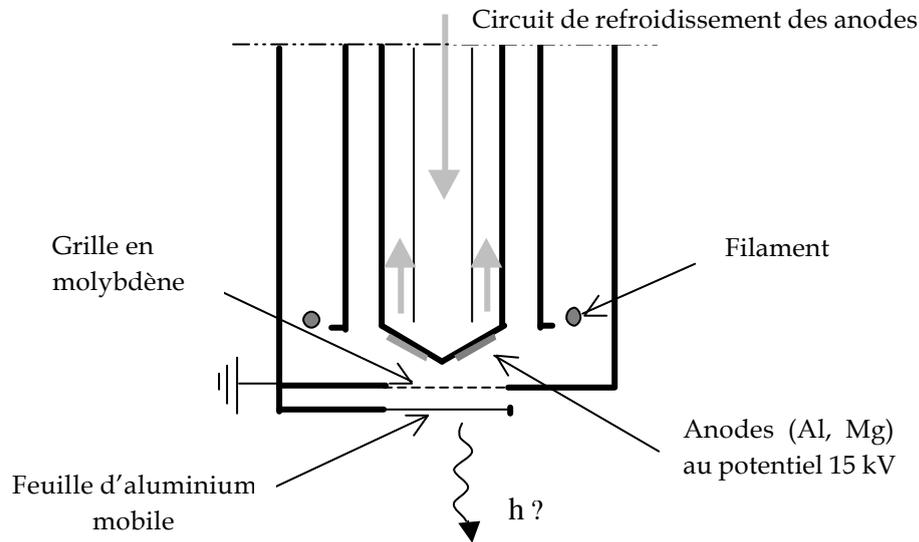


Fig. 14 : schéma de la source à rayons X

Une grille en molybdène est placée devant les anodes de façon à bloquer les électrons qui n'auraient pas été attirés vers les anodes par la différence de potentiel. La feuille d'aluminium permet d'absorber les raies satellites  $K_{\alpha 3, \alpha 4, \alpha 5, \alpha 6}$  et  $K_{\beta}$  de l'aluminium et du magnésium (cf. tab. 3). Ces raies, bien que d'intensité faible, peuvent engendrer des pics parasites.

Raies	Anode en aluminium		Anode en magnésium	
	Energie des raies (eV)	Intensité relative des raies satellites	Energie des raies (eV)	Intensité relative des raies satellites
Raie principale $K_{\alpha 1,2}$	1486,6	100	1253,6	100
Largeur de la raie $\Delta E$ (eV)	0,85			
<b>Raies satellites</b>				
$K_{\alpha'}$	1492,2	1	1258,1	1
$K_{\alpha 3}$	1496,2	6,4	1262,0	8
$K_{\alpha 4}$	1498,1	3,2	1263,6	4,1
$K_{\alpha 5}$	1506,7	0,4	1271,2	0,6
$K_{\alpha 6}$	1510,0	0,3	1274,2	0,5
$K_{\beta}$	1556,3	0,6	1302,3	0,5

Tableau 3 : énergies et intensités relatives des raies satellites des anodes Al et Mg [22,23]

### II.1.c.iv Source de production d'azote :

Remarquons tout d'abord que la principale difficulté dans la fabrication des semi-conducteurs III-N par épitaxie par jet moléculaire (MBE en anglais) résidait dans la production d'espèces azote atomique. En effet, la molécule d'azote est très stable (énergie de liaison : 9,9 eV [24]). Au laboratoire, nous possédons deux sources différentes capables de casser la molécule de diazote : une source de type plasma à décharge et une source de type radio-fréquence.

- Dans la source de production d'azote par plasma à décharge (cf fig. 14), la molécule de diazote est brisée par une différence de potentiel d'environ 2 kV entre une anode et une cathode créant ainsi un plasma. L'anode est constituée par un cylindre en acier inoxydable enchâssé dans un tube de quartz. Ce cylindre est porté à la haute tension. La cathode, reliée à l'enceinte ultra-vide, est à la masse. Elle est percée d'un trou de diamètre 1,5 mm permettant aux espèces azotées de sortir vers l'enceinte (cf. fig.15).

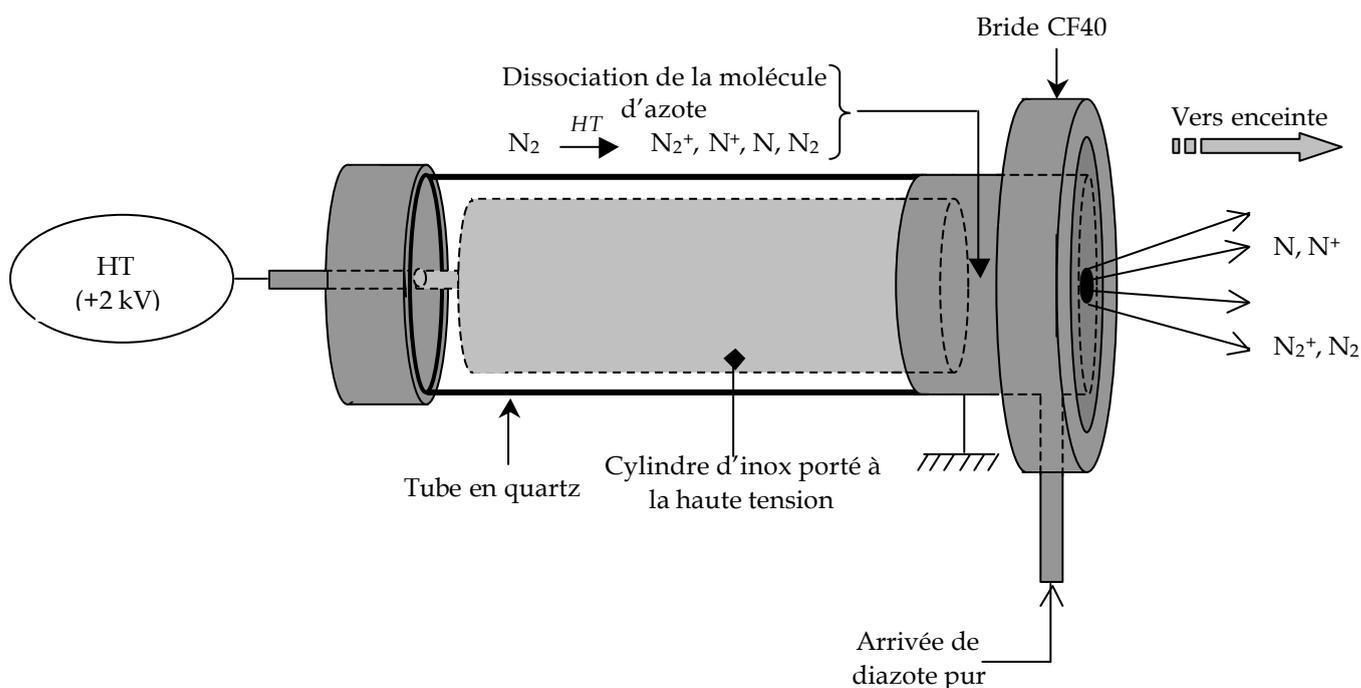


Fig. 15 : schéma de la source de type plasma à décharge

Elle est percée d'un deuxième trou latéral qui reçoit le diazote pur à 99,999% provenant d'une bouteille. L'inconvénient d'une telle source réside dans son fonctionnement à une pression d'azote diatomique relativement élevée ( $10^{-1}$  Pa dans l'enceinte) et dans la quantité d'ions azote  $N_2^+$ ,  $N^+$  produits : le courant échantillon mesuré est de l'ordre du micro-ampère par centimètres carré.

□ La seconde source que nous possédons au laboratoire est une source de production d'azote de type plasma radio-fréquence (cf. fig.16).

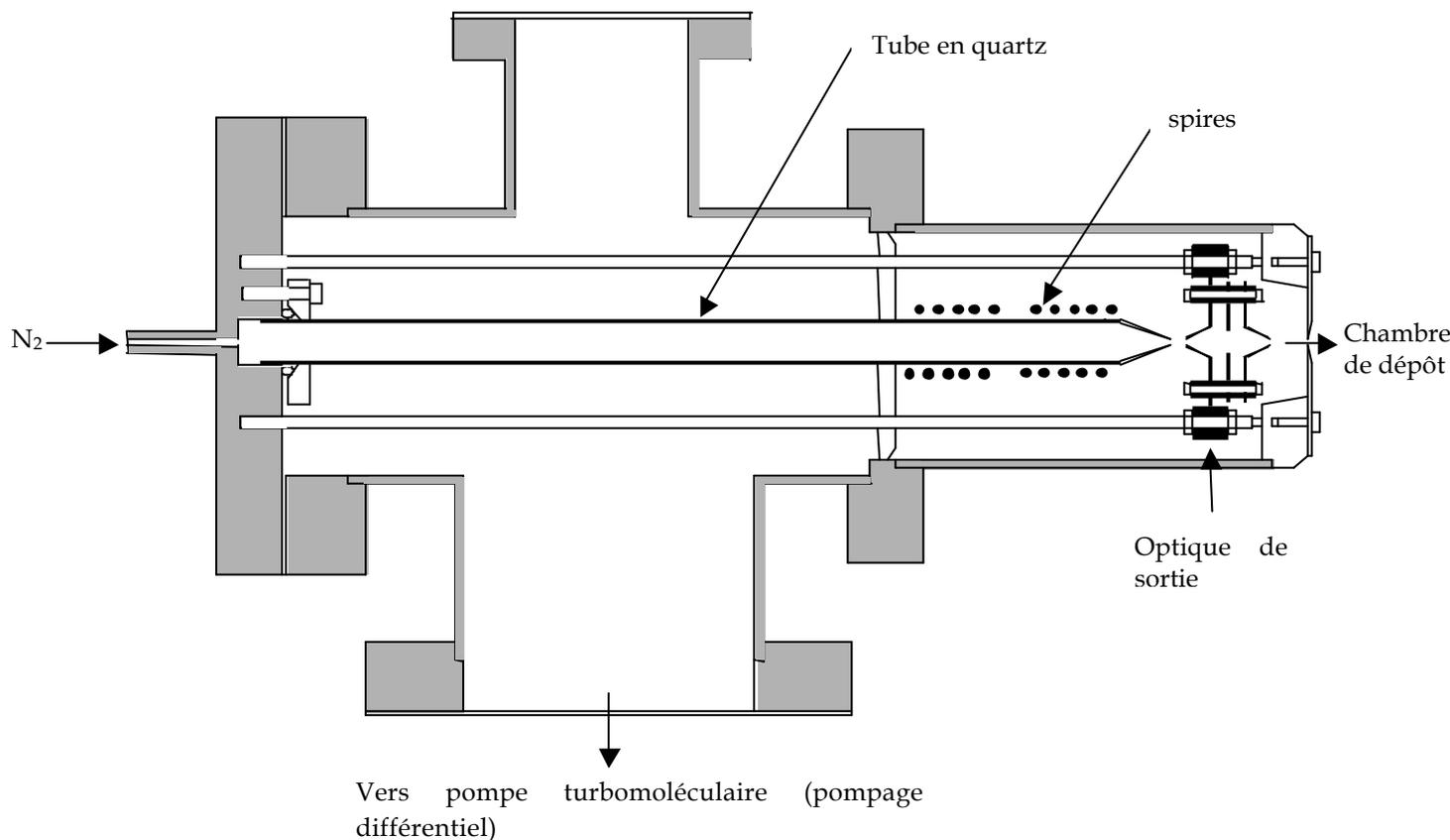


Fig. 16 : schéma de la cellule de production d'azote de type plasma radio-fréquence (échelle 1/2)

Cette source est principalement constituée d'un tube en quartz entouré à l'une de ses extrémités d'un système de spires doubles assurant le couplage capacitif du plasma radio-fréquence. Ce plasma est produit par un générateur radio-fréquence délivrant une fréquence de 13,56 MHz et d'une puissance de 50 W.

Dans le tube circule du gaz  $N_2$  qui est transformé en partie en plasma par la décharge radio-fréquence. La cavité où se forme le plasma radio-fréquence est reliée à une pompe turbomoléculaire assurant un pompage différentiel. L'avantage de ce système est d'accroître le débit du gaz porteur  $N_2$  dans le tube de quartz : lorsque la pression dans le tube est de  $10^2$  Pa, la pression dans la chambre de dépôt est d'environ  $10^4$  Pa. L'autre intérêt de ce système est d'augmenter l'efficacité d'ionisation du plasma en maintenant une pression plus élevée dans le tube tout en gardant une pression relativement faible dans la chambre.

L'avantage d'une telle cellule par rapport à une source de type plasma à décharge réside dans la production moins importante d'espèces azote ionisées [24,25], qui représentent

un handicap (bombardement ionique de la surface) pour la production des couches nitrurées de bonne qualité. Cependant, l'influence du bombardement d'ions azote sur la qualité des couches n'est pas très bien comprise et soumise à controverse.

## **II.2 Modifications apportées au bâti n°1: ajout de la chambre d'introduction**

### ***II.2.a Description :***

La chambre d'introduction est un cylindre de 268 mm de long pour un diamètre de 70 mm en inox amagnétique. Le cylindre possède plusieurs brides permettant de le fixer à l'enceinte ultra-vide, de le relier au système de pompage, de connecter une canne de transfert et de placer une bride-hublot pour introduire l'échantillon (cf. fig.17).



*Fig. 17 : photographie de la chambre d'introduction rapide d'échantillons*

La principale difficulté dans l'installation de la chambre d'introduction résidait dans le passage du porte-échantillon de sa position sur la canne de transfert à la position d'analyse de la plate-forme décrite en II.1.c.i. En effet, la chambre d'introduction n'est pas au même niveau que la plate-forme en raison des piquages disponible sur l'enceinte ultra-vide. Il a donc été nécessaire d'ajouter un « étage » intermédiaire sous la plate-forme pouvant accueillir un petit module de transfert de porte-échantillons (cf. fig.18 et 19).

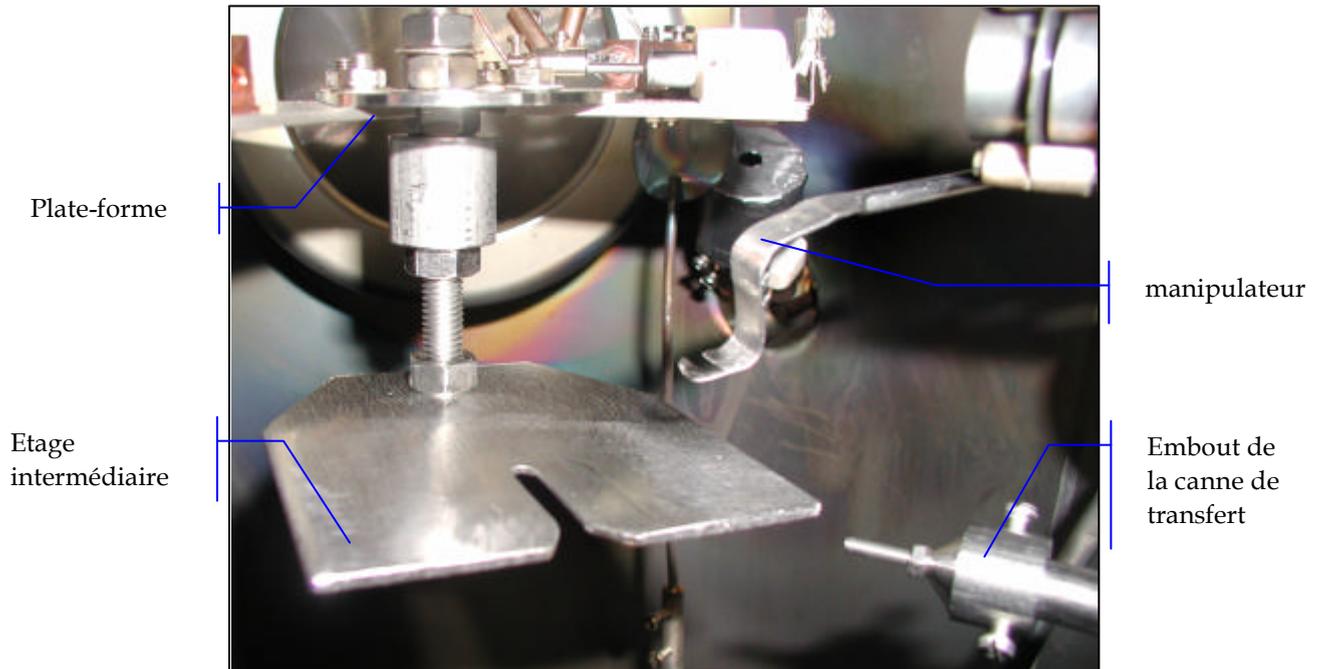


Fig. 18 : système de transfert de l'échantillon

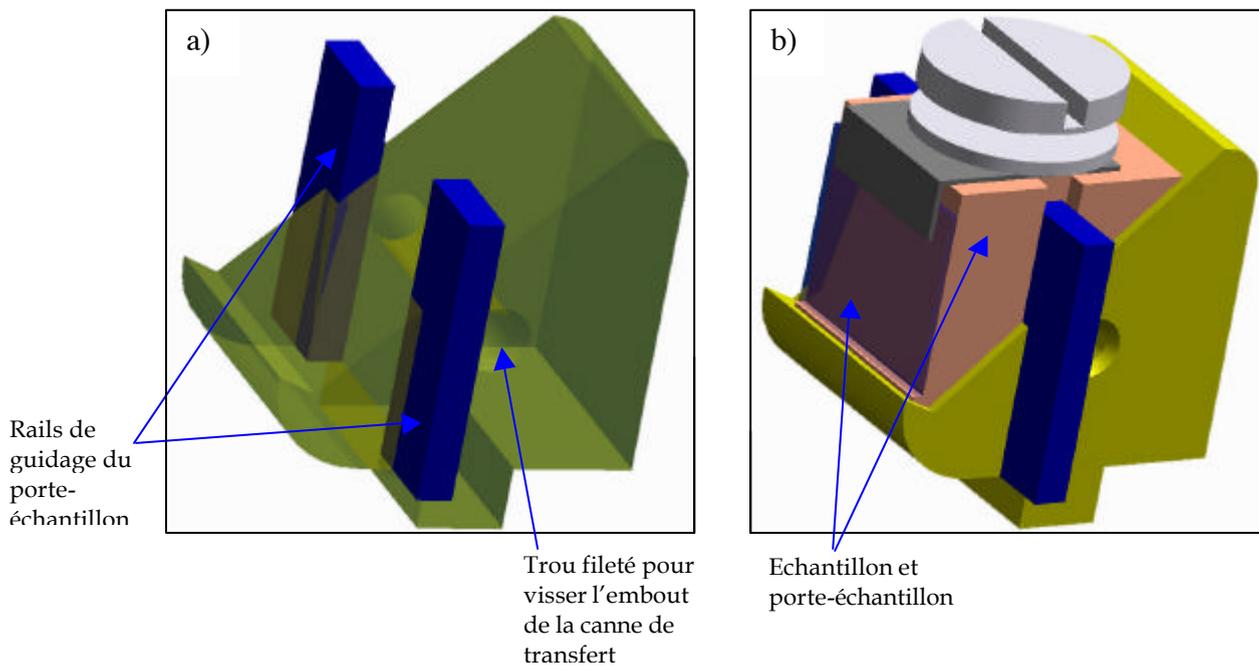


Fig. 19 : module de transfert du porte-échantillon

Ce petit module reçoit en fait la partie mobile des porte-échantillons décrit en II.1.c.i. Il se visse sur l'embout de la canne lors de l'introduction de l'échantillon par la chambre prévue à cet effet, puis est déposé par la canne de transfert sur l'étage intermédiaire. De là, un manipulateur récupère le porte-échantillon et vient le déposer sur la position « analyse » de la plate-forme.

Cette chambre d'introduction et le système de transfert d'échantillon associé permettent donc d'éviter d'ouvrir la chambre de dépôt/analyse du bâti n°1 à l'atmosphère. La qualité de l'ultra-vide est ainsi préservée.

## **II.3 Les systèmes d'analyses :**

Nous allons décrire le principe de fonctionnement des deux analyseurs que nous avons principalement utilisés pour étudier la nitruration du phosphore d'indium. Il s'agit d'un analyseur à champ retardateur (RFA) présent sur le bâti n°1, et d'un analyseur hémisphérique (HSA) qui équipe le deuxième bâti.

### ***II.3.a L'analyseur à champ retardateur (RFA) :***

L'analyseur à champ retardateur est sans doute l'un des plus anciens spectromètres d'électrons mis au point. Il est composé d'une optique d'entrée comprenant quatre grilles et un écran collecteur (cf. fig.20). Les quatre grilles  $G_{1,2,3,4}$  constituent un filtre passe haut pour les électrons :

- La grille  $G_1$  est à la masse de façon à assurer un espace sans champ entre elle-même et l'échantillon, relié à la masse également. Dans cet espace, les électrons émis par l'échantillon ne sont ni déviés, ni décélérés.
- Les grilles  $G_{2,3}$  sont portées à un potentiel retardateur  $V_R$ . Ce potentiel définit une barrière pour les électrons : seuls ceux possédant une énergie supérieure à  $e.V_R$  seront susceptibles de franchir les grilles
- L'écran collecteur, porté à un potentiel de 300 V, permet de collecter les électrons filtrés à la sortie des grilles en les accélérant.
- La grille  $G_4$  placée entre les grilles  $G_{2,3}$  et l'écran permet de soustraire ce dernier à l'influence du potentiel appliqué aux grilles.

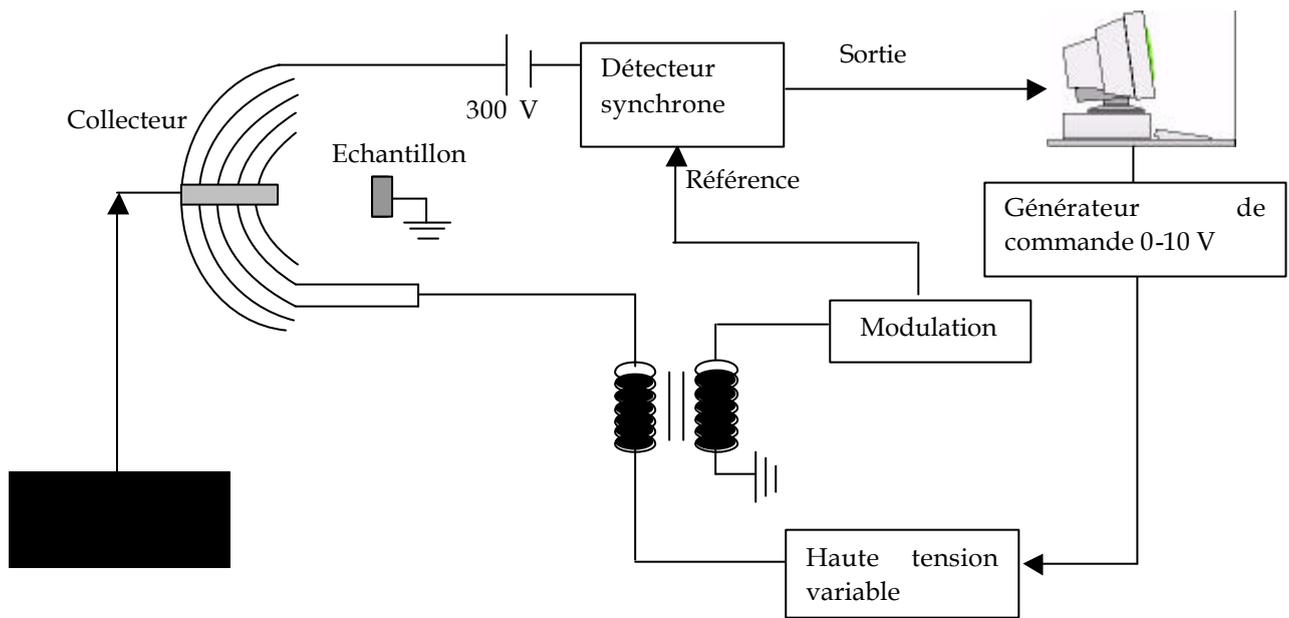


Fig. 20 : schéma du RFA

L'intensité des électrons recueillis par le collecteur est définie comme suit :

$$I(E) = \int_{eV_R}^{E_P} T(E) N(E) dE \quad (2.1)$$

où  $T(E)$  est la transmission de l'analyseur. Des travaux antérieurs ont permis de donner une expression mathématique de celle-ci :  $T(E) = 0,96326 * E^{-0,161}$  [26,27].

$N(E)$  représente la distribution énergétique des électrons collectés.

L'avantage du RFA par rapport à d'autres analyseurs est sa grande acceptance. En effet celle-ci est liée à l'angle solide de réception. Or notre analyseur recueille les électrons dans un intervalle angulaire de  $50^\circ$ . Cependant, le principe même de fonctionnement de cet appareil (un champ retardateur) engendre la création d'un important bruit de fond. Cette faible résolution pose problème pour des acquisitions expérimentales fines.

Pour extraire le signal utile du bruit de fond, l'énergie de passage des électrons est modulée : une tension sinusoïdale  $\Delta E = k \sin(\omega t)$  est superposée à la tension appliquée aux grilles  $G_{2,3}$ . Si  $\Delta E$  est faible par rapport à la tension appliquée aux grilles, on peut écrire le courant en sortie du collecteur comme [8] :

$$I(E + \Delta E) \approx I(E) + \Delta E \frac{dI(E)}{dE} + \frac{\Delta E^2}{2!} \frac{d^2I(E)}{dE^2} + \frac{\Delta E^3}{3!} \frac{d^3I(E)}{dE^3} + \dots \quad (2.2)$$

Ainsi si l'on détecte le signal avec une détection synchrone à la fréquence  $\omega$ , on obtiendra le terme en  $k \frac{dI(E)}{dE}$  ( $k$  petit devant  $E$ ). Or  $\frac{dI(E)}{dE}$  est proportionnelle à  $N(E)$  :

$$\begin{aligned}
\frac{dI(E)}{dE} &\propto \lim_{h \rightarrow 0} \left[ \frac{\int_{E'+h}^{E_p} T(E)N(E)dE - \int_{E'}^{E_p} T(E)N(E)dE}{h} \right] \\
&\Leftrightarrow \\
\frac{dI(E)}{dE} &\propto \lim_{h \rightarrow 0} \left[ \frac{-\int_{E'}^{E'+h} T(E)N(E)dE}{h} \right] \Leftrightarrow \frac{dI(E)}{dE} \propto \lim_{h \rightarrow 0} \left[ \frac{-T(E')N(E')h}{h} \right] \quad (2.3) \\
&\Leftrightarrow \\
\frac{dI(E)}{dE} &\propto -T(E')N(E')
\end{aligned}$$

De même, on peut détecter la composante du signal en  $2\omega$ . C'est à dire que l'on détecte le signal en  $\frac{k^2}{2!} \frac{d^2I(E)}{dE^2}$ . On a donc la dérivée du résultat de l'équation précédente. D'après l'expression de la transmission  $T(E)$ , on peut négliger sa dérivée devant le terme correspondant à la distribution :

$$\frac{d^2I(E)}{dE^2} \propto N(E) \frac{dT(E)}{dE} + T(E) \frac{dN(E)}{dE} \approx T(E) \frac{dN(E)}{dE} \quad (2.4)$$

On visualisera alors la dérivée de la distribution ce qui peut permettre dans certains cas, de mieux isoler les pics Auger du bruit de fond.

### ***II.3.b L'analyseur hémisphérique (HSA) :***

Le bâti ultra-vide n°2 est équipé d'un analyseur hémisphérique décrit par la figure 21. Trois lentilles cylindriques  $L_{1,2,3}$  de filtrage composent l'optique d'entrée de l'analyseur.  $L_1$  et  $L_3$  sont portées à un potentiel retardateur  $V_R$  qui freine les électrons jusqu'à l'énergie de passage  $E_p$ . La lentille  $L_2$  permet de focaliser le faisceau d'électrons vers l'entrée des hémisphères. Entre ceux-ci est appliquée une différence de potentiel  $\Delta V = k E_p$ ,  $k$  constante dépendant de l'analyseur, qui réalise un second filtrage des électrons. A la sortie des hémisphères, les électrons sont recueillis par un channeltron de gain  $2 \times 10^8$  sous une tension d'alimentation de 3,2 kV [28].

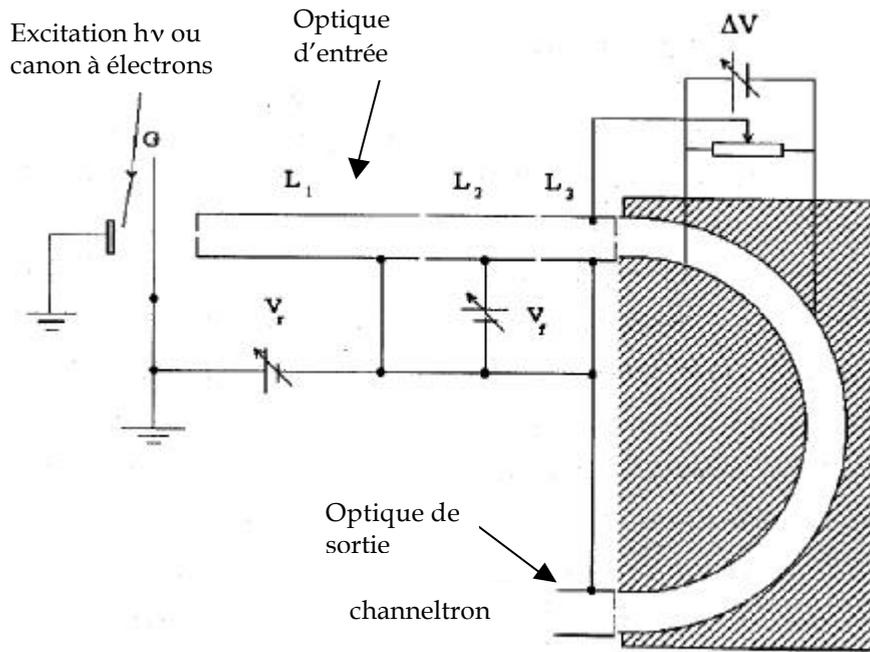


Fig. 21 : schéma de l'analyseur hémisphérique

Notre analyseur fonctionne à énergie de passage constante : les deux hémisphères établissent un champ constant et analysent des valeurs quantifiées en énergie.

Le courant en sortie de l'analyseur s'écrit :

$$I(E) = \int_{E-2E}^{E+2E} T(E)N(E)dE \approx T(E)N(E) \cdot E \quad (2.5)$$

$T(E)$ , transmission de l'analyseur, est donnée par l'équation suivante [29] :  $T(E) = A E^{-1.5}$ , avec  $A$  constante réelle et  $E$  l'énergie cinétique de l'électron.

La fente de l'analyseur hémisphérique étant très petite, le rapport entre le nombre d'électrons entrant et le nombre d'électrons primaires est petit. La luminosité de ce type d'appareil est donc très faible mais la résolution en énergie est bien meilleure qu'avec un RFA par exemple. On peut donc mener à bien des analyses beaucoup plus fines, notamment en spectroscopie de pertes d'énergie (EELS).

### ***II.3.c La ligne des sciences des matériaux au synchrotron Elletra (MSB : Materials Science Beamline) :***

La ligne des sciences des matériaux est pilotée par l'Université Charles de Prague en collaboration avec l'Académie des Sciences de la République Tchèque. Elle est dédiée à l'étude de la surface des matériaux.

Le rayonnement synchrotron utilisé par la ligne provient d'un aimant de courbure. La gamme d'énergie disponible s'étend de 40 à 800 eV.

### II.3.c.i Partie optique de la ligne :

La partie optique de la ligne comprend le monochromateur ainsi que différents éléments permettant d'amener le faisceau jusqu'à la chambre expérimentale. La figure 22 représente le schéma de principe de la ligne optique.

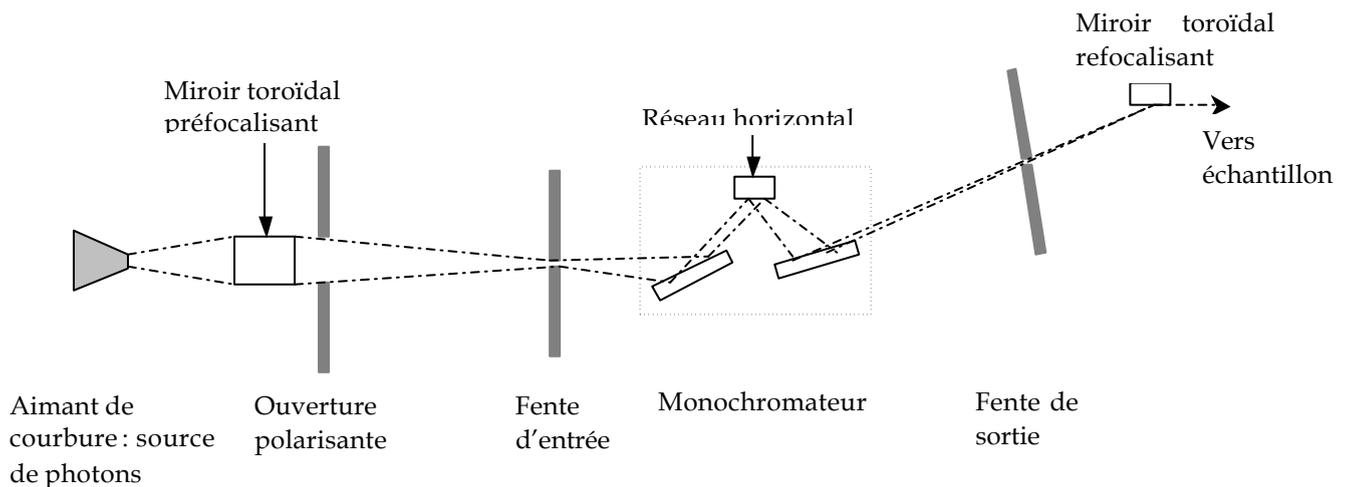


Fig. 22 : Schéma de principe de la partie optique de la ligne (plan vertical)

Le système optique comporte les éléments suivants [30] :

- ❑ Le miroir toroïdal préfocalisant focalise le faisceau verticalement sur la fente d'entrée et tangentiellement sur la fente de sortie.
- ❑ L'ouverture polarisante, orientable verticalement permet de sélectionner la polarisation de la lumière.
- ❑ Les fentes d'entrée et de sortie permettent de régler la brillance et la résolution du faisceau.
- ❑ Le pré-miroir plan détermine l'angle d'incidence sur le réseau horizontal.
- ❑ Le réseau horizontal diffracte la lumière et permet de définir l'énergie du faisceau de photons.
- ❑ Le miroir sphérique focalise le faisceau diffracté sur la fente de sortie.
- ❑ Le miroir toroïdal refocalisant dévie le faisceau de photons dans le plan vertical et le refocalise sur l'échantillon.

### II.3.c.ii Partie expérimentale de la ligne : la chambre ultra-vide

L'enceinte expérimentale de la ligne est constituée d'une chambre d'introduction rapide des échantillons, d'une chambre de dépôt où nous avons installé notre source de production d'azote (GDS) lors de notre venue au synchrotron et d'une chambre d'analyse. La chambre d'analyse est équipée d'une LEED et d'un analyseur hémisphérique PHOIBOS 150 de chez Specs d'un rayon de 150 mm et comportant 9 channeltrons.

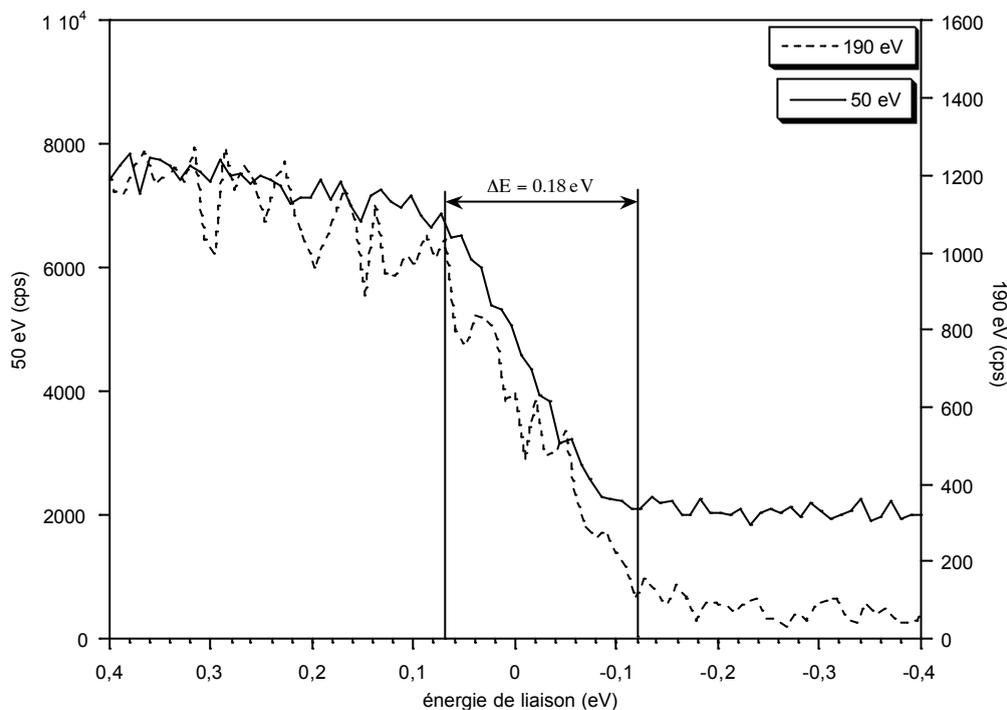


Fig. 23 : niveau de fermi de l'or à deux énergies (50 et 190 eV) du faisceau primaire

La résolution en énergie de l'analyseur, déterminée à l'aide du niveau de fermi de l'or (cf. fig. 23) est de l'ordre de 0,15 eV.

Le graphe suivant permet de comparer la différence de résolution entre le PHOIBOS de la ligne MSB et notre analyseur hémisphérique monté sur le bâti n°2 à Clermont-Ferrand. Précisons toutefois que la lumière émise par la source X du bâti n°2 n'est pas monochromatisée. La résolution s'en trouve donc fortement affectée : l'élargissement naturel est de l'ordre de l'électronvolt pour les deux anodes Al et Mg de la source d'excitation [28].

Les mesures ont été effectuées sur le niveau de cœur  $Au_{4f7/2}$ .

Le spectre «  $Au_{4f}$  CFE » a été obtenu avec la raie  $Mg_{K\alpha}$  avec une énergie de passage de 30 eV, le spectre «  $Au_{4f}$  S 190eV » avec un faisceau primaire de photons X d'énergie  $h\nu = 190$  eV et une énergie de passage de 2 eV.

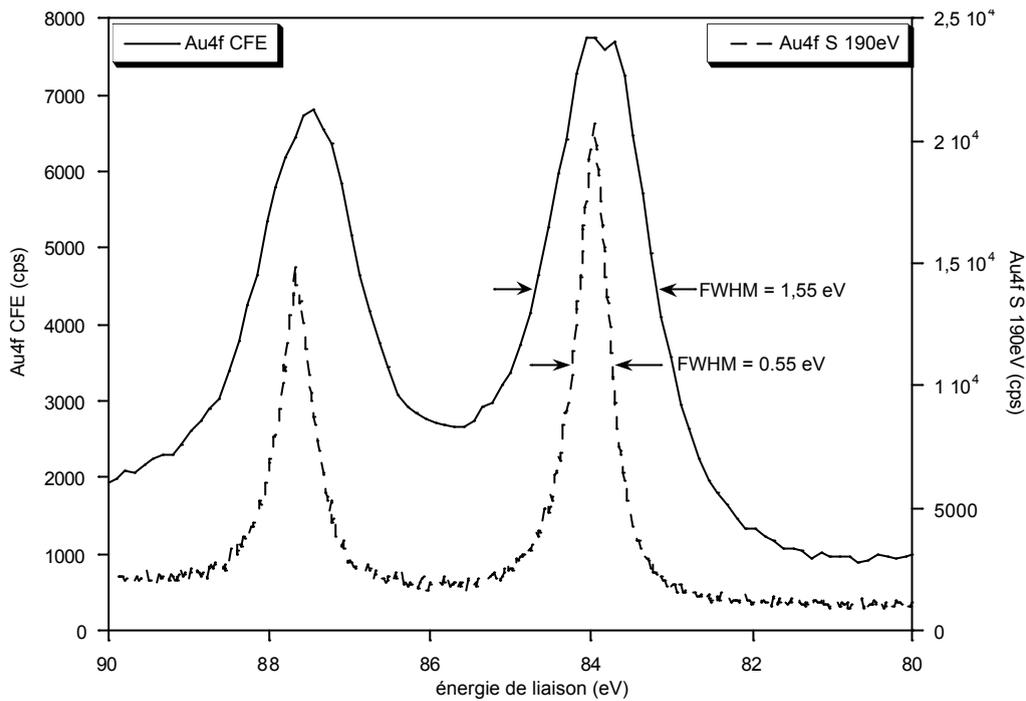


Fig. 24 : comparaison de la résolution entre le PHOIBOS et l'analyseur hémisphérique du bâti n°2

## Conclusion :

Ce premier chapitre a eu pour but une présentation de l'ensemble des techniques d'analyses et expérimentales à notre disposition pour l'étude de la nitruration du phosphore d'indium.

Le chapitre qui suit traitera de l'étude de la surface des substrats d'InP(100) avant la nitruration. En effet, avant le début de la nitruration, les substrats subissent un nettoyage chimique puis ionique qui modifie l'état de leur surface. Il est crucial de connaître parfaitement l'état de surface avant la nitruration pour pouvoir espérer comprendre comment celle-ci se déroule.

## **Références :**

[1] B. Gruzza

*Thèse de docteur es Sciences Physiques, Université Blaise Pascal, Clermont-Fd II n°389*

[2] C. Jardin, G. Gergely, B. Gruzza

*Mat. Chem. Phys. 32 (1992) 197-201*

[3] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn

*Surf. Inter. Anal., vol 21, 165 (1993)*

[4] M.P. Seah, W. A. Dench

*Surf. Interface Anal. 1 (1970) 3*

[5] S. Tougaard

*Quases IMFP-TPP2M : Calculation of Inelastic mean free path by TPP2M, ver 2.1, Copyright © 1998-2000*

[6] G. A. Harrower

*Phys Rev 104 (1956) 52*

[7] C. Jardin, G. Gergely, B. Gruzza

*Surf. Interface Anal. 19 (1992) 5*

[8] G. Gergely

*Vacuum 33 (1983) 89*

[9] P. Auger

*Compt. Rnd. Acad. Sci. Paris 177 (1923) 169*

[10] P. Auger

*Journal Physics radium 6 (1926) 205*

[11] M. F. Chung, L. H. Jenkins

*Surface Science 22 (1970) 479*

[12] K. M. G Siegbahn

*Nobel lectures, Elsevier Publishing Company, Physics (1992-1941)*

[13] H. Raether

*Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons*, Springer Tracts in Modern Physics, vol. 88, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New-York

[14] C. Kittel

*Physique de l'état solide*, 7<sup>e</sup> édition, DUNOD

[15] R.H. Ritchie

*Surf. Sci. Vol. 34 (1973)*

[16] M. Bessière

*Introduction au rayonnement synchrotron et à ses avantages*, Journal de Physique IV, colloque C4, supplément au journal de physique III, juillet 1996

[17] <http://www.elettra.trieste.it/index.html>

[18] <http://www.synchrotron-soleil.fr/francais/machine/>

[19] A. Jablonski, B. Lesiak, L. Zommer, M.F. Ebel, Y. Fukuda, Y. Suzuka, S. Tougard

*Surface and interface analysis*, vol 21 (1994) 724.

[20] S. Arabasz

*Master of Science, "Computer Analysis of Cathodoluminescence from III-V Semiconductor Surfaces"*, Gliwice 2002, Silesian University of Technology, Gliwice, Poland

[21] John F. McGilp

*Progress in Surface Science*, 49, 1, pp1-106, 1995

[22] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben

*Handbook of X-ray spectroscopy*. Edité par J. Chastain, Publié par Perkin-Elmer corporation (1992)

[23] D. Briggs, M. P. Seah

*Practical Surface Analysis by Auger and X-ray photoelectron Spectroscopy*. Edité par Briggs and Seah (1983)

[24] W. C. Hughes, W. H. Rowland, Jr., M. A. L. Johnson, Shizuo Fujita, J. W. Cook, Jr.,  
J. F. Schetzina, J. Ren, J. A. Edmond  
*J. Vac. Sci. Technol. B* 13(4) (1995) 1571

[25] M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno, E. A. Irene  
*Physical Rev. B* 58 (1998) 15878

[26] R. Schmid, K. H. Gaukler, H. Seiler  
*Scanning electron microscopy (Chicago : SEM) 1983/II* 501

[27] B. Gruzza, P. Bondot, A. Porte, C. Jardin, G. Gergely  
*Acta Physica Polonica A*, 81, (1992) 159

[28] Y. Ould-Metidji  
*These de docteur d'université. Université Blaise Pascal, Clermont-Fd II, n°DU 1382*

[29] D ZEZE  
*These de docteur d'université. Université Blaise Pascal, Clermont-Fd II, n°DU 830*

[30] C. Brun  
*Conception d'une chambre de préparation pour la station expérimentale de Science des Matériaux du synchrotron Elletra de Trieste,*  
Mémoire en vue de l'obtention du titre d'Ingénieur C/U/S/T Génie Physique (2003)

## Chapitre 3 :

---

# Préparation des substrats InP(100) pour la nitruration

---

## **Introduction :**

Les substrats de phosphure d'indium employés dans les expériences de nitruration sont commercialisés par la société InPact. Ce sont des plaquettes circulaires de 50 mm de diamètre et de 400  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Ces substrats sont réalisés par tirage Czochralski et sont découpés selon l'orientation (100). Nous avons utilisé des substrats dopés type n avec des concentrations de porteurs de l'ordre de  $N_d = 5 \times 10^{18}$  et  $5 \times 10^{16}$  atomes. $\text{cm}^{-3}$ .

Les plaquettes subissent à l'usine un polissage mécano-chimique qui leur confèrent une surface de qualité optique. Cependant un séjour prolongé à l'atmosphère ambiante entraîne une pollution de surface principalement due aux oxydes et au carbone.

C'est pourquoi, avant toute introduction des substrats dans les enceintes ultra-vide, il est nécessaire de réaliser un nettoyage chimique que nous allons détailler dans la première partie de ce chapitre.

Ensuite, après introduction dans l'environnement ultra-vide et avant le début du processus de nitruration, la surface des substrats subit un nettoyage par bombardement ionique qui permet de retirer les monocouches atomiques d'impuretés résiduelles. La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude du suivi dans le temps de l'effet du bombardement ionique.

Enfin nous terminerons par l'étude du comportement de la surface des substrats sous l'effet de la température à laquelle est réalisée la nitruration puis sous l'effet des températures choisies pour le recuit des échantillons nitrurés.

## **I Nettoyage des substrats :**

### **I.1 Nettoyage chimique :**

Les échantillons doivent subir un nettoyage chimique avant introduction dans le bâti ultravide. Le processus appliqué au laboratoire est une succession de bains d'alcool, d'acide sulfurique et de brome-méthanol. La séquence de nettoyage est explicitée dans la figure 1.

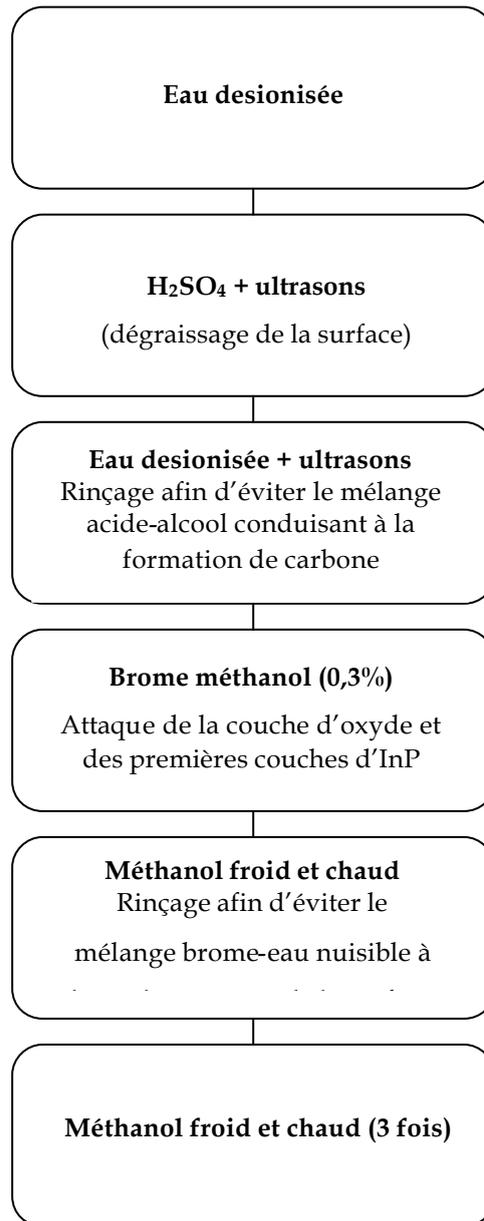


Fig. 1 : séquence de nettoyage chimique des substrats d'InP (100) [1]

Immédiatement après ce nettoyage chimique, les substrats sont introduits dans le bâti ultravide. Ils vont alors subir un nettoyage par bombardement ionique.

## I.2 Nettoyage ionique : suivi du bombardement ionique dans le temps.

Un substrat d'InP(100) nettoyé chimiquement analysé par XPS juste après l'introduction dans l'enceinte ultra-vide révèle encore une contamination notamment par le carbone et l'oxygène (cf. fig. 2).

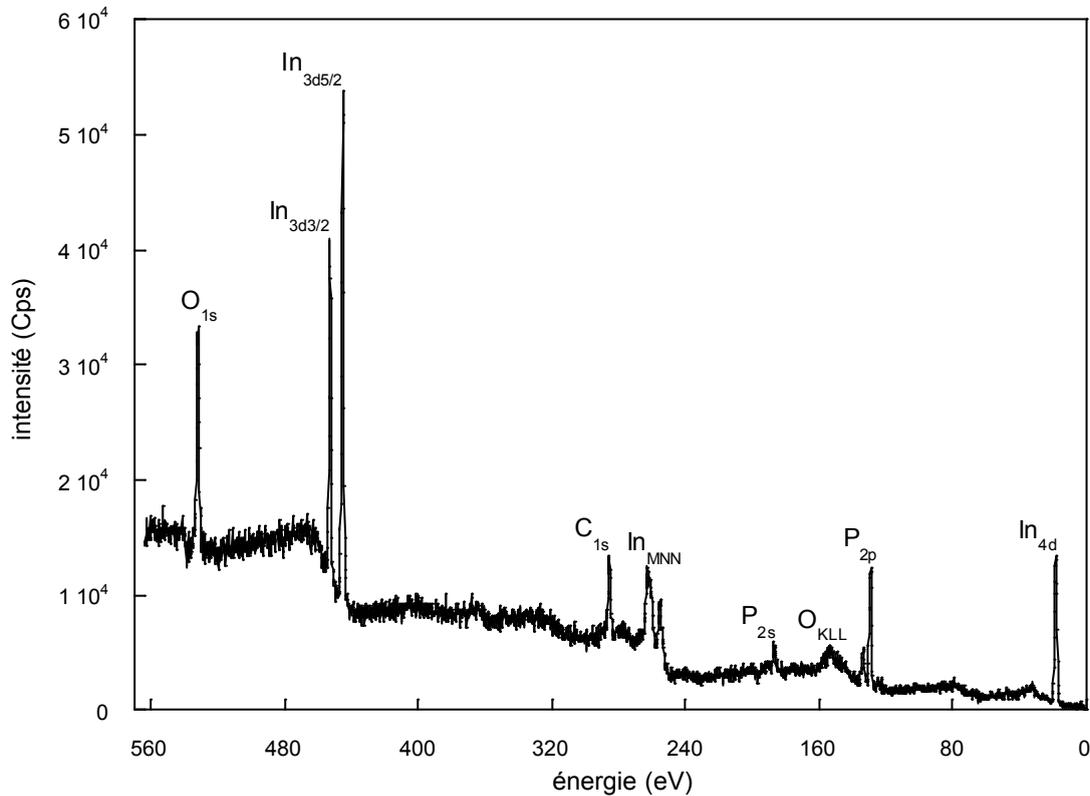


Fig. 2 : spectre XPS d'un substrat d'InP(100) nettoyé chimiquement

L'obtention d'une interface de bonne qualité entre le substrat InP et les futures couches de nitrures nécessite l'élimination de ces impuretés. Cette élimination se fait grâce à un bombardement de la surface par un faisceau d'ions argon produit par le canon à ions décrit dans le chapitre 2. Les paramètres expérimentaux du bombardement ionique sont résumés dans le tableau 1 :

Paramètres :	Valeurs :
Pression d'argon dans l'enceinte	$10^{-2}$ Pa
Energie des ions argon	300 eV
Densité de courant sur la surface du substrat	$2 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$

tab. 1 : paramètres du bombardement ionique

Le gaz argon est introduit dans l'enceinte par une vanne microfuite. L'argon a été choisi pour le bombardement parce qu'il n'interagit pas chimiquement avec le substrat.

Outre l'élimination des impuretés de surface, le bombardement ionique induit la formation à la surface de l'InP(100) de cristallites d'indium métallique par départ préférentiel du phosphore. La formation de ces cristallites a fait l'objet d'études antérieures, au laboratoire [2,3,4]. Ils couvrent environ 25% de la surface pour une hauteur de 3 à 4 monocouches atomiques.

### 1.2.a Suivi par spectroscopie Auger :

Nous avons suivi l'évolution de l'intensité des pics Auger du carbone  $G_{KLL}$  et de l'indium  $In_{MNN}$  en fonction du temps de bombardement à l'argon. Les résultats expérimentaux ont été confrontés avec des résultats issus de modèles théoriques de façon à déterminer le nombre de monocouches atomiques de carbone présentes à la surface de l'échantillon d'InP(100).

#### 1.2.a.i Les modèles théoriques :

Les modèles théoriques sont basés sur une représentation couche atomique par couche atomique du matériau.

Les figures suivantes montrent les représentations utilisées pour le calcul théorique des intensités Auger du carbone et de l'indium.

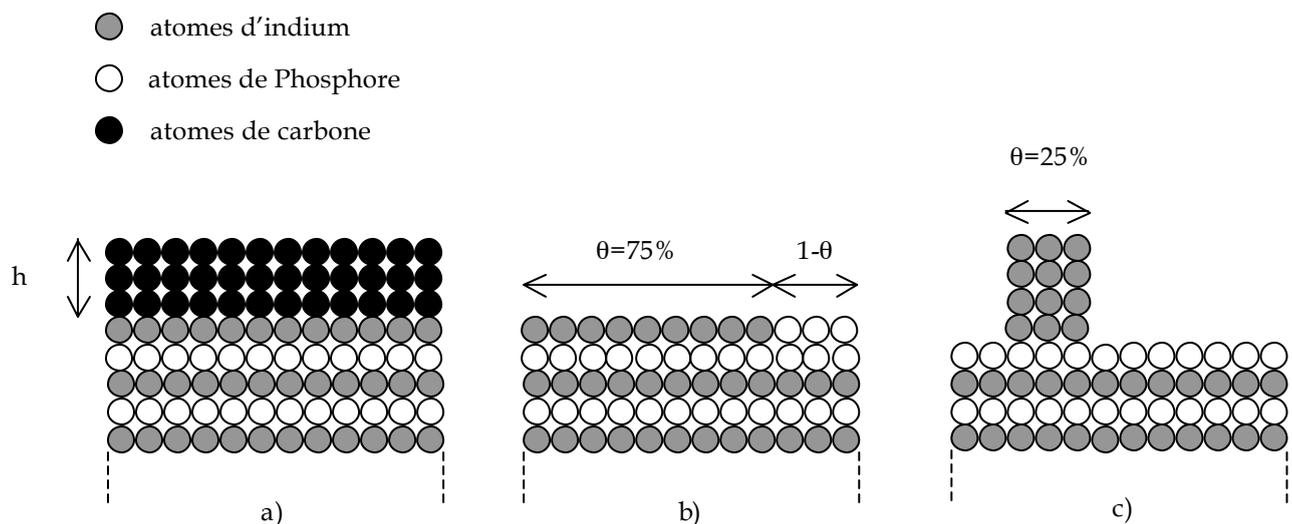


Fig. 3 : représentation de la surface d'InP (100) : a) surface juste avant le bombardement ionique, b) surface propre après le bombardement ionique c) surface après un bombardement ionique prolongé : présence de cristallites d'indium métallique [3]

Exprimons maintenant les intensités des signaux émanant du carbone et de l'indium.

□ Signaux provenant du carbone contaminant la surface :

$$I_C^{\text{InP}} = i_c \left( 1 + \alpha_c + \alpha_c^2 + \dots + \alpha_c^{h-1} \right) \quad (1.1)$$

Avec  $I_C^{\text{InP}}$  l'intensité du signal provenant des h couches de carbone à la surface du substrat et  $i_c$  signal provenant d'une monocouche atomique de carbone.  $\alpha_c$  est le coefficient d'atténuation du signal par une monocouche de carbone :

$$\alpha_c = \exp\left(-\frac{d}{0.85 \times \lambda_i}\right) \quad (1.2)$$

avec  $d$  : l'épaisseur d'une monocouche traversée par le signal.

0,85 constante spécifique de l'analyseur, résultant d'une intégration sur les directions possibles d'émission des électrons Auger.

$\lambda_i$  : libre parcours moyen inélastique de l'électron Auger.

Les valeurs de  $\alpha$  sont précisées dans le tableau 2.

Le signal d'une monocouche de carbone est déterminé expérimentalement à l'aide d'un échantillon de graphite pur. Le signal  $I_c^\infty$  alors recueilli est considéré comme provenant d'un nombre infini n de monocouches de carbone :

$$I_c^\infty = i_c (1 + \alpha_c + \alpha_c^2 + \dots + \alpha_c^{n-1}) \quad (1.3)$$

n tendant vers l'infini, on a :

$$i_c = I_c^\infty (1 - \alpha_c) \quad (1.4)$$

Donc finalement :

$$I_C^{\text{InP}} = I_c^\infty (1 - \alpha_c) \left( 1 + \alpha_c + \alpha_c^2 + \dots + \alpha_c^{h-1} \right) \quad (1.5)$$

□ Signaux provenant de l'indium du substrat recouvert par des couches de contamination de carbone et juste après le nettoyage ionique

De précédents travaux [3] ont montré que la surface d'InP(100) sous des couches d'impuretés était riche indium (cf. fig. 3a), et que la surface juste nettoyée pouvait être modélisée par la figure 3b).

- Ecrivons premièrement l'expression de l'intensité Auger du signal de l'indium provenant d'une surface d'InP(100) recouvert par h couches de carbone (fig. 3a)). Nous supposons que la surface d'InP(100) sous les couches de carbone est recouverte par une monocouche complète d'indium.

Soit  $i_{\text{In}}$  l'intensité provenant d'une monocouche atomique d'indium.  $i_{\text{In}}$  est déterminée à l'aide d'un échantillon d'indium pur.

$I_{\text{In}}$  l'intensité totale provenant de l'indium,

$\alpha_{In}$  le coefficient d'atténuation du signal d'indium au travers d'une monocouche de phosphore ou d'indium.

$\alpha_{In,C}$  l'atténuation du signal provenant d'une monocouche d'indium par une monocouche de carbone.

$$I_{In} = \left[ i_{In} \left( \alpha_{In} + \alpha_{In}^3 + \dots + \alpha_{In}^n \right) \right] \alpha_{In,C}^h$$

$$\Leftrightarrow$$

$$I_{In} = i_{In} \alpha_{In,C}^h \frac{\alpha_{In}}{1 - \alpha_{In}^2} \quad (1.6)$$

L'élimination des couches de carbone ne se fait pas parfaitement selon une érosion régulière couche par couche. Il existera donc des zones libres de carbone avant que tout celui-ci n'ait disparu. Ces zones libres seront ainsi soumises au bombardement ionique de l'argon. Cette érosion irrégulière du carbone donne au final une surface juste nettoyée comme décrite par la figure 3)b).

- Ecrivons alors l'intensité du signal Auger de l'indium correspondant à la figure 3)b) :

$$I_{In} = 0,75 i_{In} + \alpha_{In}^2 i_{In} + \alpha_{In}^4 i_{In} + \dots + \alpha_{In}^n i_{In}$$

or  $n \rightarrow \infty$ , d'où

$$I_{In} = i_{In} \left( 0,75 + \frac{\alpha_{In}^2}{1 - \alpha_{In}^2} \right) = I_{In}^\infty (1 - \alpha_{In}) \left( 0,75 + \frac{\alpha_{In}^2}{1 - \alpha_{In}^2} \right) \quad (1.7)$$

avec  $I_{In}^\infty$  le signal provenant d'un nombre infini de couches d'indium.

□ Signaux provenant de la surface recouverte de cristallites (cf. fig. 3)c) :

Les cristallites d'indium métallique se forment en raison du départ préférentiel du phosphore lors du bombardement à l'argon. Ils recouvrent généralement 25% de la surface sur une hauteur de 4 monocouches atomiques :

$$I_{In} = 0,25 \left( i_{In} + \alpha_{In} i_{In} + \alpha_{In}^2 i_{In} + \alpha_{In}^3 i_{In} \right) \quad (\text{contribution des cristallites})$$

$$+ 0,25 \alpha_{In}^4 \left( \alpha_{In} i_{In} + \alpha_{In}^3 i_{In} + \dots + \alpha_{In}^n \right) \quad \left( \begin{array}{l} \text{contribution du substrat} \\ \text{sous les cristallites} \end{array} \right)$$

$$+ 0,75 \left( \alpha_{In} i_{In} + \alpha_{In}^3 i_{In} + \dots + \alpha_{In}^n \right) \quad (\text{contribution du reste du substrat}) \quad (1.8)$$

d'où :

$$I_{In} = 0,25 i_{In} \left( 1 + \alpha_{In} + \alpha_{In}^2 + \alpha_{In}^3 \right) + \left( 0,75 + 0,25 \alpha_{In}^4 \right) \frac{\alpha_{In} i_{In}}{1 - \alpha_{In}^2}$$

Le tableau suivant résume la valeur des différents paramètres nécessaires au calcul des intensités théoriques :

paramètres	valeurs
$\lambda_{In}$ (Å)	11
$\lambda_C$ (Å)	9
$\alpha_{In}$	0,73
$\alpha_{In,C}$	0,80
$\alpha_C$	0,76

tab. 2 : valeurs des paramètres utilisés dans les calculs des intensités Auger théoriques [3]

### 1.2.a.ii Comparaison théorie / expérience :

Les graphes suivants montrent la superposition des signaux expérimentaux du carbone et de l'indium et des valeurs théoriques correspondantes.

Juste avant le début du bombardement ( $t=0\text{min}$ ), le substrat est recouvert par un peu moins de deux monocouches de carbone. Cette première monocouche incomplète disparaît entièrement au bout de deux minutes. Tout le carbone est enlevé au bout de 6 minutes de bombardement. La surface correspond alors à celle modélisée par la figure 3)b). Le bombardement se poursuivant, il y a formation des cristallites d'indium entre environ la sixième et dixième minutes. Au-delà, il semble que la surface n'évolue plus de manière significative sous l'action des ions argon : elle est stabilisée et peut être décrite par la figure 3)c).

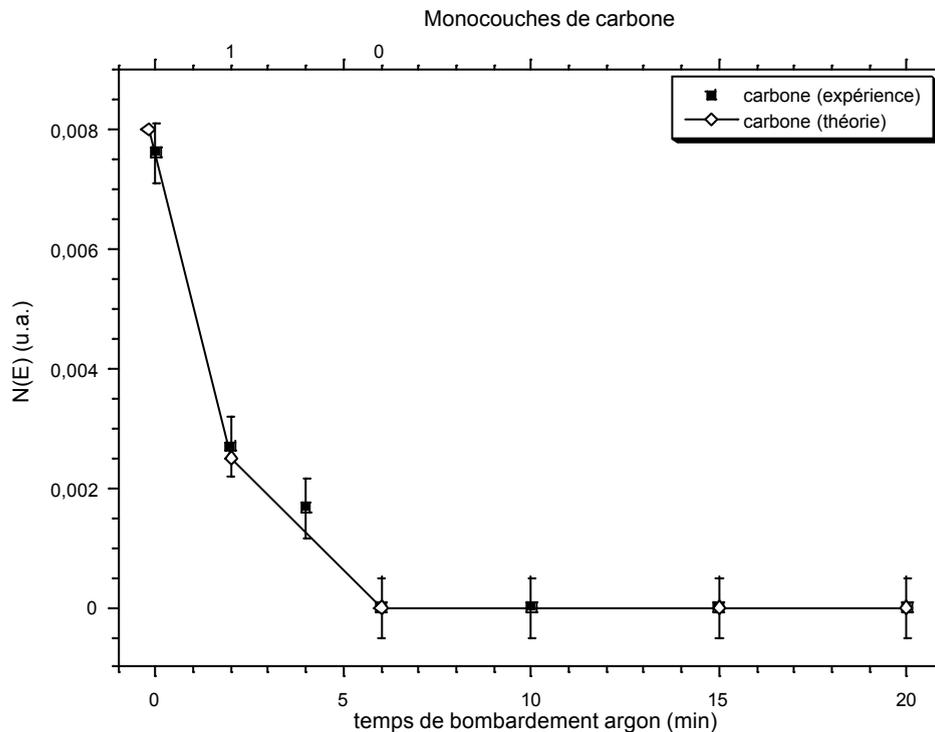


Fig. 4 : évolution du signal Auger du carbone en fonction du temps de bombardement ionique

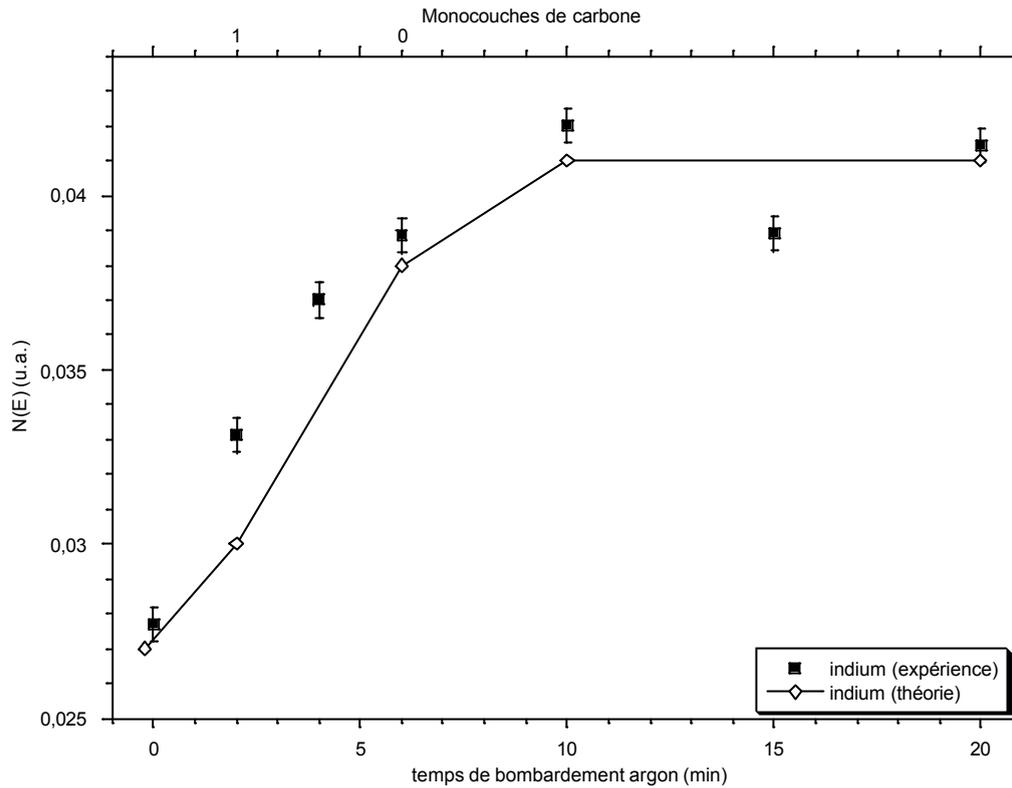


Fig. 5 : évolution du signal Auger de l'indium en fonction du temps de bombardement ionique

### ***1.2.b Suivi par spectroscopie EPES :***

Le décapage ionique des couches de carbone a été également suivi par spectroscopie du pic élastique avec une énergie du faisceau d'électron primaire de 600 eV. A cette énergie, pratiquement tous les électrons proviennent des trois premières monocouches.

#### ***1.2.b.i Modèles théoriques :***

L'écriture des modèles théoriques des coefficients de réflexion élastique est basée sur le même principe que les modèles utilisés pour les signaux Auger. La seule différence majeure réside dans le fait que les électrons récoltés ne sont pas émis par le matériau en réponse à une excitation mais sont en fait des électrons primaires réfléchis élastiquement par les éléments. Ces électrons vont donc traverser deux fois une monocouche atomique donnée : ils pourront subir deux fois son atténuation (cf. fig. 6). La spectroscopie du pic élastique est donc très sensible à l'état de la surface.

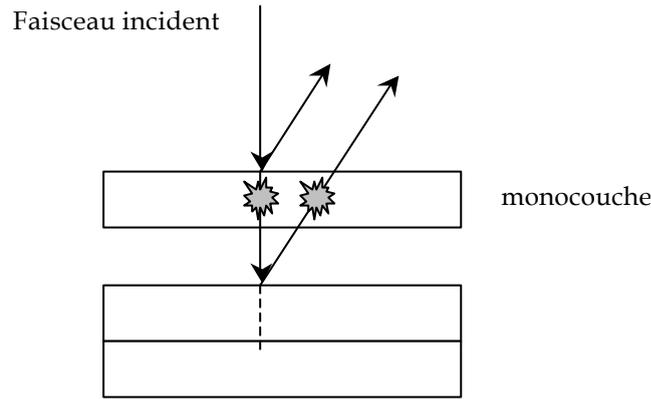


Fig. 6 : la réflexion élastique

Ecrivons l'expression générale du coefficient de réflexion élastique en fonction du nombre d'électrons réémis élastiquement par une monocouche d'un matériau donné :

Soit  $I_0$  l'intensité du faisceau primaire (équivalent au nombre d'électrons primaires envoyés sur la surface),

$I$  l'intensité totale réémise par le matériau (équivalent au nombre total d'électrons réémis élastiquement).

$i$  l'intensité des électrons réémis élastiquement par une monocouche

$\eta$  le coefficient élastique :  $\eta = \frac{I}{I_0}$

$\alpha$  le coefficient d'atténuation d'une monocouche du matériau.

$$I = i \left( 1 + \alpha^2 + \alpha^4 + \dots + \alpha^{2(h+1)} \right)$$

$$\lim_{h \rightarrow \infty} I = \frac{i}{1 - \alpha^2}$$

(1.9)

d'où

$$\eta = \frac{I}{I_0} = \frac{i}{I_0} \frac{1}{1 - \alpha^2} \Leftrightarrow i = \eta I_0 (1 - \alpha^2)$$

- Nous pouvons maintenant écrire l'expression théorique du coefficient de réflexion élastique  $\eta_{\text{cont}}$  d'un empilement de  $h$  couches de carbone «contaminant» la surface du substrat d'InP comme décrit par la figure 3)a) :

$$I = \left( i_C + \alpha_C^2 i_C + \dots + \alpha_C^{2h} i_C \right) + \alpha_C^{2h} I_{\text{sub}} \quad (1.10)$$

avec  $i_C$  l'intensité provenant d'une monocouche de carbone et  $I_{\text{sub}}$  l'intensité provenant du substrat In/P/In/P/....

Ainsi :

$$?_{\text{cont}} = \frac{I}{I_0} = ?_C (1 - \alpha_C^{2h}) + \alpha_C^{2h} ?_{\text{sub}} \quad (1.11)$$

avec :  $i_C = ?_C I_0 (1 - \alpha_C^2)$  et  $?_{\text{sub}} = \frac{I_{\text{sub}}}{I_0}$ ,  $\eta_C$  coefficient de réflexion élastique du graphite pur.

A 600 eV, les électrons réémis proviennent pratiquement tous des trois premières monocouches de la surface. Ils ne vont donc voir du substrat que la première couche riche indium.  $\eta_{\text{sub}}$  va donc se rapprocher de la valeur de  $\eta_{\text{In}}$ , le coefficient de réflexion élastique de l'indium.

- Calculons enfin le coefficient de réflexion élastique  $\eta_{\text{crist}}$  d'une surface recouverte par des cristallites d'indium métallique.

Soit :  $i_{\text{In}}$  le signal provenant d'une monocouche atomique d'indium.

$I_{\text{InP}}$ ,  $\eta_{\text{InP}}$  le signal et le coefficient de réflexion élastique du substrat InP(100).

$$I = 0,25 \left( i_{\text{In}} + \alpha_{\text{In}}^2 i_{\text{In}} + \alpha_{\text{In}}^4 i_{\text{In}} + \alpha_{\text{In}}^6 i_{\text{In}} \right) + 0,75 I_{\text{InP}} + 0,25 \alpha_{\text{In}}^8 I_{\text{InP}} \quad (1.12)$$

d'où

$$?_{\text{crist}} = 0,25 ?_{\text{In}} \left( 1 - \alpha_{\text{In}}^2 \right) \left( 1 + \alpha_{\text{In}}^2 + \alpha_{\text{In}}^4 + \alpha_{\text{In}}^6 \right) + 0,75 ?_{\text{InP}} + 0,25 \alpha_{\text{In}}^8 ?_{\text{InP}} \quad (1.13)$$

Le tableau suivant résume les valeurs des différents paramètres utilisés pour le calcul des coefficients de réflexion élastique :

paramètres	valeurs
$\alpha_C$	0,87
$\alpha_{\text{In}}$	0,83
$\eta_C$	0,5
$\eta_{\text{In}}$	4,2
$\eta_{\text{InP}}$	3,6

tab. 3 : valeurs des paramètres utilisés pour le calcul des coefficients de réflexion élastique théoriques pour une énergie de faisceau primaire de 600 eV [3]

### I.2.b.ii Comparaison théorie / expérience :

La figure suivante présente l'évolution du coefficient élastique à 600 eV en fonction du temps de bombardement ionique. Le tableau 4 récapitule les différentes valeurs des coefficients de réflexion élastiques utilisés.

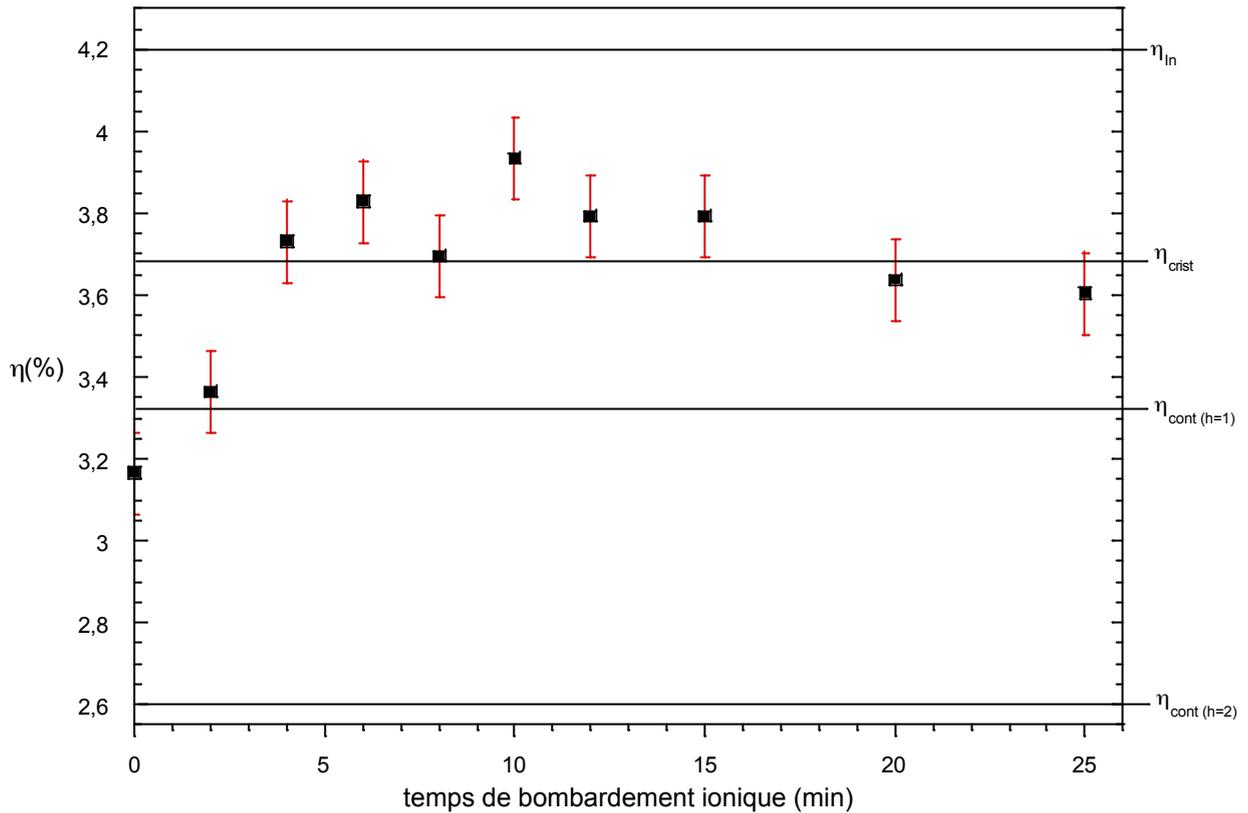


Fig. 7 : évolution du coefficient de réflexion élastique en fonction du temps de bombardement. (énergie primaire : 600 eV)

Coefficient de réflexion élastique	valeurs
De l'indium pur : $\eta_{In}$	4,2
D'une surface d'InP(100) recouverte de cristallite d'indium: $\eta_{crist}$	3,7
D'une surface d'InP(100) recouverte de h couches de carbones : $\eta_{cont}$	2,6 (h=2) ; 3,3 (h=1)

tab. 4 : tableau récapitulatif des coefficients élastiques

Le coefficient élastique montre qu'entre une et deux monocouches de carbone recouvrent la surface à  $t = 0$  min de bombardement. La première monocouche incomplète est éliminée au bout de deux minutes. Il est moins aisé de préciser quand la dernière monocouche de carbone disparaît : vers 6 minutes de bombardement ionique, deux phénomènes ont lieu du fait de l'érosion irrégulière des couches de carbone. Il y a à la fois l'élimination des couches de carbone (le coefficient de réflexion tend vers la valeur du coefficient de l'indium pur - 4,2 - ce qui est cohérent avec une surface juste nettoyée riche indium) et le début de la création des cristallites d'indium métallique. La surface semble se stabiliser vers 15 minutes de bombardement ionique. Ces résultats issus de l'EPES corroborent ceux obtenus avec la spectroscopie Auger.

### I.2.c Analyse XPS de la surface du substrat InP(100) après nettoyage ionique :

Des échantillons d'InP(100) nettoyés ioniquement ont été étudiés au synchrotron Elletra à Trieste (Italie). Les niveaux de cœur  $\text{In}_{4d}$  et  $\text{P}_{2p}$  ont été analysés pour des énergies de photons de 50 et 190 eV pour l'indium et de 190 eV pour le phosphore.

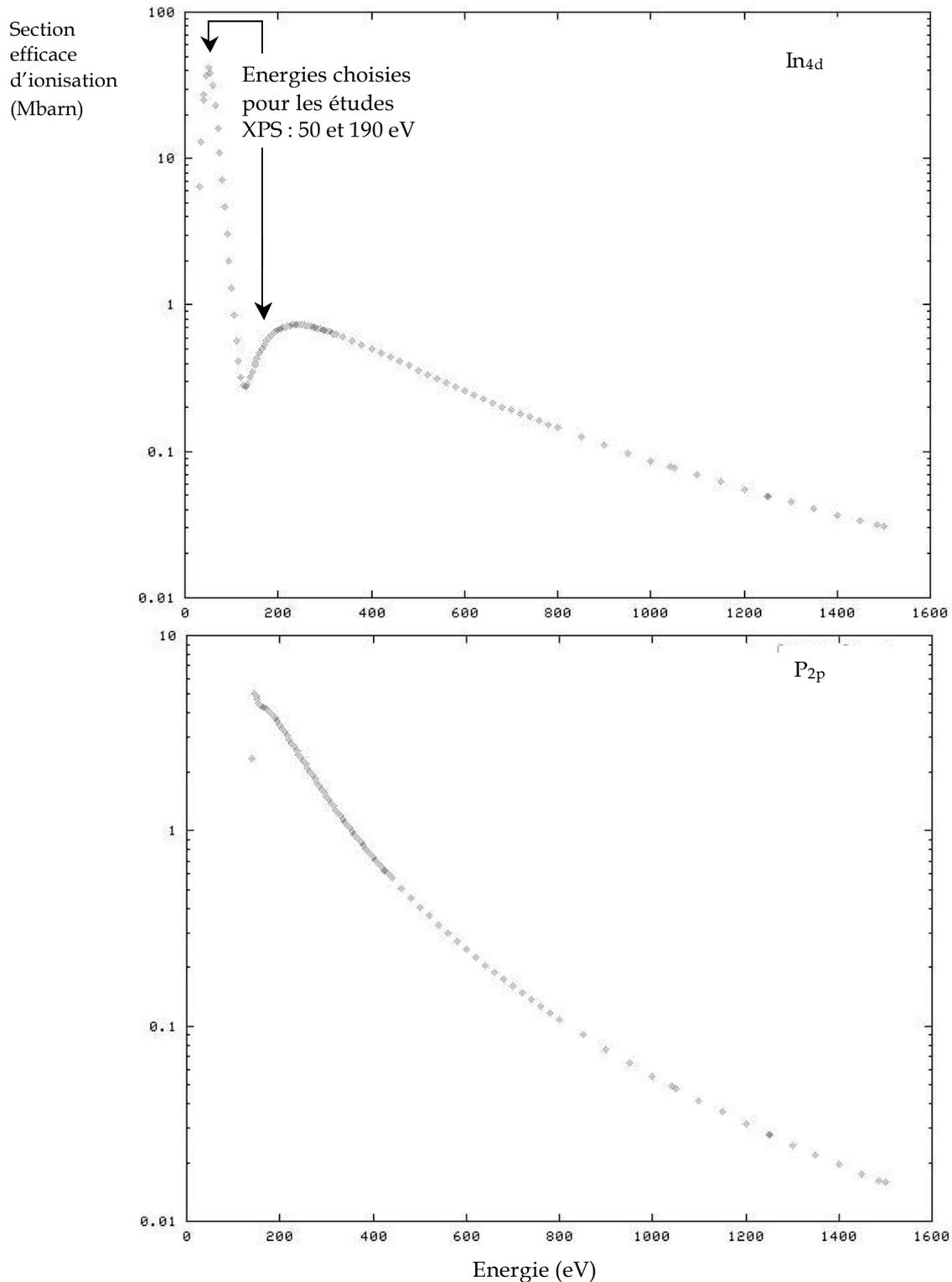


Fig. 8 : section efficace d'ionisation des niveaux de coeur In<sub>4d</sub> et P<sub>2p</sub> [5]

La valeur de ces énergies a été choisie en fonction de la section efficace d'ionisation des deux éléments : elle est maximale aux environs de 50 eV pour le niveau de cœur  $In_{4d}$  et aux environs de 190 eV pour le niveau de cœur  $P_{2p}$  (cf. fig.8).

La figure suivante présente le niveaux de cœur  $In_{4d}$  aux deux énergies 50 et 190 eV.

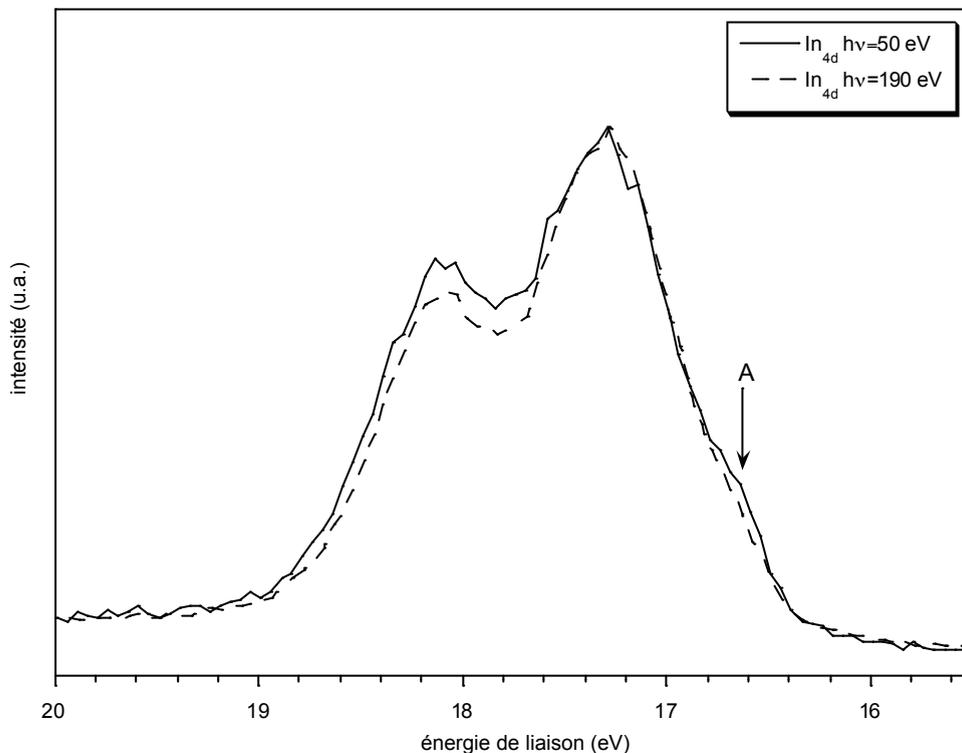


Fig. 9 : niveau de cœur  $In_{4d}$  d'un substrat d'InP(100) nettoyé ioniquement à deux énergies de faisceaux primaires différentes

Nous pouvons observer quelques différences entre les deux spectres notamment la présence pour  $h\nu = 50$  eV d'une contribution A à 16,7 eV qui peut être attribuée à de l'indium métallique en surface de l'échantillon [6]. Les informations recueillies concernent plus la surface lorsque l'énergie des photons est de 50 eV. De façon à s'assurer que l'indium métallique détecté était bien présent sous forme de cristallites d'indium couvrant 25% de la surface sur une hauteur de quatre monocouches atomiques, nous avons décomposé ces niveaux de cœur et comparé les résultats expérimentaux avec un modèle théorique.

### 1.2.c.i Décomposition des niveaux de cœur $In_{4d}$ et $P_{2p}$ :

Afin de décomposer les niveaux de cœur  $In_{4d}$  et  $P_{2p}$ , il était nécessaire de connaître les différents environnements chimiques des atomes de phosphore et d'indium présents à la surface du substrat d'InP(100) après le bombardement ionique.

Nous pouvons modéliser la surface de l'échantillon comme schématisé dans la figure 10. Nous utilisons de l'InP(100) donc le volume du substrat est une alternance de couches de phosphore et d'indium. De précédents travaux de l'équipe [7] ont montré qu'après le bombardement ionique la surface se terminait par une couche de phosphore surmontée d'îlots d'indium.

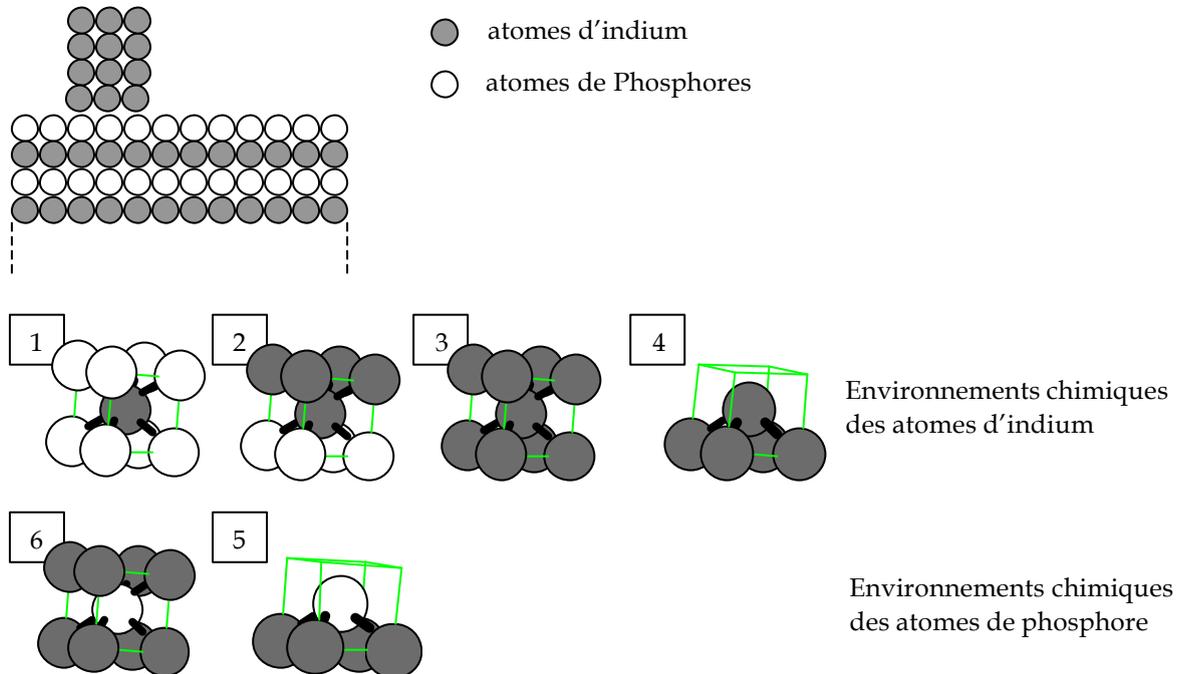


Fig. 10 : schématisation des différents environnements chimiques des atomes d'indium et de phosphore

En ce qui concerne les atomes d'indium, on peut distinguer quatre environnements chimiques différents :

- ❑ Les atomes d'indium présents dans le volume du substrat (environnement 1)
- ❑ Les atomes d'indium situés juste à la base des cristallites (environnement 2)
- ❑ Les atomes d'indium à l'intérieur des cristallites (environnement 3)
- ❑ Les atomes d'indium à la surface des cristallites (environnement 4)

Ainsi lorsque nous décomposerons les niveaux de cœur  $In_{4d}$ , nous utiliserons quatre contributions correspondant aux quatre environnements chimiques.

Pour les atomes de phosphore, le raisonnement est similaire. On peut discerner deux environnements chimiques différents :

- ❑ Les atomes de phosphore dans le volume du substrat (environnement 5)
- ❑ Les atomes de phosphore à la surface de l'échantillon (environnement 6)

Le tableau 5 résume les paramètres utilisés pour la décomposition des niveaux de cœur  $In_{4d}$  et  $P_{2p}$ . Les niveaux de cœur sont décomposés par des doublets en raison du couplage spin-orbite (valeur : 0,86 pour le niveau  $In_{4d}$ , 0,9 pour le niveau  $P_{2p}$  [8,9]). Le rapport des surfaces entre les deux composantes des doublets (branching ratio) est défini par le rapport entre les densités de

peuplement des niveaux énergétiques résultant de la levée de dégénérescence des orbitales : pour un vecteur  $j=1\pm s$  ( $l$  moment angulaire de l'électron,  $s$  son spin) donné, la densité de peuplement vaut  $2j+1$ . Par exemple, pour le phosphore, nous observons le niveau de cœur  $P_{2p}$  qui se décompose en  $P_{2p_{1/2}}$  et  $P_{2p_{3/2}}$  : le rapport des densités de peuplement entre les deux niveaux  $P_{2p_{1/2}}$  et  $P_{2p_{3/2}}$  vaut  $4/2=2$ . Expérimentalement, le rapport est de 1,95.

	FWHM (eV)	% lor-Gauss	Spin-orbit (eV)	Branching ratio	Position ( $\pm 0,15$ eV) (énergie de liaison)
$In_{4d}$					
Environment 1 (In-P <sub>(volume)</sub> )	0.56	13	0.86	1.45	17,23
Environment 3 (In-In <sub>(volume)</sub> )	0.52	32	0.86	1.45	16,74
Environment 4 (In-In <sub>(surface)</sub> )	0.62	54	0.86	1.45	17,60
$P_{2p}$					
Environment 5 (P-In <sub>(volume)</sub> )	0.70	9	0.9	1.95	128,47
Environment 6 (P-In <sub>(surface)</sub> )	0.70	9	0.9	1.95	129,08

tab. 5 : tableau récapitulatif des paramètres utilisés dans la décomposition des niveaux de cœur  $In_{4d}$  et  $P_{2p}$

Les deux figures suivantes présentent les niveaux de cœur  $In_{4d}$  et  $P_{2p}$  avec leur décomposition après le bombardement ionique.

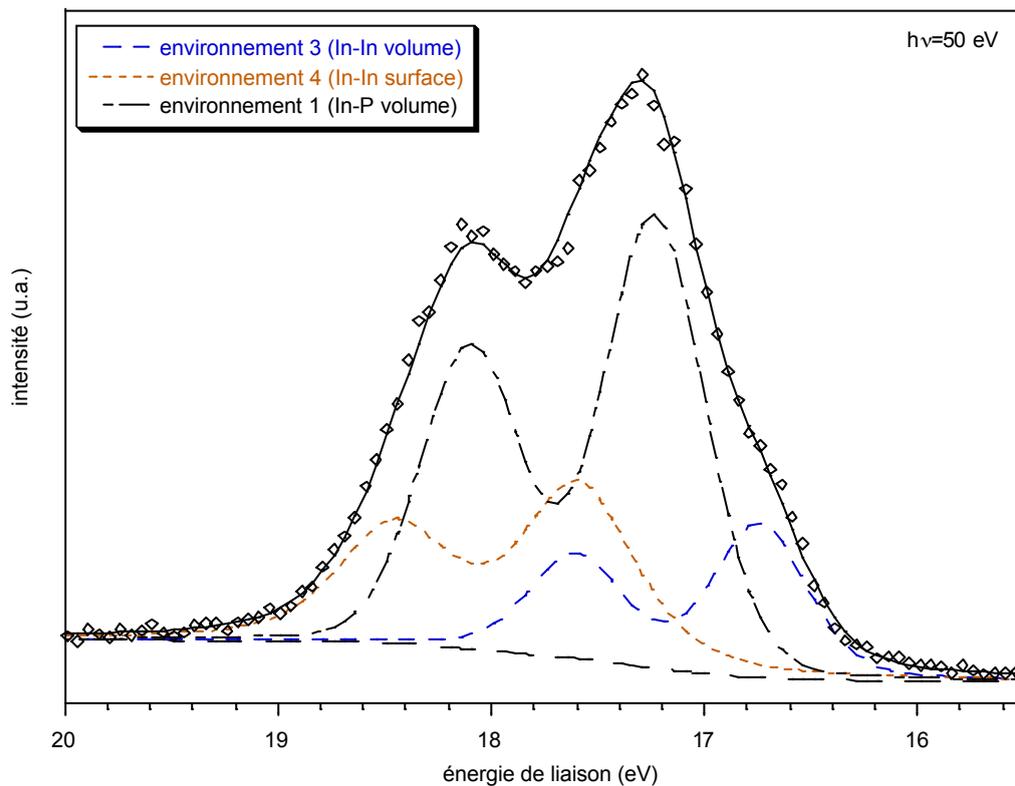


Fig. 11 : niveau de cœur  $In_{4d}$  après le bombardement ionique

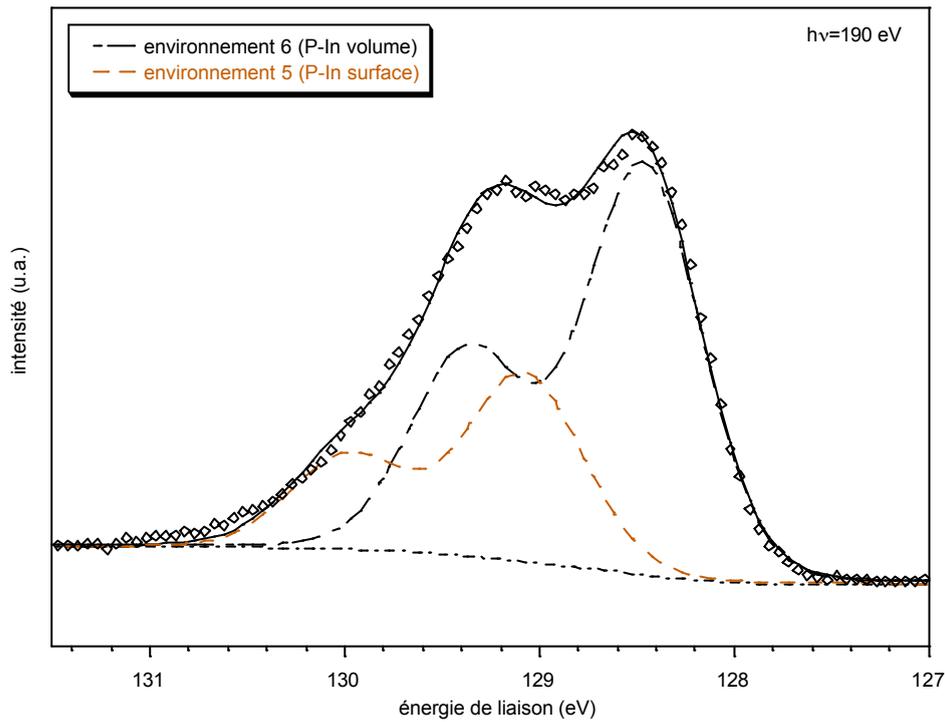


Fig. 12 : niveau de cœur P2p après le bombardement ionique

Remarquons que les niveaux de cœur ne présentent pas de contributions liées aux oxydes, habituellement situées vers 19,3 eV pour le niveau de cœur  $In_{4d}$  et vers 135 eV pour le niveau  $P_{2p}$  [10].

La contribution due aux atomes d'indium situés à la base des cristallites (environnement 2) n'est pas détectée dans le spectre du niveau de cœur  $In_{4d}$ . En effet l'intensité du signal des photoélectrons provenant de ces atomes est faible, puisque atténuée par toute la hauteur des cristallites. Le modèle théorique que nous allons décrire confirme cette observation.

### 1.2.c.ii Modèle théorique de l'intensité des photoélectrons :

Il est possible pour chacun des environnements décrits précédemment d'écrire la valeur théorique de l'intensité du signal des photoélectrons recueillis. Le principe est le même que celui utilisé pour les signaux des électrons Auger et du pic élastique.

Soit  $i_{In}$  l'intensité du signal des photoélectrons provenant d'une monocouche atomique d'indium pure et  $\alpha$  le coefficient d'atténuation des photoélectrons  $In_{4d}$  par une monocouche atomique.

Ainsi, en supposant que les cristallites sont présents dans les proportions décrites précédemment, l'intensité  $I_1$  provenant des atomes d'indium du volume du substrat (environnement 1) s'écrit :

$$I_1 = \left( 0.75 \frac{\alpha}{1 - \alpha^2} + 0.25 \frac{\alpha^5}{1 - \alpha^2} \right) i_{In} \quad (1.14)$$

Les intensités  $I_{1,2,3}$  des trois autres environnements s'écrivent :

$$I_2 = (0.25 \alpha^3) i_{In} \quad (1.15)$$

$$I_3 = (0.25 \alpha + 0.25 \alpha^2) i_{In} \quad (1.16)$$

$$I_4 = 0,25 i_{In} \quad (1.17)$$

Afin de déterminer la valeur numérique des ces intensités théoriques, il faut connaître la valeur du paramètre  $\alpha$  à une énergie de faisceau donnée. Nous avons choisi d'utiliser les spectres enregistrés à 50 eV puisque c'est à cette énergie que la sensibilité à l'état de surface est la plus grande. Pour calculer  $\alpha$ , nous avons utilisé les résultats de Dudzik et al [11]. Ces auteurs ont étudié à l'aide du rayonnement synchrotron l'adsorption d'H<sub>2</sub>S sur les surfaces (110) de certains semiconducteurs III-V dont l'InP. Cette étude les a amenés à enregistrer le spectre du niveau de cœur In<sub>4d</sub> d'une surface d'InP(110) clivée sous vide avec une énergie de faisceau primaire de 55 eV. Le spectre est présenté dans la figure 13. Les auteurs ont décomposé le niveau de cœur en deux contributions, une de surface et une de volume d'égale intensité.

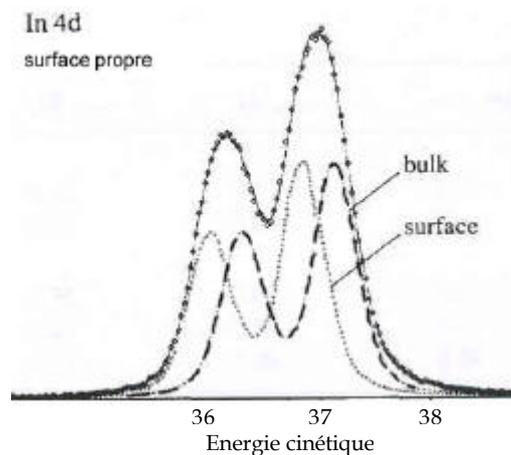


Fig. 13 : niveau de cœur In<sub>4d</sub> d'un substrat d'InP(110),  $h\nu=55$  eV [11]

Or un substrat d'InP(110) peut être modéliser comme suit :

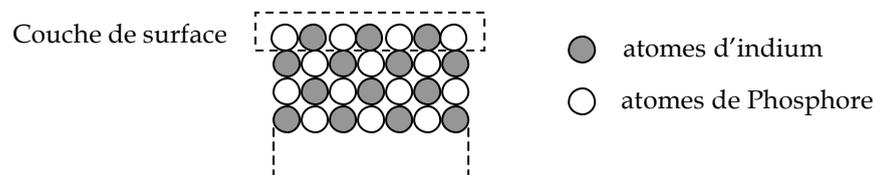


Fig. 14 : schéma d'une surface d'InP(110)

Pour écrire l'expression théorique de l'intensité du signal des photoélectrons provenant des niveaux In<sub>4d</sub> des atomes d'indium, on distingue la contribution de surface  $I_s$  dont nous supposons qu'elle ne provient que de la première monocouche atomique, de la contribution de volume  $I_v$  :

$$I_S = 0,5 i_{In} \quad (1.18)$$

$$I_V = 0,5 i_{In} (\alpha + \alpha^2 + \dots + \alpha^h) \quad (1.19)$$

avec h nombre de monocouches du substrat. h tend donc vers l'infini. D'où :

$$I_V = 0,5 i_{In} \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (1.20)$$

Le rapport  $\frac{I_V}{I_S}$  vaut donc théoriquement  $\frac{\alpha}{1 - \alpha}$ . Or d'après la décomposition de Dudzik et al., ce

rapport est égal expérimentalement à l'unité. D'où la valeur du coefficient d'atténuation :  $\alpha=0,5$ .

Il est donc possible maintenant de calculer la valeur numérique des intensités correspondantes aux différents environnements chimiques pour l'InP(100). Elles sont récapitulées dans le tableau suivant :

Intensités	Valeurs numériques
I <sub>1</sub>	0,51 i <sub>In</sub>
I <sub>2</sub>	0,03 i <sub>In</sub>
I <sub>3</sub>	0,19 i <sub>In</sub>
I <sub>4</sub>	0,25 i <sub>In</sub>

tab. 6 : tableau récapitulatif des intensités des différentes contributions présentes dans le niveau de cœur In4d

On peut noter que la valeur théorique de l'intensité I<sub>2</sub> est faible ce qui est cohérent avec le fait que la contribution due à l'environnement 2 n'intervienne pas dans la décomposition du niveau de cœur In<sub>4d</sub> de la figure 11.

Le **rapport théorique**  $\frac{I_3 + I_4}{I_1}$  qui permet d'obtenir la quantité relative de liaisons indium métallique par rapport aux liaisons In-P vaut **0,85** d'après le tableau 6. **Expérimentalement**, la valeur de ce rapport est de **0,84**. Ceci valide à la fois le modèle utilisé et les valeurs des paramètres de décomposition appliqués et confirme la présence des cristallites d'indium métallique à la surface du substrat d'InP(100) après le bombardement ionique.

### **I.3 Conclusion :**

Juste après le nettoyage chimique, la surface des substrats d'InP(100) est principalement contaminée par un peu moins de deux monocouches de carbone. Le suivi par spectroscopies électroniques du bombardement par des ions argon de la surface de substrat d'InP(100) a montré que les couches de carbone étaient éliminées au bout de six minutes de décapage ionique. La surface du substrat est alors riche indium. La prolongation du bombardement entraîne la formation de cristallites d'indium métallique en quantité telle qu'ils couvrent 25% de la surface sur une hauteur d'environ quatre monocouches atomiques.

Dans les suite de ces travaux, les substrats d'InP auront été nettoyé ioniquement pendant 15 minutes avec les paramètres de pression d'argon et de densité de courant décrits précédemment. De plus avant chaque expérience de nitruration, un contrôle par spectroscopie Auger et EPES de la surface aura été effectué pour vérifier l'état de celle-ci et s'assurer d'une part qu'aucune couche de contamination ne subsiste et d'autre part que les cristallites sont bien présents à la surface.

## **II Influence de la température sur le substrat :**

Cette partie a pour but de déterminer le comportement du substrat d'InP sous l'effet du chauffage. En effet, le processus de nitruration se fait en chauffant l'échantillon sous une température de 250°C et nous avons étudié l'influence d'un recuit à 450°C sur les couches nitrurées créées. Il était donc nécessaire de connaître l'évolution du substrat sous de telles températures de façon à pouvoir par la suite déterminer les modifications qu'apporte la présence de couches nitrurées à la surface de l'InP.

### **II.1 Influence de la température de nitruration :**

La température de nitruration a été choisie en fonction des travaux menés antérieurement dans l'équipe par Y. Ould-Metidji André [12]. Le maximum de liaisons InN formées lors de la nitruration de substrats d'InP(100) avait été observé dans une plage de températures comprises entre 200 et 270°C. Pour comprendre le processus de nitruration, il nous fallait connaître l'état de la surface du substrat à 250°C.

Avant le chauffage, la surface du substrat est recouverte de cristallites d'indium métallique. La température de fusion de l'indium étant relativement basse (157°C), les cristallites commencent à subir une transition de phase solide-liquide à 250°C avec pour conséquence une transformation 3D-2D à la surface du substrat. Comme ils sont présents en une quantité équivalente à une monocouche atomique (ils recouvrent 25% de la surface sur une hauteur équivalente de quatre monocouches atomiques), l'indium métallique va recouvrir la quasi-totalité de la surface. Cependant, à cette température, la surface n'est pas dans un état d'équilibre : l'indium provenant des cristallites doit avoir un comportement dynamique avec la formation et la destruction continuelle de petits agglomérats 3D d'atomes d'indium. Le schéma 15 détaille cette transformation 3D-2D dans le cas « réel » (présence de petits agrégats d'indium métallique) et dans le cas « idéal » (la transformation 3D-2D est complète : l'indium recouvre toute la surface en une monocouche atomique parfaite).

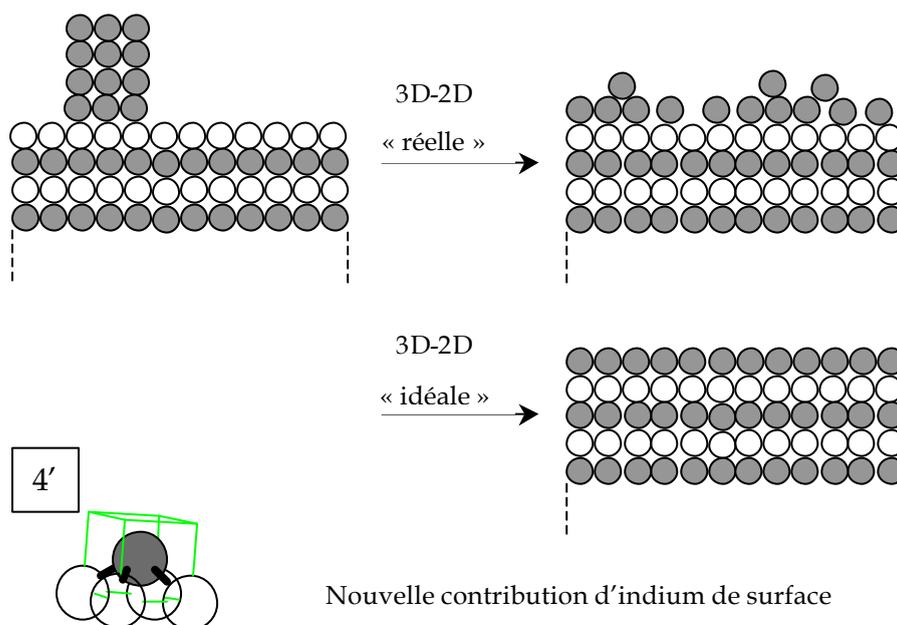


Fig. 15 : schéma de la transformation 3D-2D des cristallites d'indium métallique

Par rapport à la surface recouverte par des cristallites, la surface après leur transformation 3D-2D « idéale » se caractérise par une modification de l'environnement 4 (cf. p84) ( $4 \rightarrow 4'$ ) due à « l'étalement » des cristallites.

L'analyse XPS du niveau de cœur  $\text{In}_{4d}$  devrait montrer une augmentation importante de la contribution de surface de l'indium due à l'étalement des cristallites avec la présence résiduelle d'une contribution de volume provenant des petits agglomérats.

Les figures 16a et 16b suivantes représente le niveau de cœur  $\text{P}_{2p}$  après nettoyage ionique et pendant le chauffage à  $250^\circ\text{C}$ . Le pic de phosphore juste après nettoyage ionique comporte un doublet dû aux contributions de surface et un doublet dû aux contributions de volume des liaisons P-In.

La contribution de surface disparaît pendant le chauffage à  $250^\circ\text{C}$  (cf. fig. 16b). Ceci signifie qu'un film recouvre la surface et apporte un élément de preuve au fait que les cristallites d'indium subissent une transformation 3D-2D.

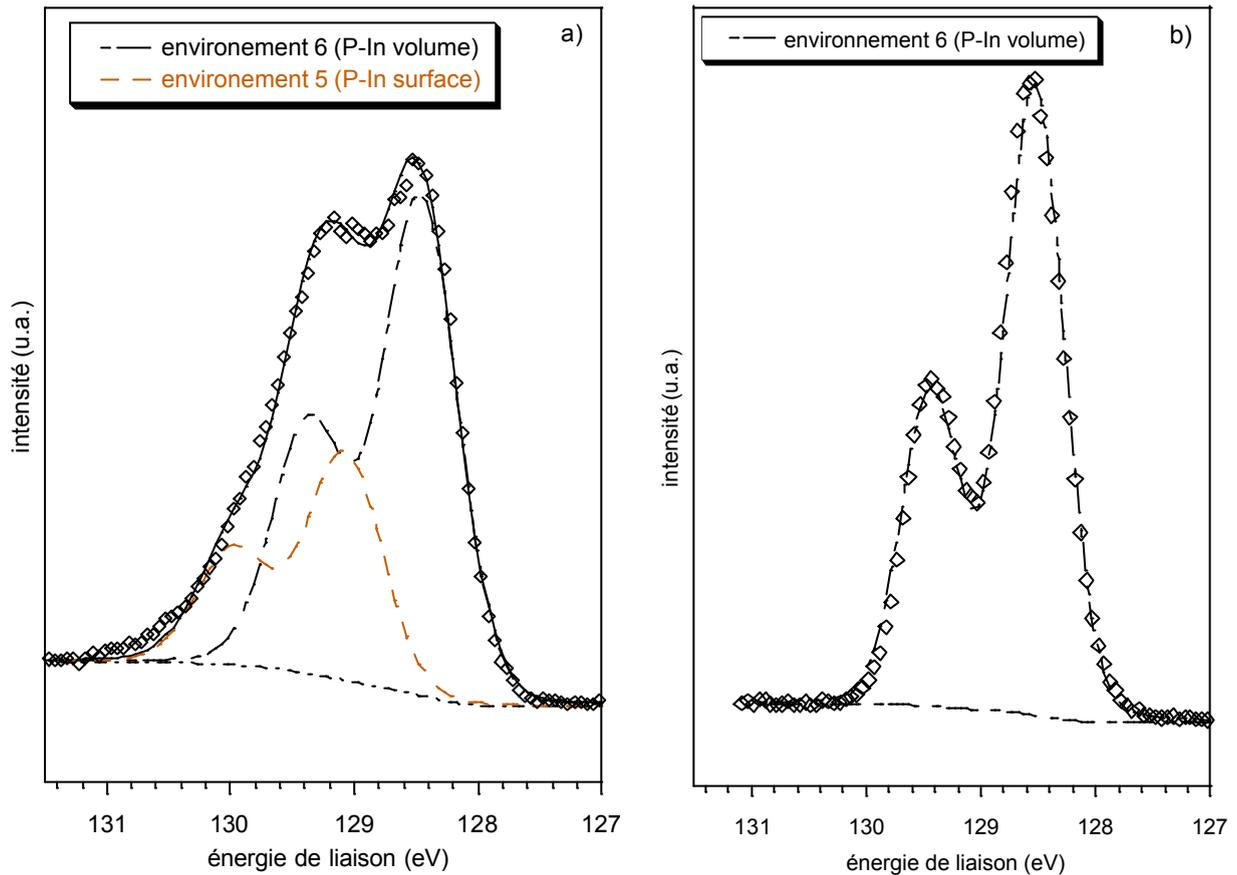


Fig.16 : niveau de cœur  $P_{2p}$  ( $h\nu=190$  eV) après nettoyage ionique (a) et parés chauffage à 250°C (b)

L'influence de cette transformation 3D-2D des cristallites est également visible grâce au niveau de cœur  $In_{4d}$ . La figure 17 présente le niveau de cœur  $In_{4d}$  avant (fig.17a) et pendant le chauffage à 250°C (fig17b).

On peut noter une augmentation importante de la contribution 4' relative à l'indium métallique de surface pendant le chauffage. Le tableau 7 présente les intensités normalisées des différentes contributions avant et pendant le chauffage.

contributions		Avant le chauffage	Pendant le chauffage à 250°C
Environnement 1	(In-P volume)	62100	34000
Environnement 4 et 4'	(In-In surface)	21200	97200
Environnement 3	(In-In volume)	31000	9600

tab. 7 : intensités normalisées des différentes contributions des niveaux de cœur  $In_{4d}$  avant et pendant le chauffage à 250°C

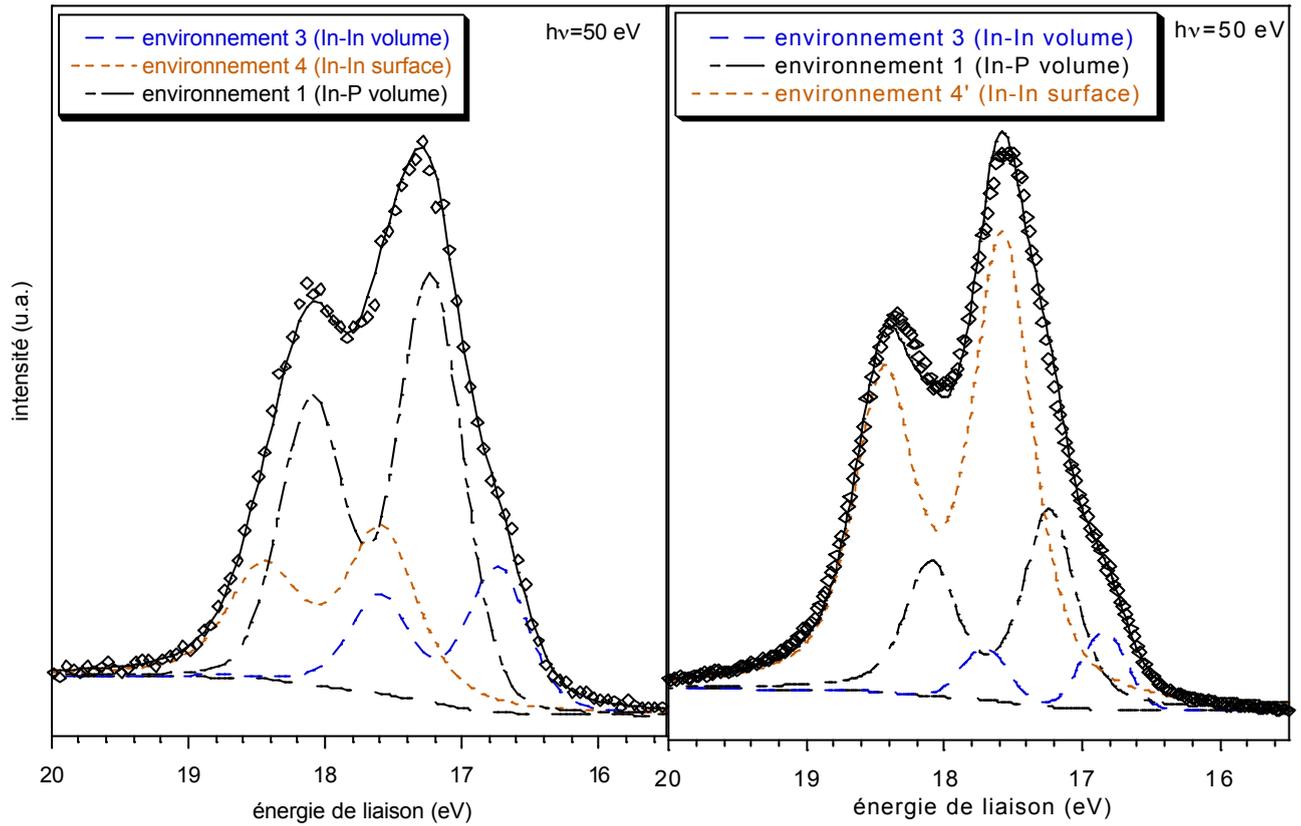


Fig. 17 : niveau de cœur In4d avant (a) et après (b) chauffage à 250°C

L'augmentation de la contribution In-In de surface est donc expliquée par la transformation 3D-2D des cristallites d'indium.

Vérifions, par le calcul des intensités théoriques des contributions, que l'indium recouvre pratiquement la surface. Pour écrire l'expression de ces intensités, nous allons nous servir du cas de la transformation 3D-2D « idéal » du schéma 15. Les résultats seront donc obtenus à l'approximation près introduite par ce cas idéal. C'est-à-dire que l'intensité théorique  $I_3$  de la contribution de volume de l'indium sera nulle.

$$I_1 = i_{\text{In}} (\alpha^2 + \alpha^4 + \dots) = i_{\text{In}} \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} = 0,33 i_{\text{In}} \quad (\alpha = 0,5) \quad (1.21)$$

$$I_{4'} = i_{\text{In}} \quad (1.22)$$

$$\begin{aligned} I_2 &\rightarrow 0 \\ I_3 &\rightarrow 0 \end{aligned} \quad (1.23)$$

Le **rapport théorique**  $\frac{I_{4'}}{I_1}$  vaut **0,33**, proche de la valeur **expérimentale 0,35**, ce qui est cohérent

avec le fait que la surface soit presque entièrement recouverte par une monocouche d'indium métallique.

Remarquons également que le rapport des intensités 4 et 4' expérimentales des contributions de surface pendant et avant le chauffage vaut :  $\frac{I_{4'expé}}{I_{4expé}} = 4,6$ . Valeur qui n'est pas très éloignée de celle que l'on devrait avoir dans le cas d'une transformation 3D-2D idéale. En effet ce rapport devrait être égal à 4 puisque la surface passerait d'un taux de recouvrement surfacique d'indium de 25% à un taux de recouvrement de 100%.

La température de nitruration entraîne une transformation 3D-2D des cristallites d'indium métallique à la surface du substrat d'InP(100). Cette transformation permet d'avoir de l'indium dans un état quasi liquide à la surface, ce qui autorisera l'incorporation de l'azote et la formation des couches nitrurées lors du processus de nitruration.

Nous avons poursuivi l'étude de l'effet de la température sur le substrat en analysant le comportement de l'InP sous des températures variant de 250°C et 500°C.

## II.2 Influence de la température de recuit sur le substrat :

Nous avons suivi le niveau de cœur  $In_{4d}$  lors de la montée en température d'un substrat d'InP(100) de 250°C à 500°C (cf. fig.18).

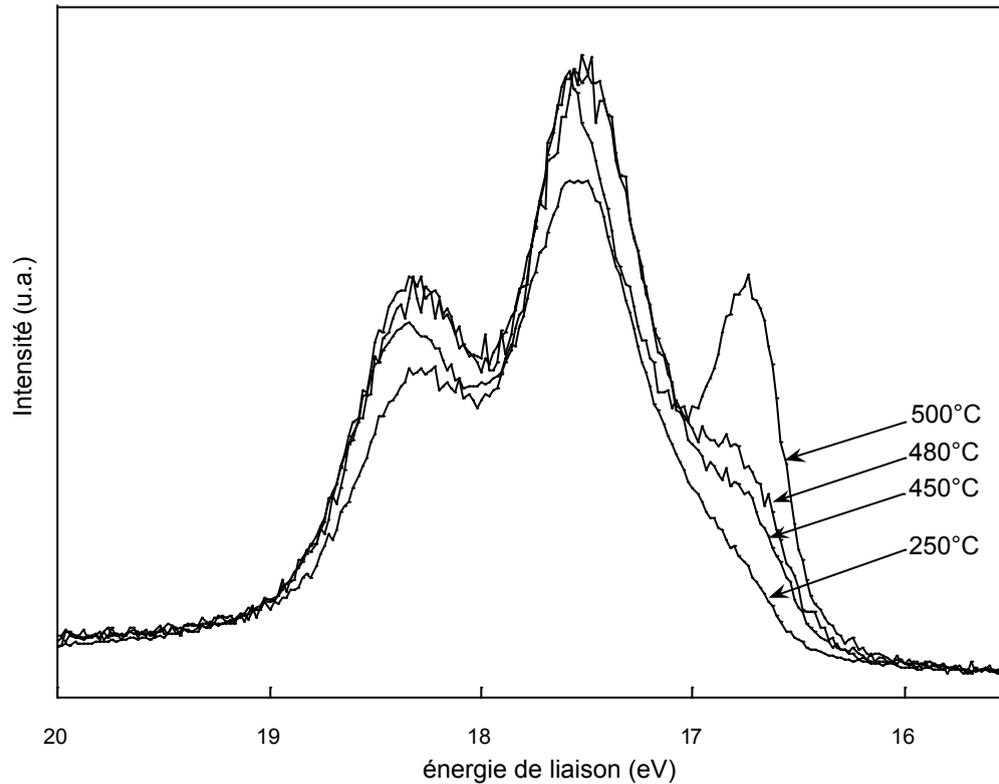


Fig. 18 : évolution du niveau de cœur  $In_{4d}$  en fonction de la température ( $h\nu = 50$  eV)

La contribution due à l'indium métallique de volume située à 16,7 eV augmente significativement au cours de la montée en température. Ce phénomène a été également observé par Chao et al. [13].

En effet, la température de congruence de l'InP est de 370°C. Le phosphore va s'évaporer préférentiellement à l'indium, entraînant ainsi un enrichissement en indium de la surface. Cependant les contributions dues aux liaisons In-P ne disparaissent pas. B. Gruzza proposait comme explication, dans de précédents travaux [7,14], que lors du chauffage, une partie de l'indium métallique formait avec le phosphore une couche mixte de surface avec le phosphore du substrat. L'autre partie de l'indium métallique coalesçait pour constituer des îlots d'indium métallique de taille assez importante mais sans recouvrir une part significative de la surface.

Il est assez difficile à ces températures de donner une interprétation quantitative des phénomènes se produisant à la surface, celle-ci n'étant pas stabilisée.

La figure 19 relative à la bande de valence du substrat InP(100) confirme la perturbation de la surface engendrée par la température : on observe une forte modification de la structure de bande du substrat sous l'effet de la température.

On reconnaît la structure à trois pics caractéristiques des trois types d'électrons des semiconducteurs III-V [15] :

- ❑ Les électrons de type p situés aux plus faibles énergies de liaisons à environ 2,5 eV sous le sommet de la bande de valence,
- ❑ Les électrons à caractère mixte sp à 6,5 eV sous le sommet de la bande de valence,
- ❑ Les électrons de type s aux plus fortes énergies de liaisons vers 10 eV.

La largeur totale de la bande de valence est de l'ordre de 12 eV.

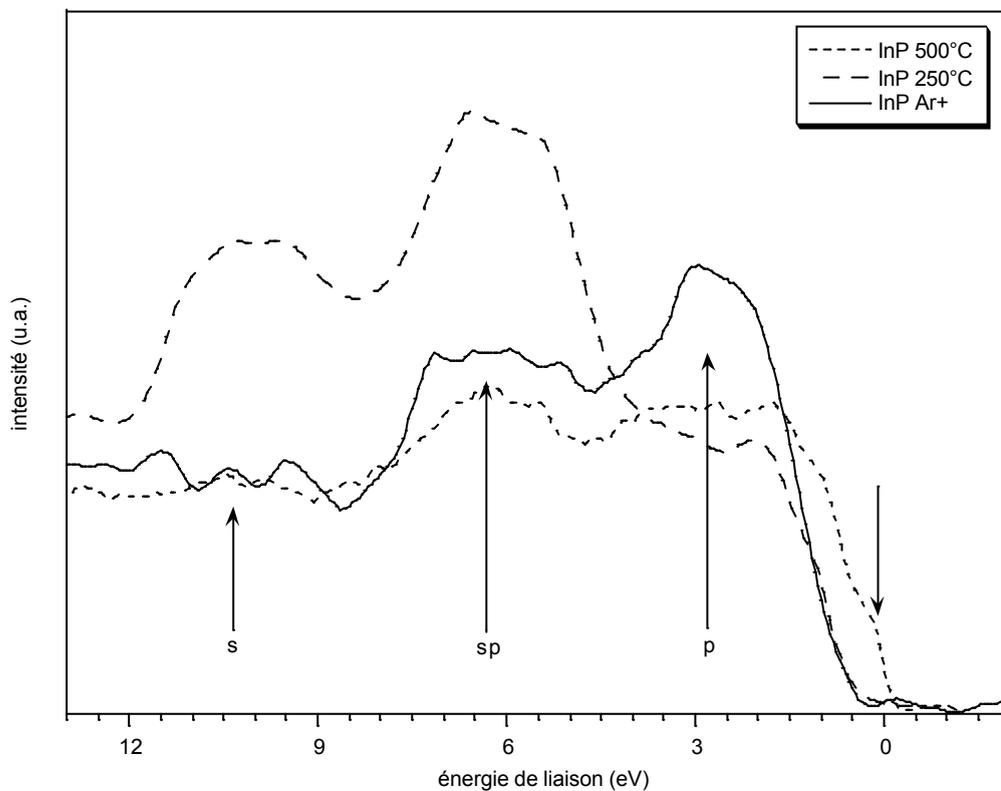
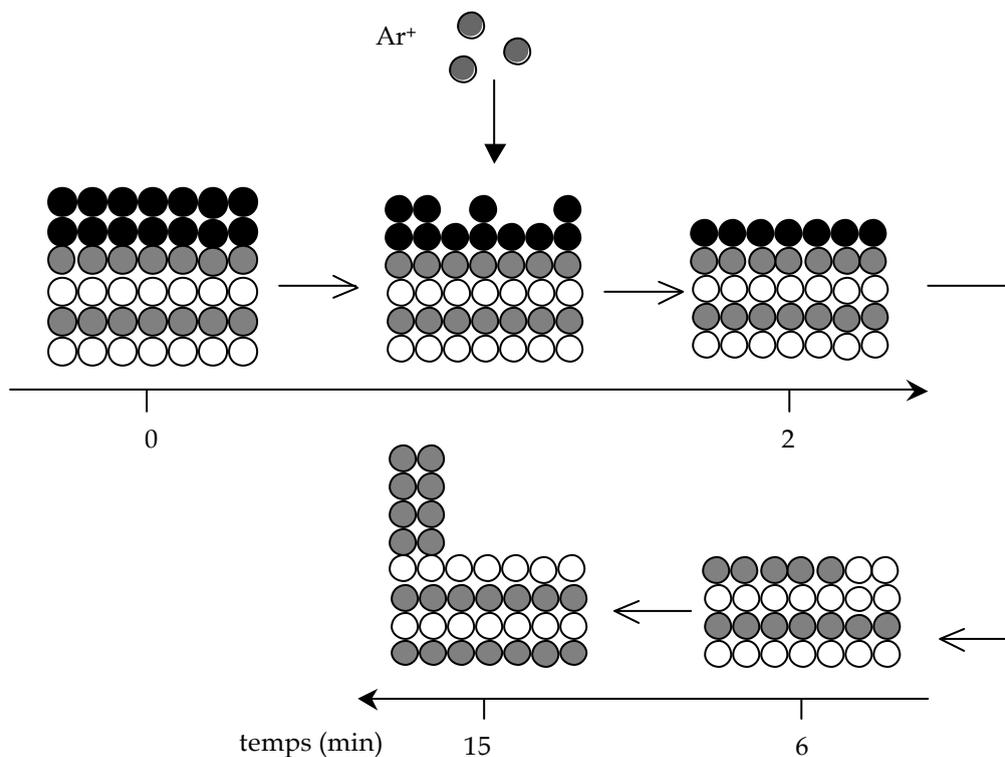


Fig. 19 : spectre de bande de valence d'un substrat d'InP(100) en fonction de la température. ( $h\nu=50$  eV)

A 500°C, le caractère métallique de l'indium –reporté de même par Chao et al. [13]- devient bien visible sur la structure de bande à l'énergie de liaison nulle. Il confirme l'augmentation des contributions dues à l'indium des spectres du niveau de cœur  $In_{4d}$  (cf. fig.18).

## Conclusion :

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié l'influence du nettoyage ionique sur les substrats d'InP(100). Le nettoyage ionique permet d'éliminer de la surface les dernières couches de contamination que le nettoyage chimique laisse. Avec les paramètres expérimentaux choisis, ces couches disparaissent au bout de six minutes de bombardement. La poursuite du bombardement entraîne la formation de cristallites d'indium métallique à la surface du substrat. Cette étape de création des cristallites est cruciale dans le processus de nitruration des échantillons d'InP(100) puisqu'ils vont servir de précurseur pour former les couches de nitrures. Le processus de nettoyage ionique et de création de cristallites est résumé par le schéma suivant.



Ensuite nous avons analysé l'effet de la température utilisée durant le processus de nitruration ( $T=250^{\circ}\text{C}$ ) de façon à pouvoir par la suite isoler l'influence des couches de nitrures sur l'état de surface de l'InP(100). Il est apparu qu'à cette température les cristallites d'indium subissaient une transformation 3D-2D et recouvraient ainsi la surface de l'échantillon.

Enfin à plus haute température, c'est à dire aux températures que nous avons appliquées pour le recuit des couches nitrurées, le substrat se détériore : il y a un enrichissement de la surface en indium par départ préférentiel du phosphore.

## **Références :**

- [1.] G. Beuchet, M. Bonnet, P. Thebault, J.P. Duchemin  
*J. Cryst. Gr.* 57 (1982) 379
- [2.] Luc Bideux  
*Thèse de docteur d'université. Université Blaise Pascal, Clermont-Fd II, N° d'ordre : 609 (1994)*
- [3.] B. Gruzza, B. Achard, C. Pariset  
*Surf. Sci.* 162 (1985) 202.
- [4.] C. Jardin, D. Robert, B. Achard, B. Gruzza, C. Pariset  
*Surf. Interface. Anal.* 10 (1987) 301.
- [5.] <http://ulisse.elettra.trieste.it/elements/WebElements.html>
- [6.] Wei-Hsiu Hung, Jyh-Tsung Hsieh, Huey-Liang Hwang, Hsin-Yen Hwang, Che-Chen Chang  
*Surf. Sci.* 418 (1998) 46-54.
- [7.] B. Gruzza  
*Thèse de docteur es sciences physiques. Université Blaise Pascal, Clermont-Fd II, N° d'ordre : 389 (1987)*
- [8.] V. Chab, L. Pekarek, I. Ulrych, J. Suchy, K.C. Prince, M. Peloi, M. Evans, C. Comicioli, M. Zacchigna, C. Crotti  
*Surf. Sci.* 377-379 (1997) 261-265
- [9.] C. Ottaviani, M. Capozzi, C. Quaresima, M. Matteucci, C. Crotti, P. Perfetti, C. Astaldi, M. Zacchigna, C. Comicioli, M. Evans, K.C. Prince  
*J. Of Electron Spectroscopy and related phenomena* 76 (1995) 139-144
- [10.] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.F. Sobol, K.D. Bomben  
*Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Edité par J. Chastain. Perkin-Elmer Corporation (1992)*
- [11.] E. Dudzik, C. Muller, I.T. McGovern, D.R. Lloyd, A. Patchett, D.R.T. Zahn, T. Johal, R. McGrath

*Surf. Sci.* 344 (1995) 1-10

[12.] Y. Ould-Metidji

*Thèse de docteur d'université. Université Blaise Pascal, Clermont-Fd II, N° d'ordre : 1382 (2002)*

[13.] Y. Chao, K. Svensson, D. Radosavkié, V. R. Dhanak, M.R.C. Hunt, L. Siller

*Physical Review B* 66, 075323 (2002)

[14.] P. Soukiassian, P.S. Mangat, Y. Huttel, Z. Hurych, B. Gruzza, A. Porte

*J. Vac. Sci. Technol. B* 11(4) 1603-1608 (1993)

[15.] C.J. Vesely, D.L. Kingston

*Phys. Rev. B, vol. 8, issue 6, 2685-2687(1973)*

## Chapitre 4 :

---

Etude de la nitruration des substrats  
d'InP(100) dans le temps et selon l'angle  
d'incidence du flux d'azote

---

## **Introduction**

Le processus de nitruration des substrats InP(100) que nous employons est basé sur la présence de cristallites d'indium métallique créés lors du nettoyage de la surface par bombardement ionique. Après la création des cristallites d'indium –première étape du processus de nitruration-, la surface du substrat est soumise à un flux d'azote actif (N, N<sup>+</sup>, N<sup>2+</sup>) produit par une source à décharge (Glow Discharge Cell, GDS). La pression d'azote dans l'enceinte est de 10<sup>-1</sup> Pa. Le courant échantillon est mesuré pendant les expériences pour s'assurer de la stabilité du plasma dans la GDS. Ce courant est de l'ordre de 0,6 μA.cm<sup>-2</sup>. Cette valeur indique une présence importante d'espèces ionisées N<sup>+</sup> et N<sup>2+</sup> dans le flux d'azote. Pendant l'exposition au flux d'azote, le substrat d'InP(100) est maintenu à la température de 250°C. La température permet d'activer les espèces neutres et ioniques en surface, favorisant ainsi la nitruration. Cette température a été choisie d'après des travaux antérieurs réalisés sur la nitruration de substrats d'InP(100) par Y Ould-Metidji André [1]. L'effet de la température sur la nitruration avait été examiné. Il ressortait que dans une gamme de températures comprises entre 200 et 270°C, la totalité des cristallites d'indium était consommée par la nitruration et un minimum de liaisons P-N était observé.

Nous avons étudié l'influence du temps d'exposition au flux d'azote sur la nitruration ainsi que celle de l'angle d'incidence du flux par rapport à la surface de l'échantillon, à l'aide des spectroscopies Auger et XPS.

## **I Suivi dans le temps de la nitruration des substrats InP(100) :**

L'évolution des éléments indium, phosphore et azote durant la nitruration a été étudiée in-situ :

- Par spectroscopie d'électrons Auger dans le bâti ultra-vide équipé d'un analyseur RFA (l'énergie primaire des électrons étant égale à 2200 eV et les spectres étant enregistrés en mode direct).
- Par spectroscopie XPS dans le bâti équipé de l'analyseur hémisphérique (HSA). Les niveaux de cœur  $In_{4d}$ ,  $P_{2p}$  ont été analysés avec la raie  $Mg_{K\alpha}$ .

### **I.1 Les transitions $In_{MNN}$ et $N_{KLL}$ :**

La figure 1 présente les transitions de l'indium et de l'azote avant et après la nitruration du substrat.

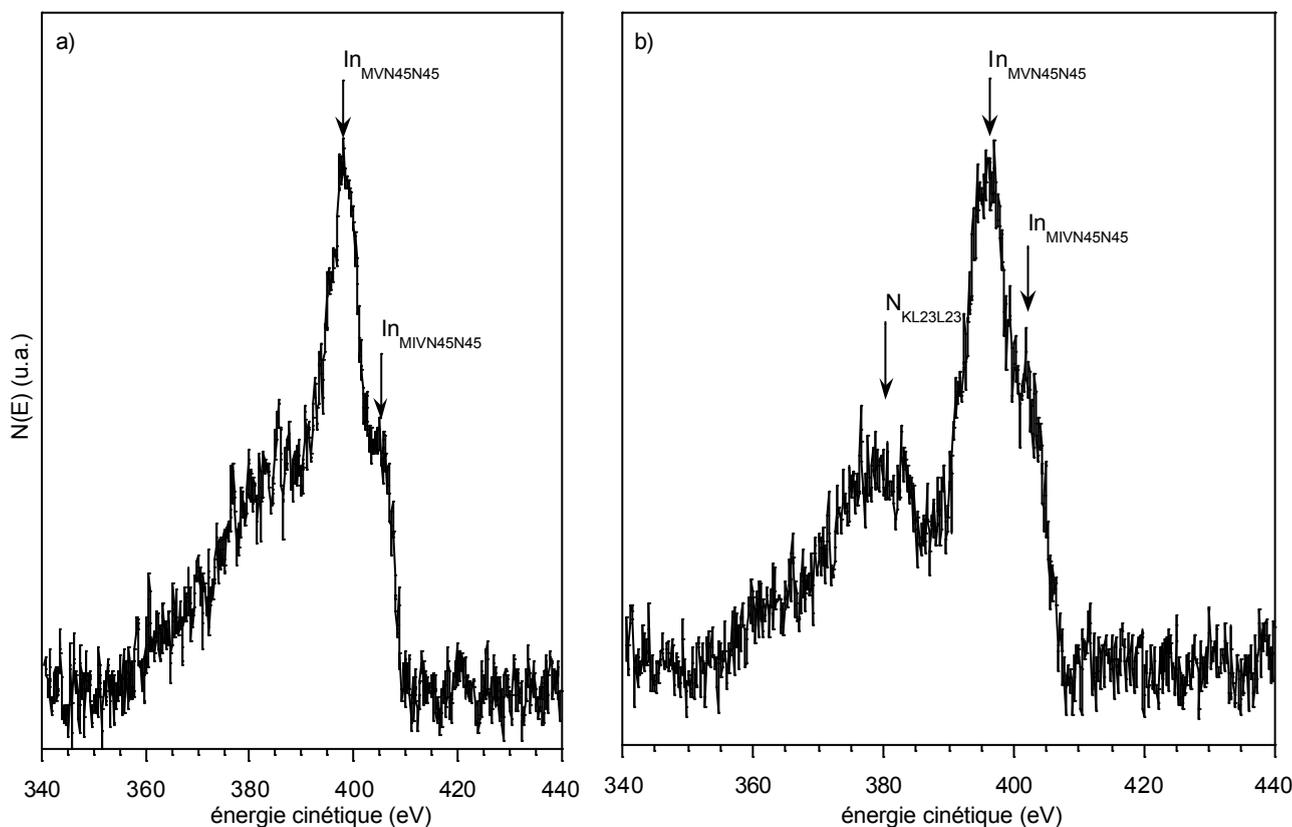


Fig. 1 : transition Auger de l'indium et de l'azote avant (a) et après (b) nitruration.

La transition  $N_{KL_{23}L_{23}}$  apparaît après la nitruration, confirmant ainsi la présence d'azote à la surface de l'échantillon. Il est difficile d'exploiter ces transitions de l'azote et de l'indium : leur signaux sont assez faibles comparés au bruit de fond, et elles sont proches en énergie compte tenu de la résolution en énergie du RFA.

Cependant il est possible d'observer pour la transition Auger  $In_{M_V N_{45} N_{45}}$  un décalage en énergie vers les énergies cinétiques plus faibles (cf. fig. 2).

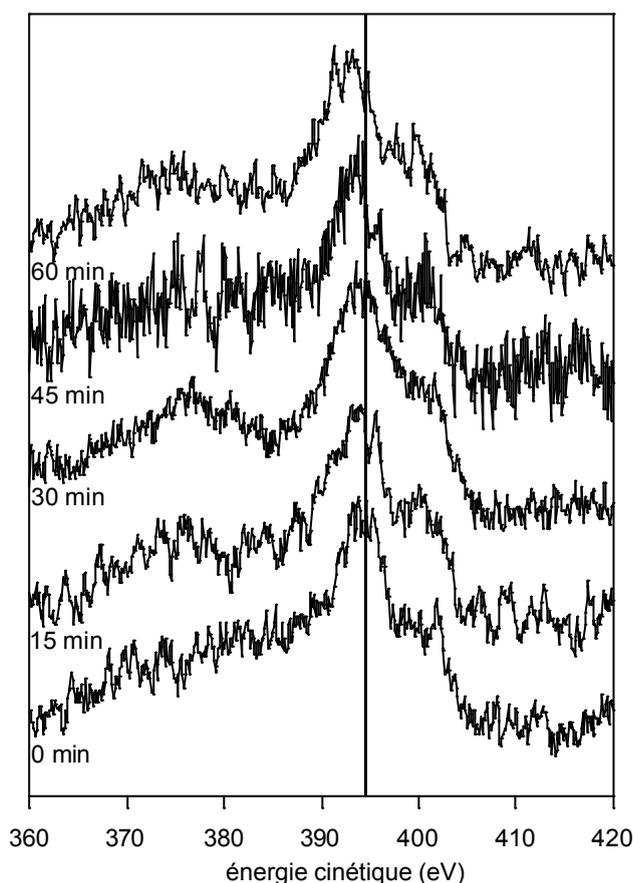


Fig. 2 : décalage en énergie de la transition Auger  $In_{M_V N_{45} N_{45}}$  en fonction du temps de nitruration

Ce décalage en énergie de la transition Auger  $In_{M_V N_{45} N_{45}}$  peut être expliqué par la différence d'électronégativité entre les espèces présentes autour des atomes d'indium. Ce décalage a également été observé lors de la nitruration du GaAs par Aksenov et al. [2].

En effet, la transition  $In_{M_V N_{45} N_{45}}$  concerne plutôt des niveaux de valence de l'atome d'indium, c'est-à-dire des niveaux qui vont être affectés par l'environnement chimique de l'atome. Lors de la nitruration, des atomes d'azote vont se lier avec les atomes d'indium provenant des cristallites d'indium métallique. Un nouvel environnement chimique apparaît donc pour les atomes d'indium. Or l'atome d'azote est plus électronégatif que l'atome de phosphore : sur l'échelle de Pauling, l'électronégativité de l'azote est de 3,04, celle du phosphore de 2,19. Les

niveaux électroniques de l'indium vont être plus « modifiés » par l'azote que par le phosphore (cf. fig. 3).

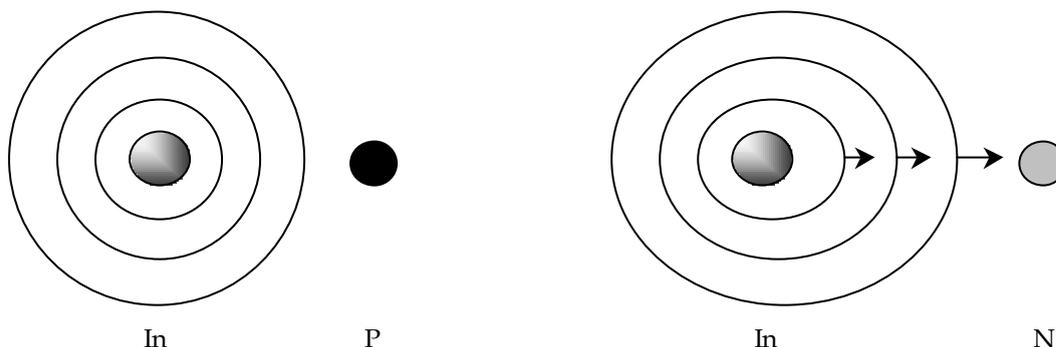


Fig. 3 : effet de la différence d'électronégativité entre le phosphore et l'azote sur l'atome d'indium

L'énergie cinétique d'un électron Auger MNN est approchée par la formule suivante :

$$E_C = E_M(Z) - E_N(Z) - E_N(Z + 1) \quad (4.1)$$

On va supposer que  $E_M$  (M est le niveau énergétique le plus profond donc le moins affecté par un changement dans l'environnement chimique) reste constante lors de l'échange phosphore/azote et que  $E_N(Z) \sim E_N(Z + 1)$ . Donc  $E_C = E_M - 2 E_N$ .

On a  $E_N^{\text{In-N}} > E_N^{\text{In-P}}$  puisque l'électronégativité de l'azote est plus grande que celle du phosphore. D'où :

$$\left. \begin{array}{l} E_C^{\text{In-P}} = E_M - 2 E_N^{\text{In-P}} \\ E_C^{\text{In-N}} = E_M - 2 E_N^{\text{In-N}} \end{array} \right\} E_C^{\text{In-P}} > E_C^{\text{In-N}} \quad (4.2)$$

Ce qui traduit un décalage du pic Auger vers les plus basses énergies cinétiques.

## I.2 Les transitions $P_{LMM}$ :

Nous nous sommes intéressés au pic Auger du phosphore situé vers 115 eV. L'avantage du pic Auger du phosphore est qu'il se situe à une relative faible énergie cinétique (vers 115 eV) domaine d'énergie où le RFA possède une meilleure sensibilité (la transmission de l'appareil est la plus grande) et une meilleure résolution. Ce pic Auger comprend trois groupes A, B, C de transitions explicitées dans le tableau 1. Le pic Auger du phosphore va pouvoir être décomposé en une somme de trois gaussiennes relatives à ces trois groupes de transitions. Ces transitions qui font intervenir le niveau de valence L sont sensibles à l'environnement chimique.

	transitions	Energie cinétique (eV)
C	L <sub>III</sub> M <sub>I</sub> M <sub>I</sub>	103
	L <sub>II</sub> M <sub>I</sub> M <sub>I</sub>	104
B	L <sub>III</sub> M <sub>I</sub> M <sub>23</sub>	110
	L <sub>II</sub> M <sub>I</sub> M <sub>23</sub>	111
A	L <sub>III</sub> M <sub>23</sub> M <sub>23</sub>	117
	L <sub>II</sub> M <sub>23</sub> M <sub>23</sub>	118

tab. 1 : récapitulatif des transitions Auger du pic de phosphore [3]

Elles vont être associées aux liaisons que forme le phosphore avec les espèces chimiques qui l'entourent. La figure 4 présente le pic Auger du phosphore après le bombardement ionique. Les transitions vont donc être liées aux liaisons P-In.

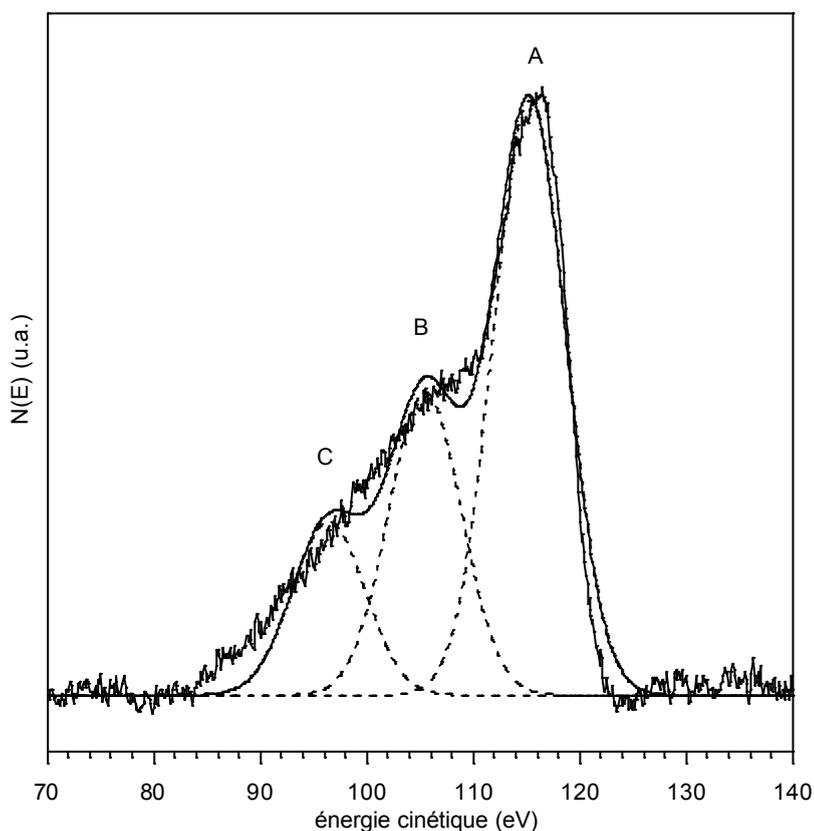


Fig. 4 : pic Auger du phosphore en mode direct après nettoyage ionique, décomposé en une somme de trois gaussiennes

Le tableau 2 donne une comparaison entre les paramètres expérimentaux des gaussiennes et les paramètres théoriques des transitions A, B, C. La largeur à mi-hauteur des gaussiennes est de l'ordre de 8 eV.

Groupe de transitions	Ecart en énergie (eV) (groupe C pris comme référence)	Amplitude des signaux (groupe C pris comme référence)
A	expérience	-19
	théorie	-14
B	expérience	-10
	théorie	-7
C	expérience	0
	théorie	0

tab. 2 : comparaison des valeurs expérimentales et théoriques des trois groupes de transitions intervenant dans le pic Auger du Phosphore [3].

Lors du processus de nitruration, on observe une forte évolution de la forme du pic Auger du phosphore. Le pic n'est plus décomposable en une somme de trois gaussiennes mais en deux séries de trois gaussiennes. Ceci traduit l'apparition d'un nouveau type de liaisons : les liaisons P-N. La nouvelle série de gaussiennes est décalée d'environ 8 eV vers les plus basses énergies cinétiques, ce qui est cohérent avec le raisonnement basé sur l'électronégativité exposé ci-dessus dans la mesure où l'atome d'azote est plus électronégatif que l'atome d'indium. Les paramètres utilisés pour ces nouvelles gaussiennes sont les mêmes que ceux déterminés pour le pic de phosphore du substrat nettoyé ioniquement.

La figure 5 retrace l'évolution du pic Auger du phosphore durant la nitruration. On peut observer que les contributions des gaussiennes liées aux liaisons P-N augmentent jusqu'à 40 minutes de nitruration puis rediminuent ensuite. De façon à suivre le processus de nitruration, nous avons défini le ratio  $R_{N/In(Auger)}$  qui renseigne sur la proportion de liaisons P-N formées par rapport aux liaisons P-In :

$$R_{N/In(Auger)} = \frac{\sum \text{surface des gaussiennes P-N}}{\sum \text{surface des gaussiennes P-In}} \quad (4.3)$$

Les variations de  $R_{N/In(Auger)}$  sont transcrites sur la figure 6. On note que le maximum de liaison P-N est formé pour 40 minutes de nitruration et que si l'on poursuit l'exposition au flux d'azote, la quantité de liaison P-N décroît.

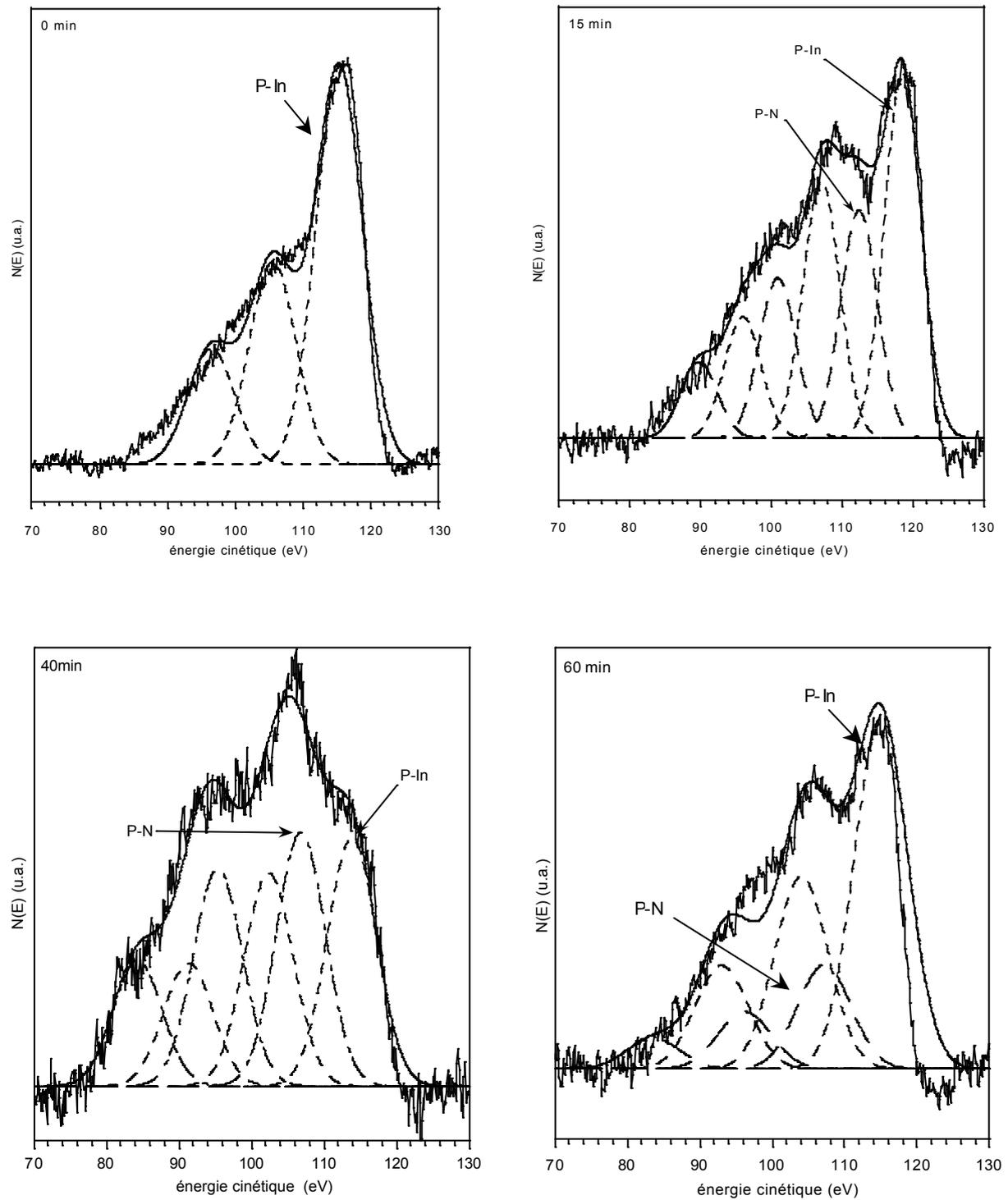


Fig. 5 : évolution du pic Auger du phosphore durant le processus de nitruration.

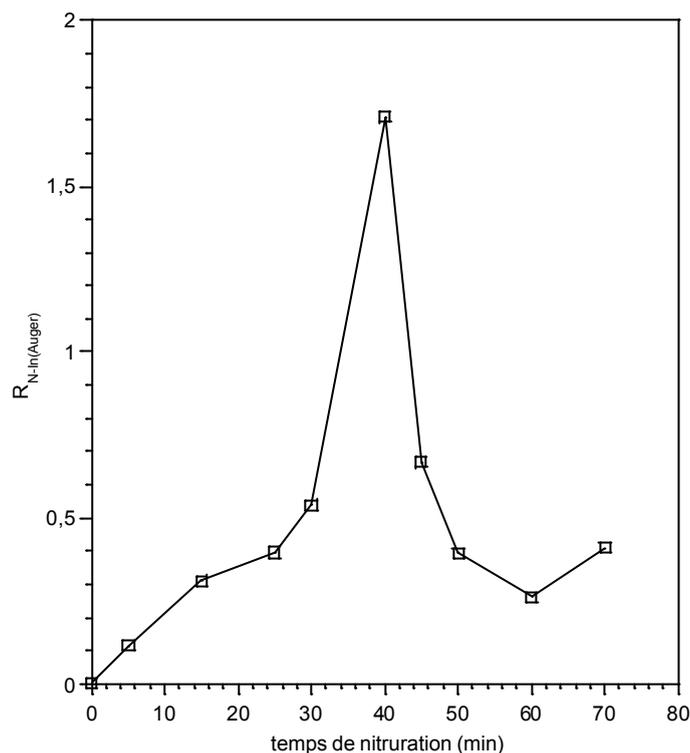


Fig. 6 : variation du rapport  $R_{N/In(Auger)}$  en fonction du temps de nitruration (flux d'azote normal par rapport à la surface de l'échantillon)

### **I.3 Suivi par spectroscopie des photoélectrons X :**

Nous avons analysé des échantillons nitrurés avec la GDS dans le bâti n°1 avec la source X installée dans le bâti n°2.

#### ***I.3.a Evolution des niveaux de cœur $P_{2p}$ et $In_{4d}$ :***

L'analyse du cœur  $P_{2p}$  montre clairement l'apparition d'une nouvelle contribution lors de la nitruration des substrats d'InP(100). Elle est située à environ 4 eV vers les plus hautes énergies de liaisons par rapport aux liaisons P-In (cf. fig. 7). Cette contribution a été également observée par Losurdo et al. [4] ainsi que Suzuki et al. [5].

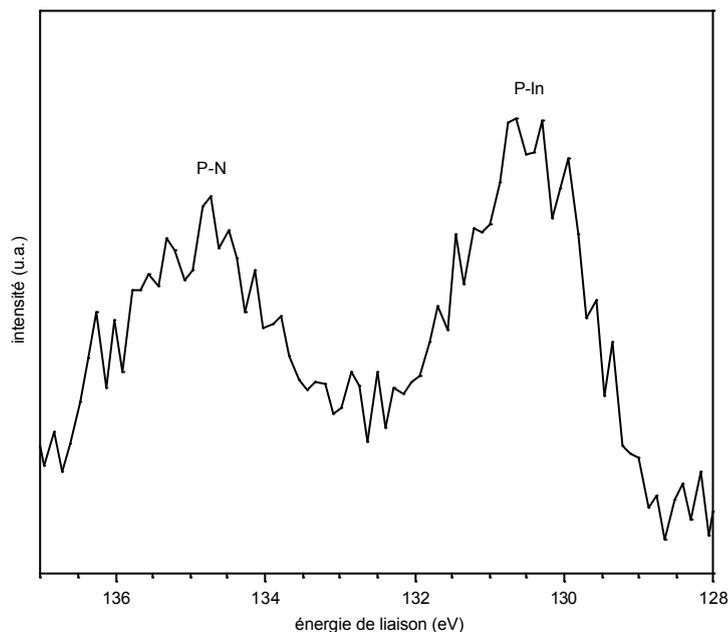


Fig. 7 : niveau de cœur  $P_{2p}$  après nitruration

Ces deux auteurs attribuent cette contribution à des liaisons P-N. Ceci confirme les observations faites en spectroscopie Auger sur les transitions du phosphore  $P_{LMM}$ , et valide la décomposition du Pic Auger en signaux correspondants à des liaisons P-In et P-N.

L'évolution du niveau de cœur  $In_{4d}$  au cours de la nitruration présente un décalage en énergie de la position du maximum du pic des photoélectrons (cf. fig. 8).

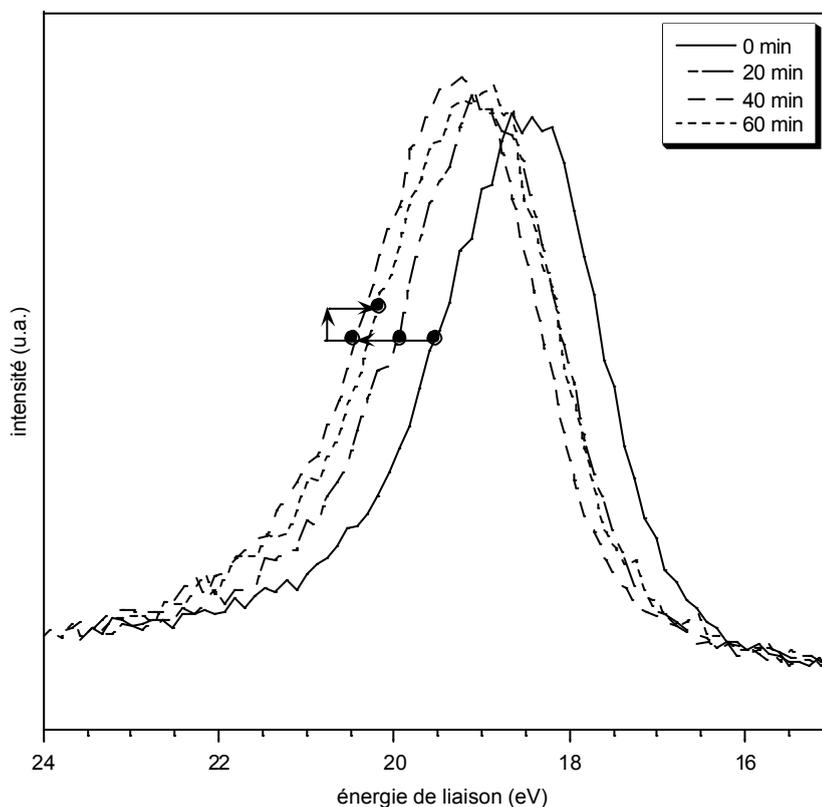


Fig. 8 : évolution du niveau de cœur  $In_{4d}$  en fonction du temps de nitruration

Ce décalage peut être le résultat de deux phénomènes : d'une part l'apparition puis l'augmentation d'une contribution située vers les plus hautes énergies de liaison que l'on peut attribuer aux liaisons In-N. Ce type de liaison In-N a été déjà signalé dans la littérature [4,5]. On remarque que le décalage est le plus important vers 40 minutes de nitruration. D'autre part, il peut y avoir un phénomène de charge de l'échantillon dû à la création du film nitruré -isolant- à la surface. Le décalage est le plus important à 40 minutes de nitruration. Ce résultat est à rapprocher de l'évolution du ratio  $R_{N/In}$  qui présente un maximum également aux environs de 40 minutes d'exposition à l'azote.

### ***1.3.b Décomposition des niveaux de cœur $In_{4d}$ et $P_{2p}$ :***

Pour décomposer les niveaux de cœur  $In_{4d}$  et  $P_{2p}$  après la nitruration, on cherche, comme au chapitre 3 I.2.c.i, à déterminer quels sont les différents nouveaux environnements chimiques des atomes d'indium lorsque sont présentes des couches de nitrure d'indium à la surface. Le schéma suivant permet de les visualiser. On suppose ici que les couches de nitrure d'indium formées sont stœchiométriques.

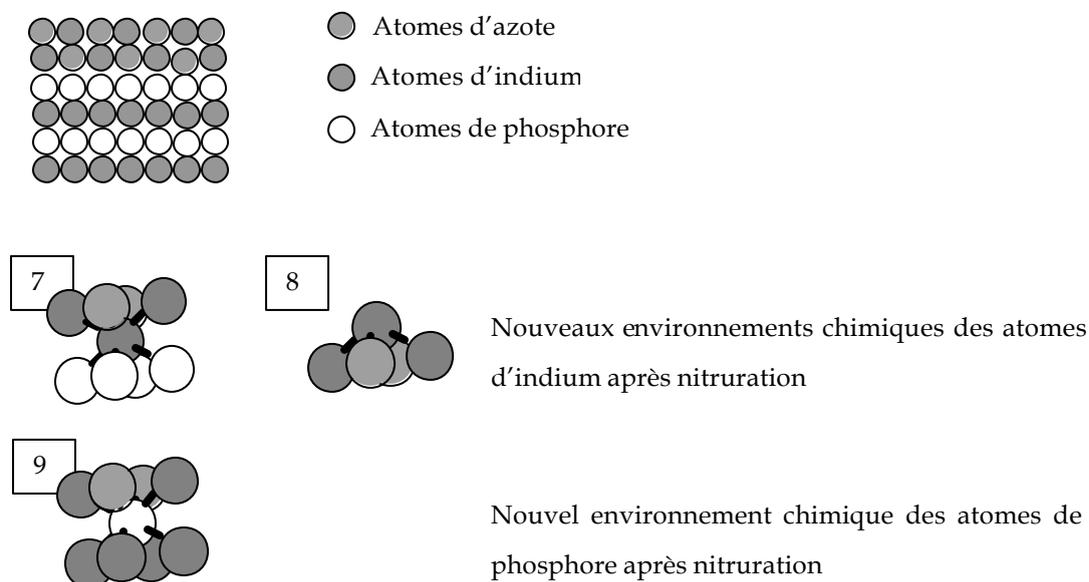
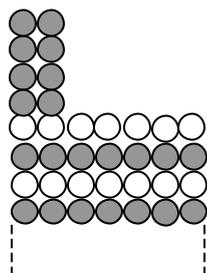


Fig. 9 : schéma des différents environnements chimiques des atomes d'indium et phosphore après nitruration

Rappelons brièvement les environnements que nous avons déterminés au chap. 3.I.2.c.i pour un substrat d'InP(100) bombardés ioniquement :



- ❑ environnement 1 : atomes d'indium présents dans le volume du substrat (In-P<sub>(volume)</sub>).
- ❑ environnement 2 : atomes d'indium situés à la base des cristallites.
- ❑ environnement 3 : atomes d'indium présents dans les cristallites d'indium (In-In<sub>(volume)</sub>).
- ❑ environnement 4 : atomes d'indium à la surface des cristallites (In-In<sub>(surface)</sub>).
- ❑ environnement 5 : atomes de phosphore dans le volume du substrat (P-In<sub>(volume)</sub>).
- ❑ environnement 6 : atomes de phosphore à la surface de l'échantillon (P-In<sub>(surface)</sub>).

Dans le cas du substrat d'InP(100) nitruré, nous avons donc apparition de trois nouveaux environnements chimiques, décrit comme suit :

- ❑ environnement 7 : atomes d'indium situés dans les couches de nitrure (In-N<sub>(volume)</sub>).
- ❑ environnement 8 : atomes d'indium situés à la surface des couches de nitrures (In-N<sub>(surface)</sub>).
- ❑ environnement 9 : atomes de phosphore présents à l'interface entre le substrat d'InP(100) et les couches de nitrure (P-N).

Ainsi les environnements susceptibles d'être observés sur un substrat nitruré sont les environnements 1, 3, 4 (si le processus de nitruration n'a pas « consommé » tous les cristallites d'indium métallique), 7 et 8 pour les atomes d'indium, 5 et 9 pour les atomes de phosphore.

Cependant les résultats présentés ici ont été obtenus avec l'analyseur hémisphérique du laboratoire : la résolution ne nous permet pas de discerner les environnements 2, 4, 6 et 8.

Le tableau suivant récapitule les paramètres des doublets utilisés pour la décomposition des niveaux de cœur In<sub>4d</sub> enregistrés avec l'analyseur hémisphérique du laboratoire.

Paramètres	valeurs
In <sub>4d</sub>	
Largeur à mi-hauteur (FWHM) (eV)	1,4±0,2
Forme du pic	50% gaussien, 50% lorentzien
Ecart du doublet (eV)	0,9
P <sub>2p</sub>	
Largeur à mi-hauteur (FWHM) (eV)	1,4±0,2
Forme du pic	100% gaussien, 0% lorentzien
Ecart du doublet (eV)	1,2

tab. 3 : tableau récapitulatif des paramètres de décomposition du niveau de cœur In<sub>4d</sub> et P<sub>2p</sub>

### I.3.c Niveaux de cœur $P_{2p}$ :

La figure 10 montre la décomposition d'un niveau de cœur  $P_{2p}$  d'un substrat ayant été nitruré 20 minutes. De la même manière qu'avec les transition Auger  $P_{LMM}$ , nous avons défini l'équivalent du ratio  $R_{N/In(Auger)}$  pour l'XPS :

$$R_{N/In(xps)} = \frac{\sum \text{surface des contributions P-N}}{\sum \text{surface des contributions P-In}}$$

figure 11.

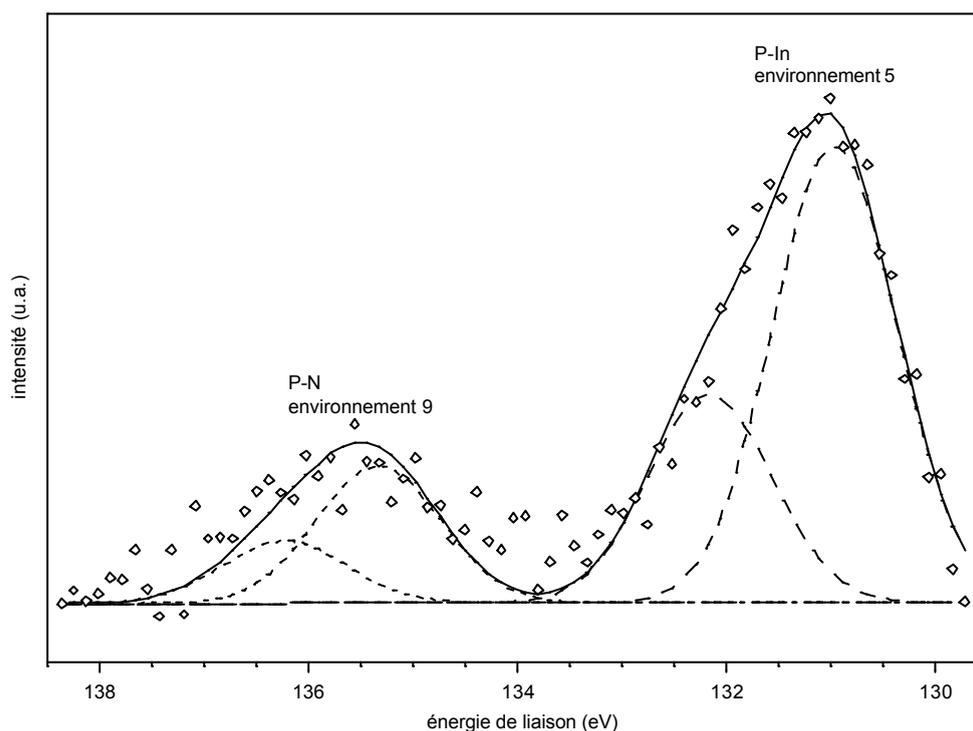


Fig. 10 : décomposition du niveau de cœur  $P_{2p}$  après 20 min de nitruration

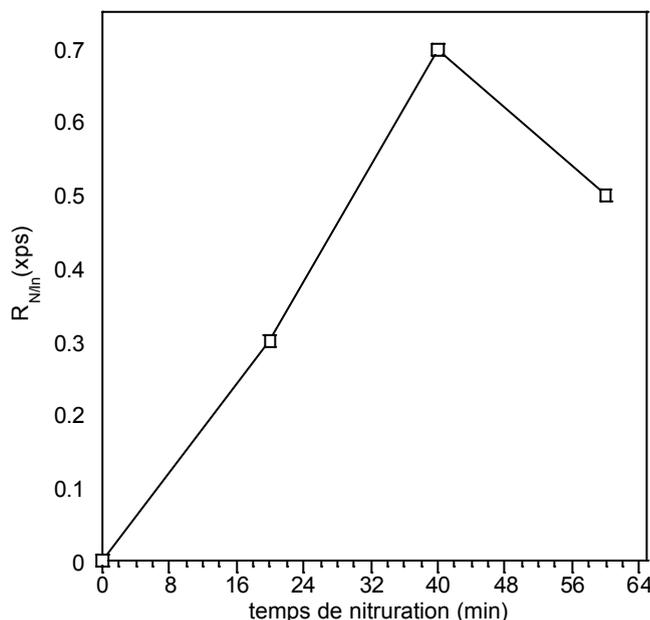


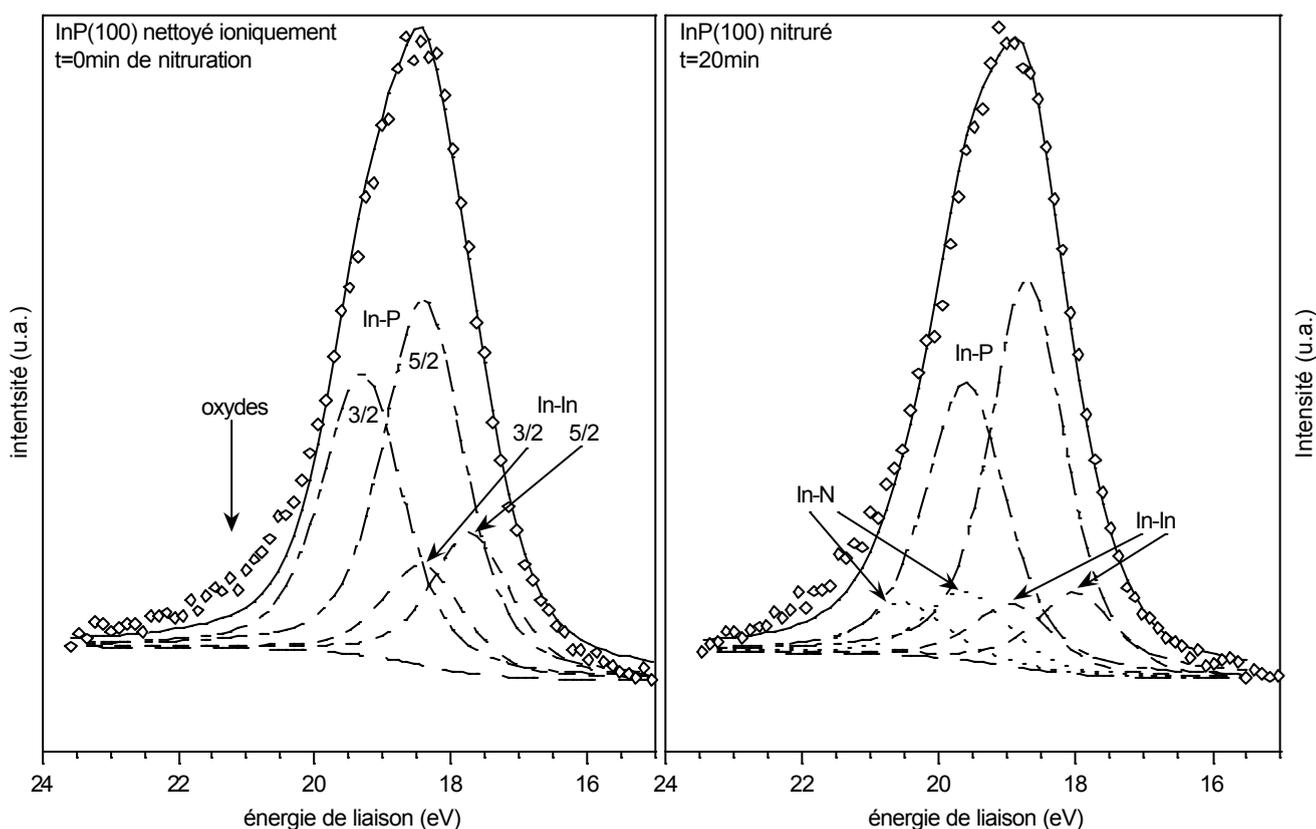
Fig. 11 : évolution du rapport  $R_{N/In(xps)}$  en fonction du temps de nitruration (flux d'azote rasant par rapport à la surface de l'échantillon)

On observe la même évolution entre les deux rapports  $R_{N/In(Auger)}$  et  $R_{N/In}(xps)$  : la quantité de liaison P-N formée est maximale à 40 minutes de nitruration. Au-delà, la quantité de liaisons décroît.

### 1.3.d Niveaux de cœur $In_{4d}$ :

Les graphes de la figure 12 présentent les décompositions des niveaux de cœur  $In_{4d}$  de la figure 8. Sur ces spectres, on remarque une contribution située aux plus hautes énergies de liaison (vers 22 eV). Elle peut être attribuée aux oxydes présents à la surface de l'échantillon suite au transfert entre les deux enceintes ultra-vide. Pour ne pas surcharger les graphiques, les gaussiennes-lorentziennes relatives à cette contribution n'ont pas été placées.

On note une augmentation des contributions relatives à l'In-N (environnement 7) jusqu'à 40 minutes de nitruration. A cet instant, il n'y a plus de contributions relatives à l'indium métallique (ces résultats ont été obtenus sur des échantillons nitrurés avec un flux d'azote ayant un angle rasant par rapport à la surface de l'échantillon). Il semble que tous les cristallites d'indium créés par le bombardement ionique aient été consommés pour former des couches nitrurées. Passé 40 minutes, les contributions dues à l'In-N rediminuent et les contributions relatives à l'indium métallique réapparaissent.



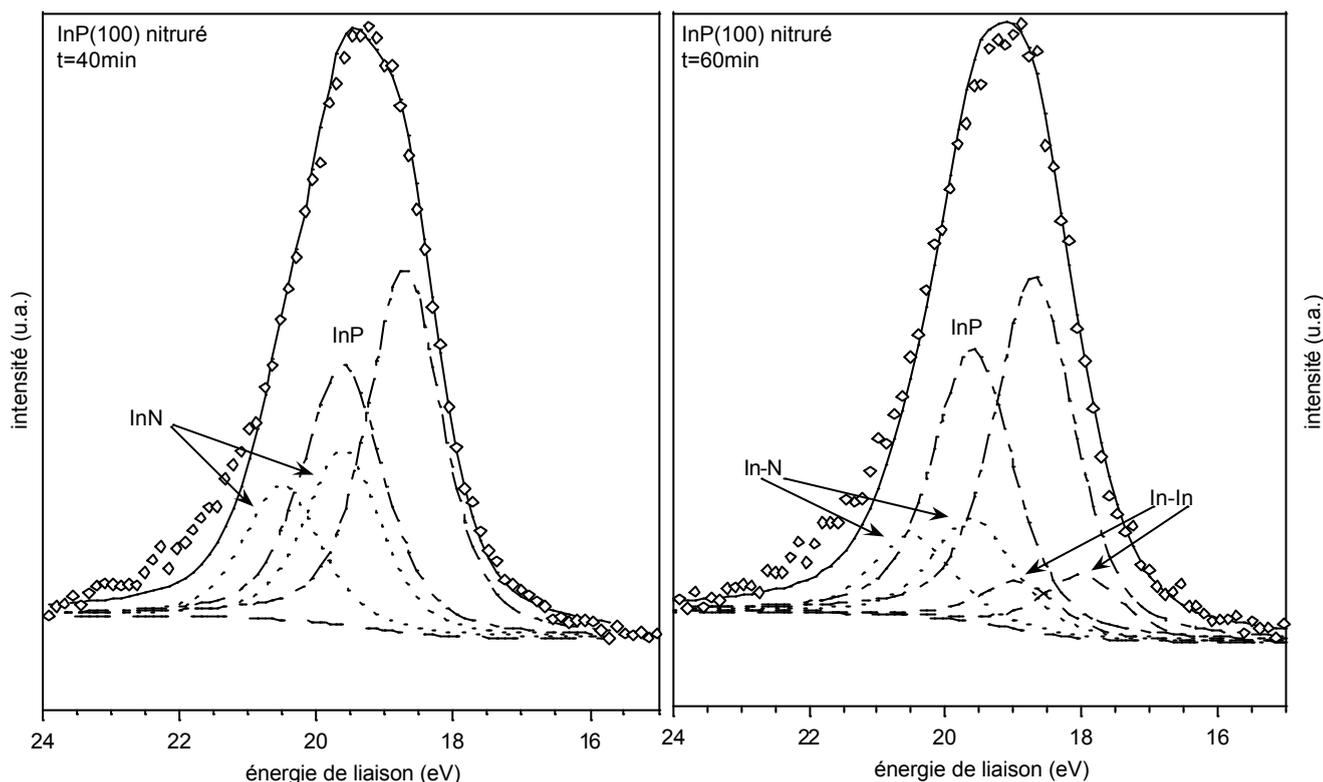


Fig. 12 : décomposition des niveaux de cœur  $In_{4d}$  en fonction du temps de nitruration (orientation du flux : rasant). InP = environnement 1, In-In = environnement 3, In-N = environnement 7.

L'évolution de la quantité des liaisons In-N suit la même évolution que celle des liaisons P-N traduite par le rapport  $R_{N/In}$  : une augmentation jusqu'à 40 minutes suivie d'une diminution.

De façon à connaître le nombre de monocouches nitrure formées, nous allons écrire l'intensité théorique des signaux de photoélectrons provenant des différentes contributions. Remarquons que si tous les cristallites ont été consommés, il y a au maximum deux monocouches de nitrure d'indium stœchiométrique à la surface puisque nous avons précédemment montré que les cristallites recouvraient 25% de la surface sur une hauteur de 4 monocouches atomiques.

- L'intensité théorique provenant des atomes d'indium de l'environnement 1 s'écrit (en posant  $h$  nombre de monocouches d'InN formées en supposant que ces couches recouvrent toute la surface et qu'elles soient stœchiométriques) :

$$I_1' = \frac{\alpha^{h+1}}{1 - \alpha^2} i_{In} \quad (4.4)$$

Les spectres expérimentaux ont été obtenus avec la raie  $Mg_{K\alpha}$  ( $h\nu = 1253,6$  eV). A cette énergie, le libre parcours moyen des photoélectrons  $\lambda_i$  provenant de l'indium vaut 1,4 nm [1]. Le coefficient d'atténuation  $\alpha$  du signal d'indium à travers une couche d'indium

défini par  $\alpha = \exp\left(-\frac{d}{0,96 \lambda_i}\right)$  vaut alors 0,8.  $d$  est l'épaisseur d'une monocouche traversée par le signal, 0,96 est une constante spécifique de l'analyseur.

- L'intensité théorique provenant des atomes d'indium des couches de nitrure (environnement 7) s'écrit :

$$I_7 = 0,5(1 + 0,8^{h-1})i_{In} \quad (4.5)$$

Le graphe 13 représente l'évolution du rapport  $\frac{I_7}{I_1}$  en fonction du nombre de monocouches de nitrure d'indium. Les points expérimentaux correspondant aux trois temps de nitruration des spectres de la figure 12 sont placés sur le graphe. A 40 minutes, la **valeur expérimentale** du rapport  $\frac{I_7}{I_1}$  est de **0,59**, proche de la **valeur théorique** pour deux monocouches : **0,63**. A ce temps d'exposition au flux d'azote, le processus de nitruration atteint son maximum avec la quasi totale consommation des cristallites d'indium pour former deux couches de nitrure d'indium.

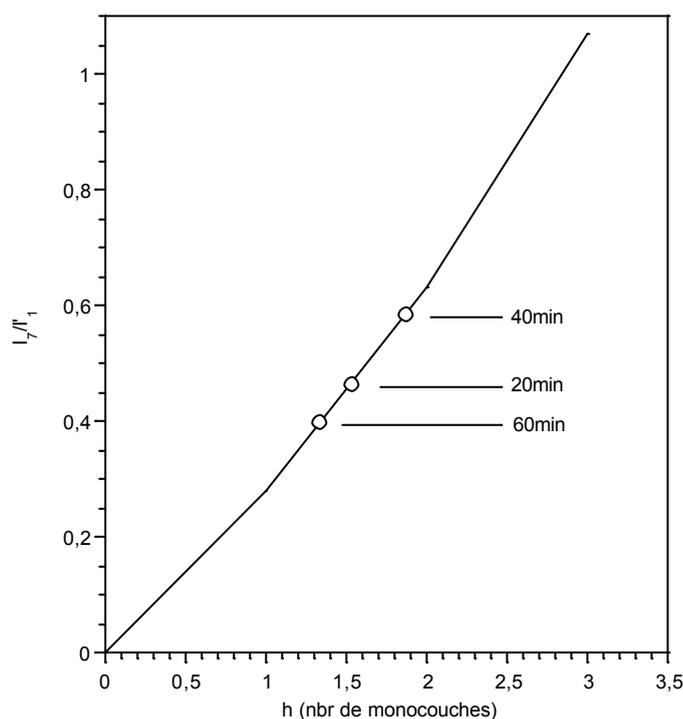


Fig. 13 : évolution du rapport théorique  $\frac{I_7}{I_1}$  et points expérimentaux (O )

## **I.4 Analyse par photoluminescence :**

L'un des intérêts de la nitruration des semi-conducteurs III-V réside dans l'effet passivant que peut avoir un tel traitement de surface. L'un des moyens de contrôler la qualité de la passivation est l'utilisation de la photoluminescence dont nous avons décrit le mécanisme au chapitre 2-I.6. Le but de ces mesures de photoluminescence est de vérifier si l'effet passivant est le plus important dans les conditions expérimentales où, d'après les résultats provenant des spectroscopies électroniques, le processus de nitruration est le plus efficace.

Trois échantillons nitrurés à 30, 40 et 50 minutes de nitruration ont été analysés ex-situ par photoluminescence. Les analyses ont été effectuées à l'Institut des Technologies Electroniques de Varsovie (Pologne) par S. Arabasz du Département de Microélectroniques de l'Institut de Physique de l'Université de Technologie de Gliwice (Pologne). Le montage expérimental employé est décrit par le schéma suivant.

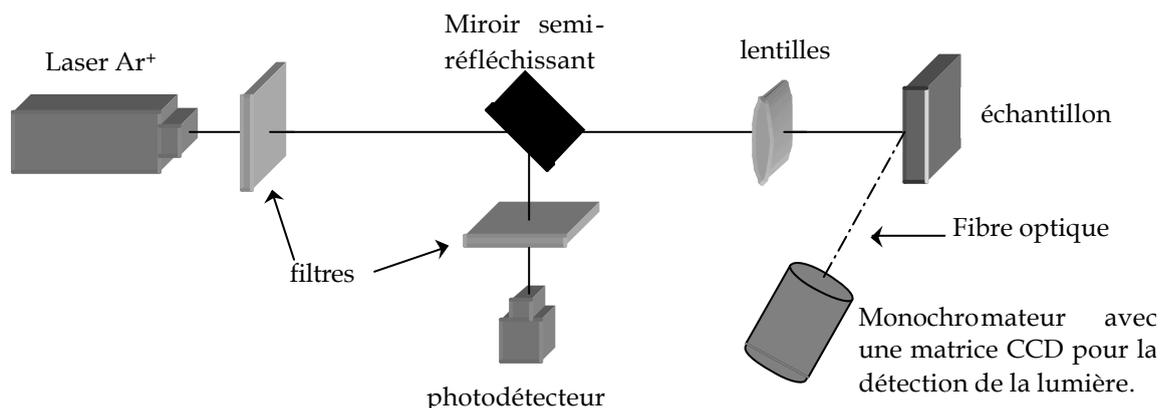


Fig. 14 : montage expérimental pour la mesure de la photoluminescence [6]

La raie verte ( $\lambda=514,5$  nm) d'un laser à argon a été utilisé comme source lumineuse d'excitation. Le diamètre de la tache du laser sur la surface de l'échantillon est de 0,35 mm. Les expériences se font à température ambiante. La lumière émise par l'échantillon est collectée par une fibre optique et est transmise à un monochromateur équipé d'une caméra CDD [6].

Des mesures préliminaires du coefficient de réflexion des échantillons ont été conduites sur deux types d'échantillons : des substrats d'InP(100) nettoyés chimiquement et des substrats d'InP(100) nitrurés. Ces mesures n'ont pas indiqué de variations du coefficient de réflexion selon les échantillons. Ceci signifie que les couches nitrurées sont quasiment transparentes pour le faisceau laser : celui-ci va donc bien sonder l'interface InP/couches nitrurées et non pas l'interface couches nitrurées/atmosphère.

La figure 15 présente l'évolution du rendement de photoluminescence  $Y_{PL}$  en fonction du flux de photons  $\phi$  pour les trois échantillons.

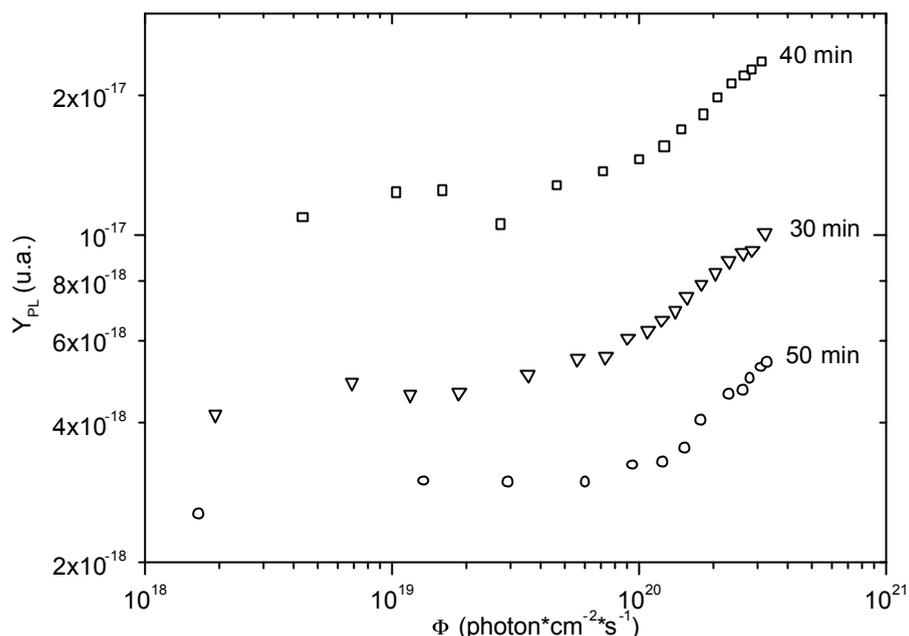


Fig. 15 : rendement de photoluminescence en fonction de l'intensité d'excitation pour les trois échantillons nitrurés 30, 40 et 50 minutes

On observe une augmentation significative de l'ordre d'une demi magnitude du rendement pour l'échantillon nitruré 40 minutes, en comparaison des deux autres nitrurés 30 et 50 minutes. D'après B.Adamowicz et al. cette augmentation du rendement  $Y_{PL}$  est due à la diminution du taux de recombinaison par les états de surface (cf. chapt 2 I.6) donc à la diminution de la densité des états de surface [7]. Il semble donc que l'effet de passivation de la surface de l'InP(100) par les couches de nitrure soit le plus efficace à 40 minutes. Ce résultat est cohérent avec les observations obtenues avec les spectroscopies électroniques qui indiquent une efficacité maximale du processus de nitruration vers 40 minutes.

## **I.5 Résumé du processus de nitruration :**

L'évolution des rapports  $R_{N/In}$  et  $\frac{I_7}{I_1}$  peut être expliquée par la formation d'un film de nitrure d'indium comportant du phosphore jusqu'à 40 minutes d'exposition au flux d'azote. Le film de nitrure d'indium se forme par la « consommation » des cristallites d'indium par les espèces azotées produites par la GDS. A 40 minutes, la totalité des cristallites d'indium est

consommée. Il n'est alors plus possible de former du nitrure d'indium : le processus de nitruration s'arrête. Des phénomènes engendrant la destruction des couches nitrurées deviennent alors prépondérants comme l'endommagement du film sous un effet d'érosion du flux d'azote et sous l'effet de la température.

En effet, à la température de 250°C (température de nitruration), les vitesses d'évaporation de l'indium et du phosphore du substrat sont de l'ordre d'une monocouche à l'heure. Au-delà de 40 minutes, on se situe dans la gamme de temps où l'évaporation des espèces devient significative à l'échelle de la monocouche atomique. Le processus de nitruration étant arrêté (il n'y a plus de cristallites d'indium à consommer), les processus de destruction des couches nitrurées deviennent prépondérants. On peut résumer le processus par le schéma de la figure 16.

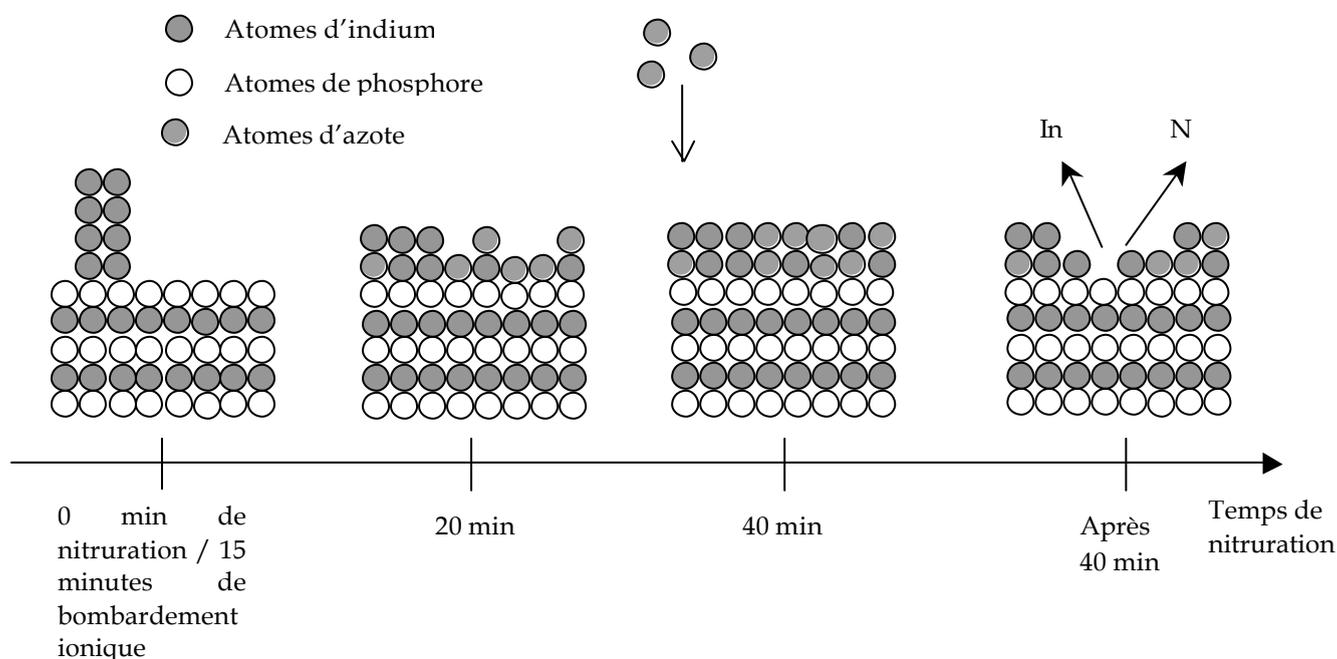


Fig. 16 : schéma du processus de nitruration dans le temps

## **II Influence de l'angle d'incidence du flux d'azote sur la nitruration :**

Nous avons étudié l'influence de l'angle d'incidence du flux d'azote sur la nitruration des substrats d'InP(100). Peu d'études ont porté sur ce paramètre expérimental. L'une des études sur l'angle d'incidence les plus complètes a été réalisée par J.S. Pan et al. [8] (cf. chapt I).

Nous avons choisi deux angles de nitruration en fonction des contraintes de positions de la cellule de production d'azote imposées par l'architecture du bâti n°1 : un angle de flux d'azote normal par rapport à la surface de l'échantillon et un angle d'incidence rasante (environ 80° par rapport à la normale à la surface du substrat). Un suivi dans le temps du processus de nitruration a été effectué pour ces deux angles.

### **II.1 Evolution des signaux des transitions Auger $N_{KLL}$ et $P_{LMM}$ :**

#### ***II.1.a Les signaux des transitions Auger $N_{KLL}$ et $P_{LMM}$ :***

Bien que la transition  $N_{KLL}$  soit difficile à exploiter du fait du faible signal par rapport au bruit de fond et de la proximité des transitions Auger de l'indium, nous avons tracé l'évolution dans le temps et pour les deux angles de nitruration, du signal de la transition  $N_{KLL}$ . Elle est reportée sur la figure 17 avec les variations de l'intensité du signal de la transition Auger du phosphore .

On note une augmentation du signal de l'azote avec simultanément une atténuation du signal du phosphore suggérant que la surface est recouverte petit à petit d'une couche de nitrure. L'augmentation de l'azote et l'atténuation du phosphore sont moins importantes dans le cas d'un flux normal mais un palier est rapidement atteint (dès la quinzième minute). Une telle saturation a été également reportée dans le cas de la nitruration de GaAs (001) [9]. La quantité d'azote présente et l'atténuation du phosphore dans le cas rasant sont pratiquement de l'ordre du double du cas normal. Remarquons que le maximum du signal d'azote est obtenu pour 40 minutes de nitruration dans le cas rasant.

La différence entre les deux angles de nitruration peut être expliquée par le fait que les atomes d'azote parcourent un trajet plus long au contact des couches d'indium dans le cas rasant. La probabilité qu'ils forment des liaisons avec l'indium est donc plus grande. Le résultat des deux processus peut être résumé par les schémas de la figure 18.

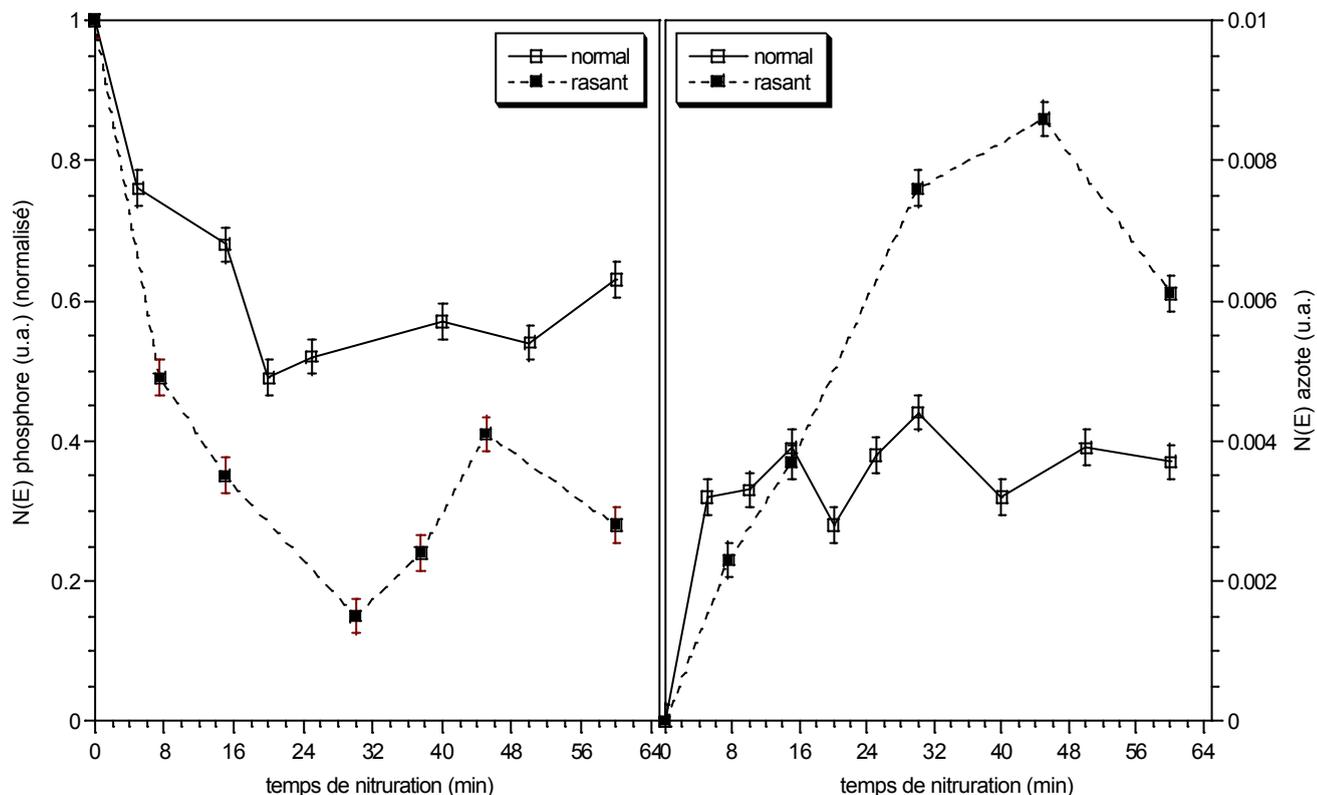


Fig. 17 : variation des signaux des transitions Auger  $PL_{MM}$  et  $N_{KLL}$  en fonction du temps de nitruration et de l'angle d'incidence du flux d'azote

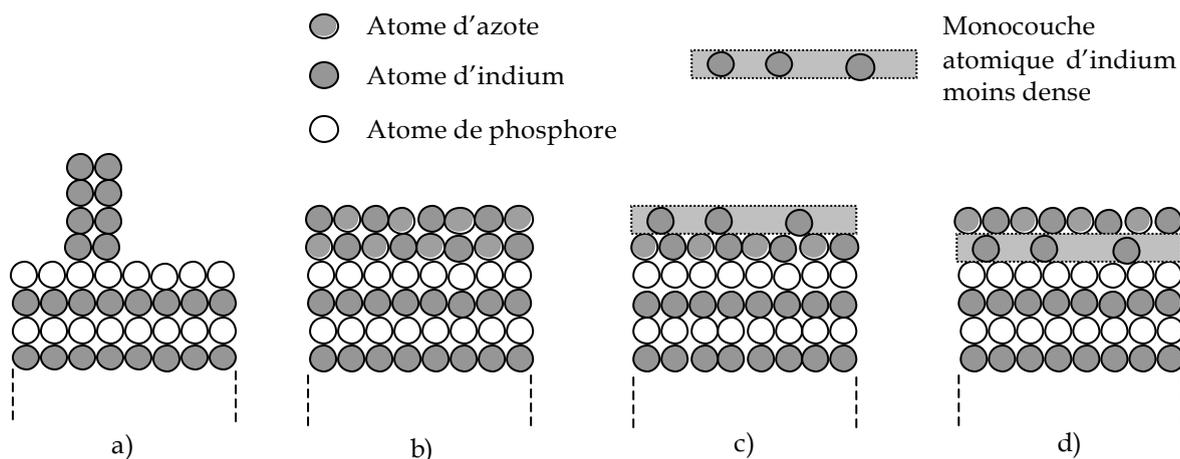


Fig. 18 : schéma des différences entre la nitruration selon un flux rasant (b) et un flux normal (c ou d)

On suppose que dans le cas rasant, tous les cristallites d'indium métallique ont été consommés par l'azote (cf. fig. 18b). Cette supposition est étayée par les calculs précédemment effectués sur l'intensité du signal des photoélectrons des niveaux de cœur  $In_{4d}$  (cf. I.1.c.ii.). On a donc un

maximum de deux couches de nitrure d'indium à la surface du substrat d'InP(100). Dans le cas normal, tous les cristallites ne sont pas entièrement consommés : il reste de l'indium métallique que l'on représente par une monocouche de densité inférieure à celle qui résulterait d'une monocouche complète (cf. fig.18 c) ou d)). Intuitivement parlant, le modèle de la fig.18 c) paraît le plus probable : il paraît peu vraisemblable qu'une monocouche complète de nitrure soit en « équilibre » sur une couche incomplète d'indium métallique.

Ecrivons la valeur théorique des intensités des signaux Auger provenant des atomes de phosphore et d'azote :

- Dans le cas d'un flux rasant (fig. 18b)) :

$$I_{N\text{rasant}} = 0,5 i_N (1 + \alpha_{N(\text{InN})}) \quad (4.6)$$

$$I_{P\text{rasant}} = I_P^{\text{sub}} \alpha_{P(\text{InN})}^2 \quad (4.7)$$

avec  $I_{N\text{rasant}}$  et  $I_{P\text{rasant}}$  l'intensité totale provenant des atomes d'azote et de phosphore,  $i_N$  l'intensité d'une monocouche atomique d'azote,  $I_P^{\text{sub}}$  l'intensité provenant d'un substrat d'InP se terminant par une couche de phosphore.  $\alpha_{N(\text{InN})}$  est le coefficient d'atténuation du signal des atomes d'azote à la traversée d'une monocouche d'InN.  $\alpha_{N(\text{InN})}$  vaut environ 0,66 ( $\lambda_{N(\text{InN})}=8,6 \text{ \AA}$ ).  $\alpha_{P(\text{InN})}$  est le coefficient d'atténuation du signal du phosphore à la traversée d'une monocouche d'InN et vaut environ 0,4 ( $\lambda_{P(\text{InN})}=3,9 \text{ \AA}$ ).

- Dans les cas d'un flux normal :

$$\text{Fig. 18c) : } I_{N\text{normal1}} = 0,5 i_N \alpha_{N(\text{In})}^{1/l_0} \quad (4.8)$$

$$\text{Fig. 18d) : } I_{N\text{normal2}} = 0,5 i_N \quad (4.9)$$

Le signal provenant du phosphore est le même dans les deux cas :

$$I_{P\text{normal}} = I_P^{\text{sub}} \alpha_{P(\text{InN})} \alpha_{P(\text{In})}^{1/l_0} \quad (4.10)$$

$\alpha_{N(\text{In})}^{1/l_0}$  et  $\alpha_{P(\text{In})}^{1/l_0}$  sont les coefficients d'atténuation de l'azote et du phosphore à travers une monocouche d'indium peu dense.  $1/l_0$  est le facteur rendant compte de la densité de la couche traversée.  $l_0$  fait référence à la compacité maximum d'une monocouche [10].  $\alpha_{N(\text{In})}^{1/l_0}$  vaut environ 0,8,  $\alpha_{P(\text{In})}^{1/l_0} \approx 0,67$  avec  $1/l_0$  que nous prendrons égal à 0,5 (ce qui revient à dire qu'il y a une « demi monocouche » d'indium non consommée par l'azote).

Ainsi nous trouvons les valeurs théoriques des rapports suivants :

$$\begin{cases} \frac{I_{Prasant}}{I_{Pnormal}} = 0,6 \\ \frac{I_{Nrasant}}{I_{Nnormal1}} = 2,1 \\ \frac{I_{Nrasant}}{I_{Nnormal2}} = 1,7 \end{cases} \quad (4.11)$$

Expérimentalement :

$$\begin{cases} \frac{I_{Prasant}}{I_{Pnormal}} = 0,6 \\ \frac{I_{Nrasant}}{I_{Nnormal}} = 1,9 \text{ à } 2,1 \end{cases} \quad (4.12)$$

Il y a un bon accord entre les valeurs des rapports théoriques et expérimentaux concernant le phosphore. Concernant l'azote, la valeur expérimentale du rapport  $\frac{I_{Nrasant}}{I_{Nnormal}}$  suggère que ce soit le cas représenté par la fig. 18c) (rapport théorique  $\frac{I_{Nrasant}}{I_{Nnormal1}}$ ) qui décrit au mieux le processus de nitruration dans le cas d'une nitruration avec un flux normal: la couche d'indium non consommée par la nitruration se situerait en surface de la couche nitrurée, confirmant ainsi « l'intuition » de départ.

### **II.1.b Evolution des liaisons P-In et P-N :**

Le graphe 19 retrace l'évolution du ratio  $R_{N/In(Auger)} = \frac{\sum \text{surface des gaussiennes P-N}}{\sum \text{surface des gaussiennes P-In}}$  défini

au I.1.b pour les deux angles de nitruration.

Les liaisons P-N sont formées en plus grande quantité et plus rapidement dans le cas rasant durant les premières minutes de nitruration. Cependant au maximum du processus, à 40 minutes, le maximum de liaisons P-N apparaît dans le cas normal.

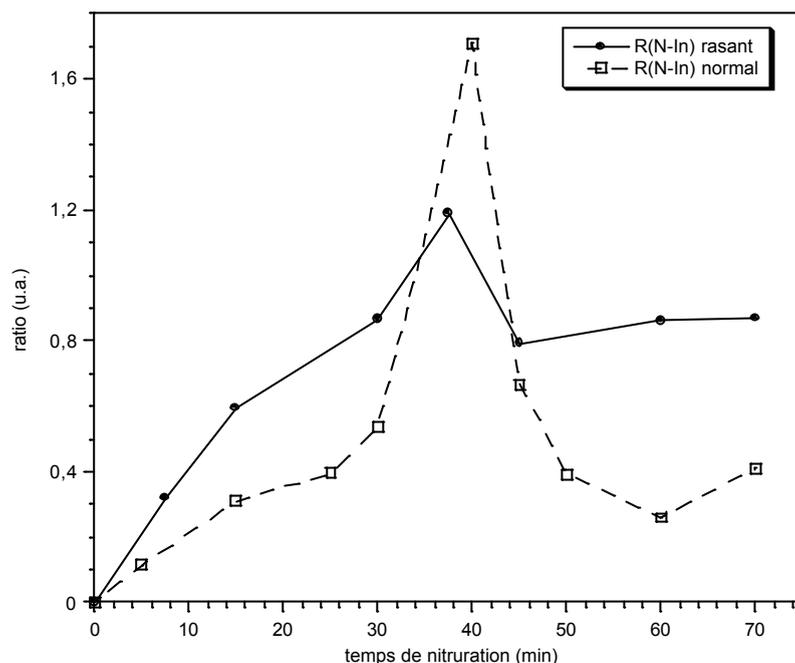


Fig. 19 : variation du rapport  $R_{N/In(Auger)}$  en fonction du temps de nitruration pour les deux angles de nitruration

De façon à connaître la contribution relative des liaisons P-In et P-N dans la totalité du pic Auger du phosphore, nous avons défini deux autres ratios  $R_{P/In}$  et  $R_{P/N}$  :

$$R_{P/In} = \frac{\sum \text{gaussiennes relatives aux liaisons P-In}}{\text{Aire totale du pic Auger du Phosphore}} \quad (4.13)$$

$$R_{P/N} = \frac{\sum \text{gaussiennes relatives aux liaisons P-N}}{\text{Aire totale du pic Auger du Phosphore}} \quad (4.14)$$

La figure 20 présente l'évolution dans le temps de ces deux ratios.

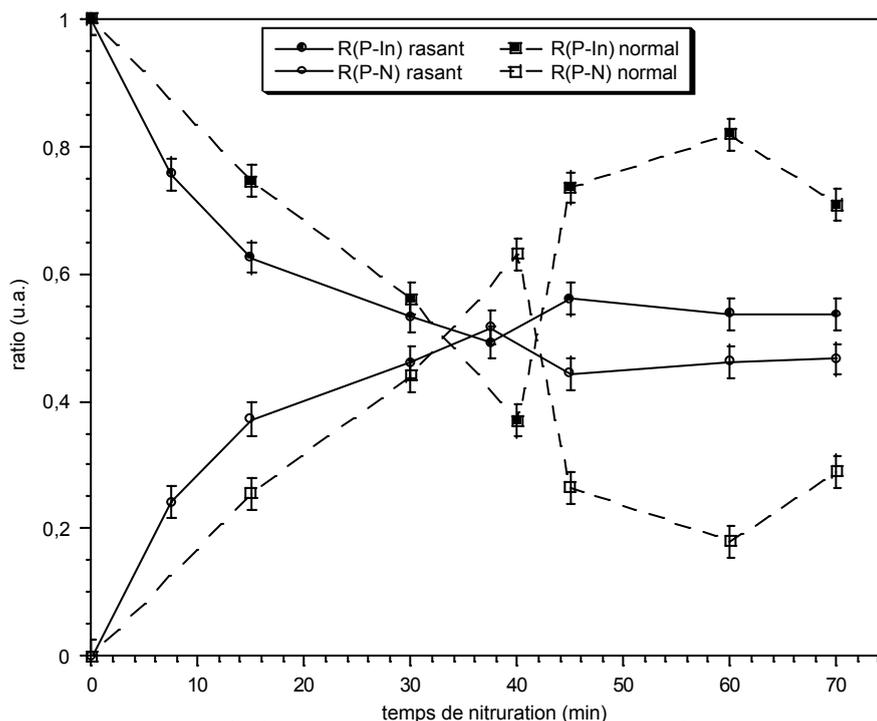


Fig. 20 : évolution suivant le temps de nitruration de  $R_{P/In}$  et  $R_{P/N}$

On peut distinguer trois zones dans les figures 19 et 20 :

- De 0 à 35 minutes,  $R_{P/N}$  augmente et  $R_{P/In}$  décroît tels que  $R_{P/In} > R_{P/N}$ . Les liaisons P-In sont donc encore majoritaires.
- Entre 35 et 42 minutes environ, la tendance s'inverse :  $R_{P/In} < R_{P/N}$ . la quantité de liaisons P-N formées devient supérieure à la quantité de liaisons P-In. Il semble qu'il y ait plus de liaisons P-N dans le cas de la nitruration avec un angle normal. Le fait que la quantité de liaisons P-N soit plus importante dans le cas normal peut provenir d'un effet d'implantation des espèces azotées dans le volume du substrat plus important que dans le cas rasant.
- Après 42 minutes, on revient à un cas de figure où  $R_{P/In} > R_{P/N}$ . Les liaisons P-In redeviennent supérieures aux liaisons P-N. Nous avons expliqué au paragraphe I.1.b la diminution des liaisons P-N par l'effet de la température et l'effet d'érosion du flux d'azote. Dans le cas présent, le flux d'azote semble avoir un pouvoir d'érosion plus grand dans le cas normal que dans le cas rasant, la température du substrat étant la même dans les deux séries d'expériences.

L'observation en XPS de deux échantillons nitrurés pendant 40 minutes, l'un sous un flux rasant l'autre sous un flux normal d'azote ( cf. fig. 21) confirme la plus grande quantité de liaisons P-N formées dans le dernier cas.

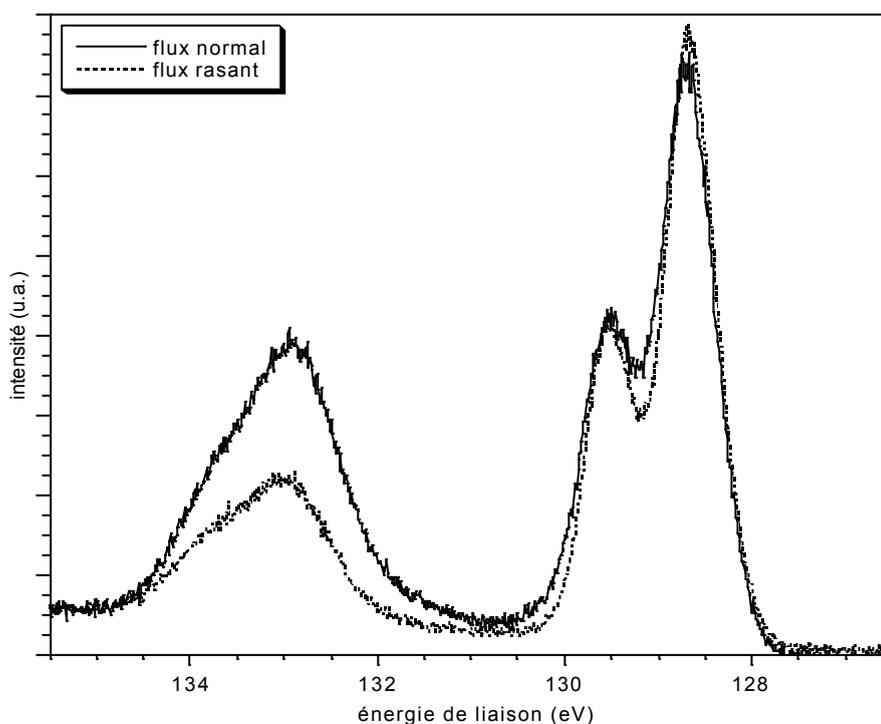


Fig. 21 : comparaison des niveaux de coeur  $P_{2p}$  pour deux échantillons d'InP(100) nitrurés selon un flux rasant et un flux normal d'azote

## II.2 Le décalage du pic Auger de l'indium :

La figure 22 reporte le décalage en énergie du pic de la transition Auger  $In_{MNN}$  observée préalablement dans la partie I.1.a, dans le cas des deux angles de nitruration.

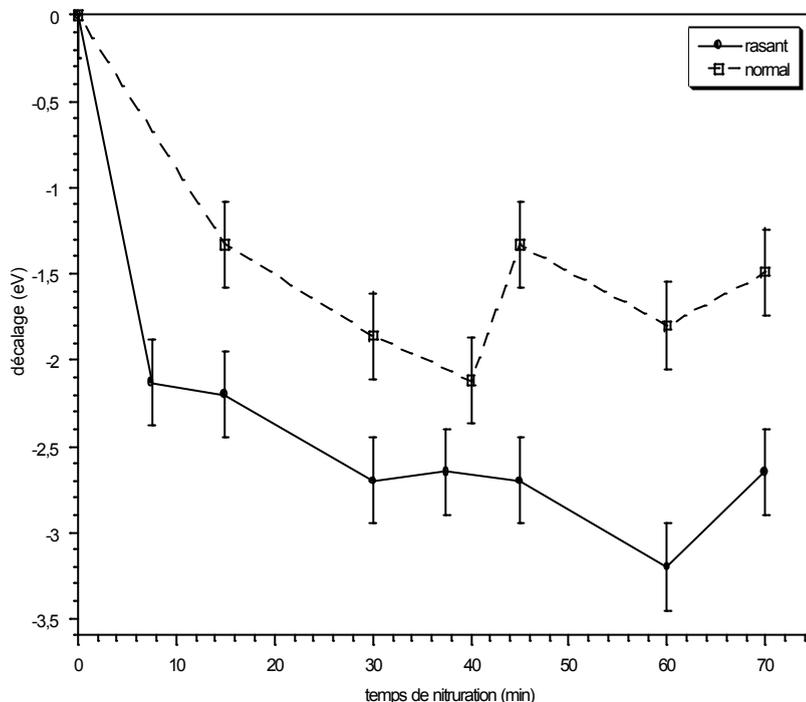


Fig. 22 : décalage en énergie de la transition Auger  $In_{M_V N_{45} N_{45}}$  selon les deux angles de nitruration

Le décalage est plus prononcé dans le cas d'une nitruration avec un angle rasant ce qui indique un environnement plus riche en azote que dans le cas normal. Cette observation est cohérente avec l'évolution du signal de l'azote (cf. fig. 17) qui indique qu'une plus grande quantité d'azote est présente à la surface de l'échantillon dans le cas rasant.

## II.3 Etude par photoluminescence :

Nous avons comparé quatre échantillons nitrurés selon des temps et des angles de flux d'azote différents :

1. un échantillon nitruré 30 minutes avec un flux d'azote **rasant** par rapport à la surface de l'échantillon.
2. un échantillon nitruré 30 minutes avec un flux d'azote **normal** par rapport à la surface de l'échantillon.

3. un échantillon nitruré **60** minutes avec un flux d'azote **rasant** par rapport à la surface de l'échantillon.
4. un échantillon nitruré **60** minutes avec un flux d'azote **normal** par rapport à la surface de l'échantillon.

Ces échantillons ont été analysés par photoluminescence comme au I.1.d. L'évolution du rendement de photoluminescence  $Y_{PL}$  a été tracée en fonction du flux de photons de l'intensité d'excitation. Les résultats sont présentés dans les deux figures suivantes.

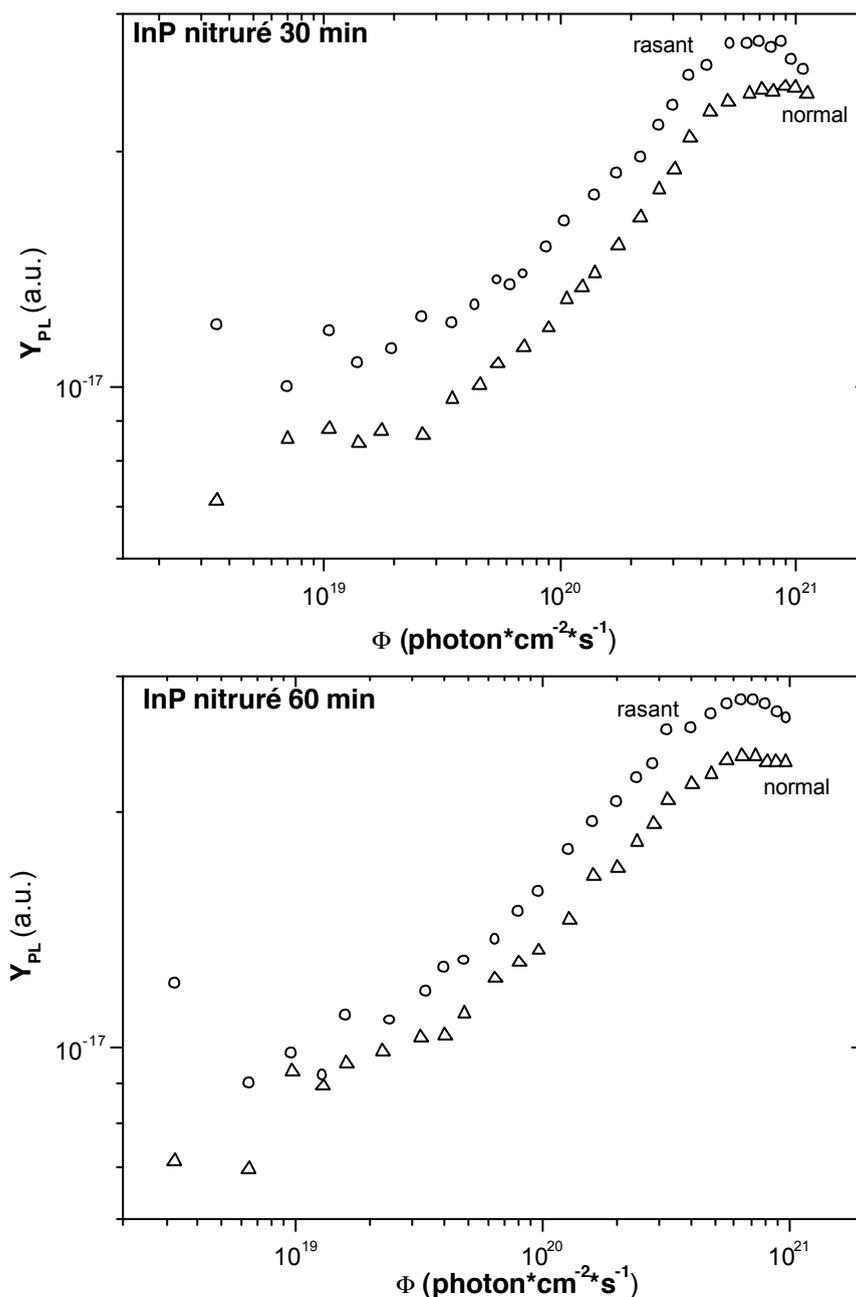


Fig. 23 : évolution du rendement de photoluminescence en fonction du flux d'excitation pour deux temps et les deux angles de nitruration

Dans les deux cas, le rendement de photoluminescence est le plus important pour des échantillons nitrurés selon un angle rasant indiquant que la passivation est plus efficace dans ce

cas que dans le cas normal. Cette constatation est à rapprocher des résultats des études des signaux Auger qui montrent que les couches de nitrures sont plus complètes lorsqu'elles sont créées avec un flux d'azote rasant.

## **Conclusion :**

Les observations effectuées montrent que le maximum d'efficacité du processus de nitruration se situe vers 40 minutes de nitruration. Au-delà, les phénomènes entraînant la destruction des couches nitrurées deviennent prépondérant par rapport à la formation des couches nitrurées. De même la nitruration avec un flux d'azote rasant par rapport à la surface semble permettre la création de couches nitrurées plus épaisses.

Ces résultats émanant des spectroscopies électroniques sont cohérents avec les mesures de photoluminescence effectuée sur les échantillons d'InP(100) nitrurés. Il existe donc une corrélation entre la quantité de couches nitrurées créées à la surface des substrats d'InP et la qualité de la passivation due à ces couches.

Dans la partie suivante nous allons étudier plus en détails la nitruration des substrats d'InP(100) dans les conditions expérimentales les plus favorables : temps d'exposition au flux d'azote de 40 minutes avec un angle rasant, et nous verrons l'influence d'un recuit à 450°C sur les couches nitrurées.



## Chapitre 5 :

---

# Etude de la tenue thermique des substrats d'InP nitrurés

---

## **Introduction :**

Le chapitre précédent nous a permis de trouver dans quelles conditions expérimentales le processus était le plus efficace. Vers 40 minutes de nitruration et sous un flux d'azote rasant la surface de l'échantillon, les couches nitrurées sont les plus épaisses et leur effet passivant est le plus prononcé. Nous avons donc choisi d'étudier la tenue thermique jusqu'à une température de 450°C des échantillons d'InP(100) nitrurés dans ces conditions. C'est vers cette température que certains auteurs [1] ont observé la cristallisation de films d'InN. De plus cette température est suffisamment inférieure à la température de décomposition des films minces d'InN (550°C) [2] pour éviter leur destruction.

Nous verrons donc l'analyse XPS réalisée au synchrotron Elettra de ces échantillons ainsi que les spectres de pertes d'énergie électroniques et les images prises au microscope électronique à transmission.

## I Tenue thermique des échantillons d'InP(100) nitrurés :

Nous avons analysé au synchrotron Elettra (Trieste, Italie) des échantillons d'InP(100) nitrurés 40 minutes selon un flux d'azote rasant avant et après un recuit à 450°C pendant 15 minutes. Les niveaux de cœur  $In_{4d}$ ,  $P_{2p}$  et  $N_{1s}$ , les spectres des bandes de valence et de pertes d'énergie ont été observés afin de déterminer une éventuelle évolution des substrats sous l'effet de ce recuit.

### I.1 Spectres de photoélectrons X :

#### *I.1.a Le niveau de cœur $In_{4d}$ :*

Au chapitre III, nous avons étudié l'effet d'un chauffage à 450°C sur un substrat de phosphore d'indium nettoyé ioniquement. Nous avons remarqué une augmentation de la contribution liée à l'indium métallique en raison de l'évaporation préférentielle du phosphore. Cette température est en effet significativement supérieure à la température de congruence du phosphore d'indium (370°C).

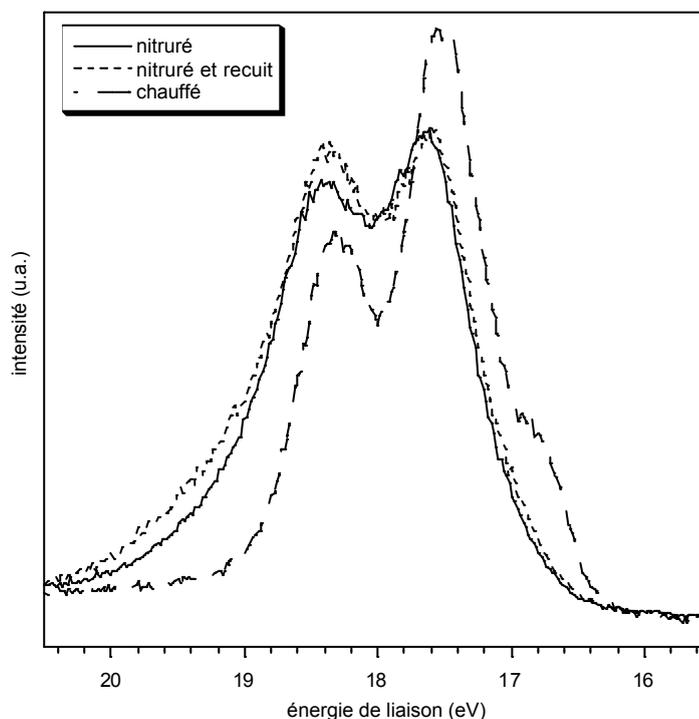


Fig. 1 : superposition des niveaux de cœur  $In_{4d}$  de substrats d'InP(100) chauffé à 450°C, nitruré 40 min en flux rasant, nitruré et recuit à 450°C. ( $h\nu=50$  eV)

La figure 1 présente la superposition des pics de photoélectrons du niveau de cœur  $In_{4d}$  pour un substrat chauffé à  $450^{\circ}C$ , un substrat nitruré 40 minutes en flux rasant et ce même substrat nitruré recuit à  $450^{\circ}C$ . On ne distingue pas d'évolution significative du niveau de cœur avant et après recuit. Pour apporter des informations plus quantitatives, nous avons décomposé le niveau de cœur  $In_{4d}$ .

La meilleure résolution en énergie disponible avec l'analyseur Phoibos présent sur la chambre ultra-vide au synchrotron nous a permis d'observer les environnements chimiques des différents atomes présents à la surface des substrats d'InP(100) nitrurés que nous ne pouvions détecter avec l'appareillage du laboratoire. Le tableau 1 résume les paramètres de décomposition des niveaux de cœur  $In_{4d}$  des substrats nitrurés.

$In_{4d}$	FWHM (eV)	% Lorentzien-Gaussien	Spin-orbit (eV)	Branching ratio	Position (eV)
50 eV					
Environnement 7 (In- $N_{(volume)}$ )	0,74	27	0,86	1,45	18,28
Environnement 8 (In- $N_{(surface)}$ )	0,63	27	0,86	1,45	17,68

tab. 1 : tableau récapitulatif des paramètres utilisés dans la décomposition du niveau de cœur  $In_{4d}$  à 50 et 190 eV

La figure 2 présente les décompositions du niveau de cœur  $In_{4d}$  avant et après recuit. Il est possible de distinguer la contribution de surface de l'InN (environnement 8, cf. chapt IV) ainsi que la contribution due à l'indium métallique (environnement 3).

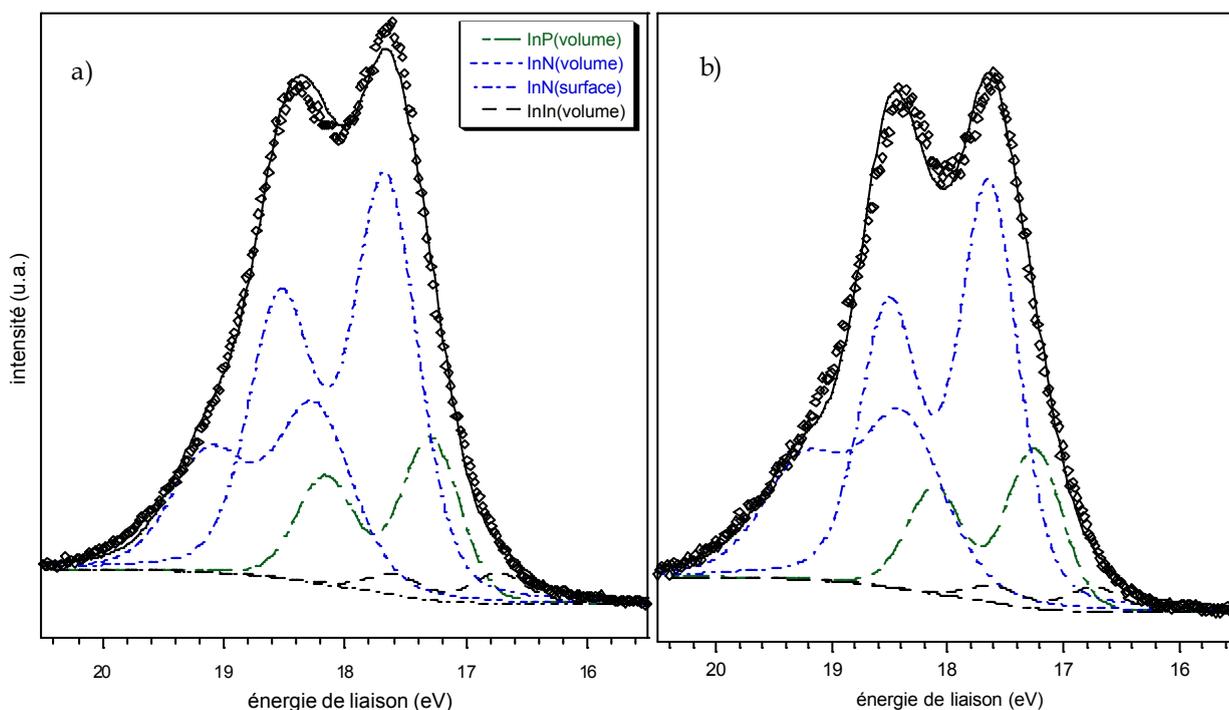


Fig. 2 : niveaux de cœur  $In_{4d}$  d'un échantillon d'InP(100) nitrurés 40 minutes sous flux rasant avant (a) et après (b) recuit à  $450^{\circ}C$ . ( $h\nu=50$  eV)

En calculant l'intensité théorique du signal des photoélectrons, on peut constater qu'il y a pratiquement deux monocouches de nitrure d'indium à la surface. Exprimons les intensités théoriques des différents environnements chimiques présents sur un substrat d'InP(100) définis sur le schéma de la figure 9 du chapitre IV, dans l'hypothèse où il y aurait deux monocouches complètes d'InN avec un taux de recouvrement de la surface égal à un.

L'intensité  $I_1'$  des photoélectrons provenant des atomes d'indium liés à du phosphore dans le volume du substrat (environnement 1) a donc pour expression :

$$I_1' = \left( \frac{\alpha^3}{1 - \alpha^2} \right) i_{In} = 0,166 i_{In} \quad (5.1)$$

La valeur numérique a été obtenue en reprenant la valeur de l'atténuation  $\alpha$  déterminée au chapitre III.

Les intensités provenant des contributions de volume et de surface de l'InN s'écrivent :

$$\begin{aligned} I_7 &= (0,5\alpha) i_{In} = 0,25 i_{In} \\ I_8 &= 0,5 i_{In} \end{aligned} \quad (5.2)$$

Le **rapport théorique**  $\frac{I_7 + I_8}{I_1'}$  est égal à **4,52**. Le **rapport expérimental** vaut **4,49**. Cette valeur expérimentale très proche de la valeur théorique prouve qu'il y a deux monocouches de nitrure d'indium à la surface. Le graphe suivant présente la courbe théorique du rapport  $\frac{I_7 + I_8}{I_1'}$  en fonction du nombre de monocouches d'InN. Le point expérimental est placé sur la courbe.

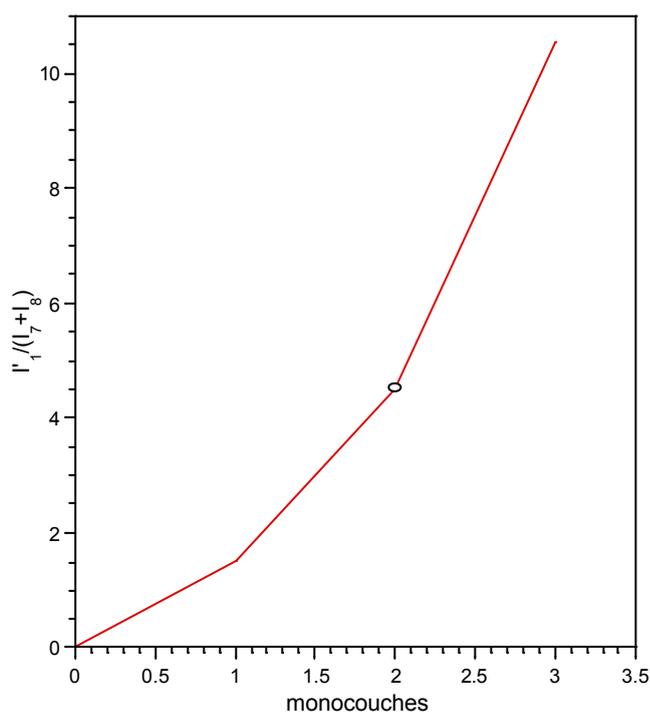


Fig. 3 : courbe théorique du rapport  $I_1'/(I_7+I_8)$  en fonction du nombre de monocouches d'InN

Le tableau 2 récapitule l'évolution de la quantité des différents types de liaisons selon l'état du substrat. Les nombres donnés représentent le rapport de l'aire des contributions de chaque type de liaisons sur l'aire totale du pic.

	Bombardé ioniquement	Chauffé à 450°C	Nitruré 40 minutes en flux rasant	Nitruré et recuit à 450°C pendant 15 minutes
In-P <sub>(volume)</sub> (environnement 1)	0,54	0,19	0,17	0,17
In-In <sub>(volume)</sub> (environnement 3)	0,18	0,22	0,03	0,03
In-In <sub>(surface)</sub> (environnement 4)	0,27	0,58	0	0
In-N <sub>(volume)</sub> (environnement 7)	0	0	0,53	0,51
In-N <sub>(surface)</sub> (environnement 8)	0	0	0,26	0,29

tab. 2 : évolution de la quantité des différents types de liaisons selon l'état du substrat

Il n'y a pas d'évolution significative entre l'échantillon nitruré et l'échantillon nitruré recuit : le film de nitrure ne présente pas de signe de destruction (les liaisons In-N n'évoluent quasiment pas) et la quantité d'indium métallique n'augmente pas contrairement à ce qui avait été observé sur le substrat seul soumis à cette température. Elle reste stable et ne représente que 3% des liaisons formées par les atomes d'indium.

L'échantillon nitruré est stable à la température du recuit contrairement au substrat seul. Les couches de nitrures paraissent jouer leur rôle de passivation de la surface du substrat d'InP.

### 1.1.b Les niveaux de cœur $P_{2p}$ et $N_{1s}$ :

L'observation des niveaux de cœur  $P_{2p}$  et  $N_{1s}$  confirme les conclusions tirées de l'analyse du niveau de cœur  $In_{4d}$ . Le tableau donne l'évolution de l'intensité des pics des photoélectrons de ces deux niveaux de cœur.

	Nitruré 40 min sous flux rasant	Nitruré et recuit 15 min à 450°C
$P_{2p}$		
P-In <sub>(volume)</sub> (environnement 5)	123000	132000
P-N (environnement 8)	46900	55500
$N_{1s}$	1800	1800

tab. 3 : évolution de l'intensité (normalisée par rapport au courant de grille) des pics de photoélectrons  $P_{2p}$  et  $N_{1s}$

L'intensité du pic de photoélectrons du niveau de cœur  $N_{1s}$  reste constante : il n'y a pas d'évaporation de l'azote due à la température. Les couches nitrurées restent stables sous le chauffage.

En ce qui concerne les liaisons P-In et P-N, nous observons une augmentation de 7% des liaisons P-In et de 15% des liaisons P-N. L'augmentation de ces types de liaisons pourrait être malgré tout due à un début de décomposition du substrat sous l'effet de la température : les atomes de phosphore commenceraient à migrer du volume du substrat d'InP vers la surface. Ils pénétreraient dans les couches de nitrure. Un composé ternaire In-P-N se formerait alors.

## I.2 Les bandes de valences :

Nous avons également observé l'évolution des spectres de bandes de valence avant et après la nitruration et après le recuit. Ceux-ci sont présentés sur la figure 4.

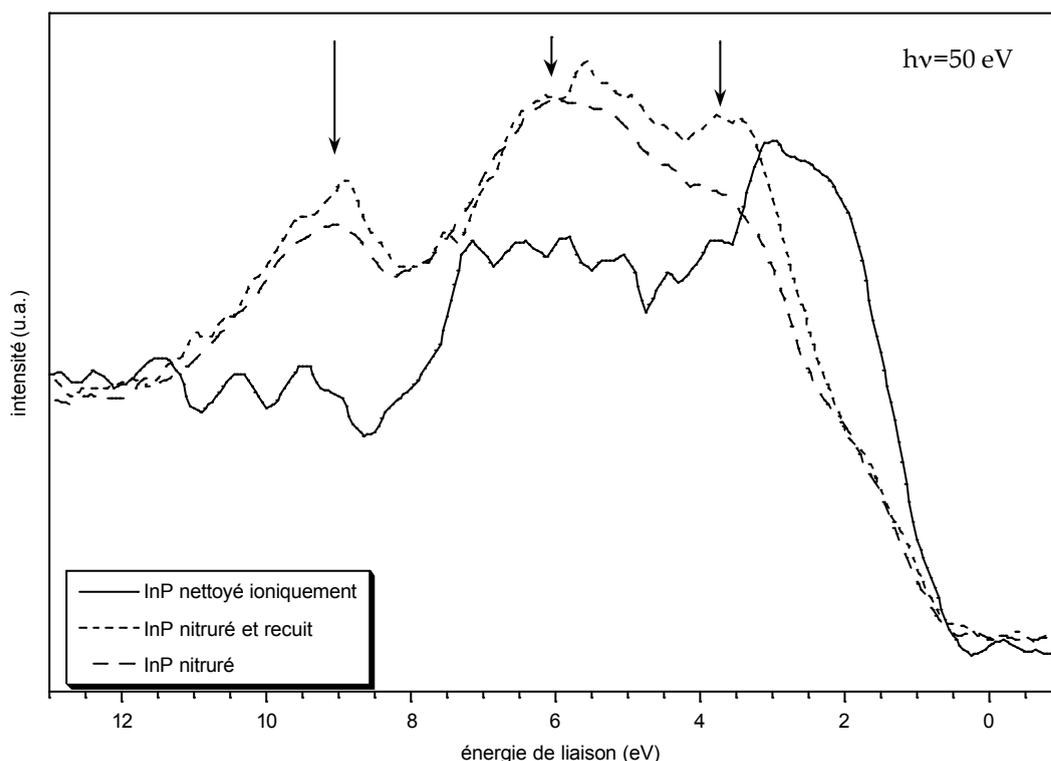


Fig. 4 : spectres des bandes de valence après la nitruration et le recuit

De nouvelles structures apparaissent à 3,5 eV, 6 eV et 9 eV après la nitruration tandis que la structure située à 2,5 eV vraisemblablement associée à l'InP [3] disparaît. Les spectres de bandes de valence gardent une structure III-V. Les trois structures sont plus marquées après le recuit peut-être en raison d'un réarrangement ou une recristallisation des couches nitrurées sous l'influence du chauffage.

### I.3 Etude par spectroscopie de pertes d'énergie :

Les spectres de pertes d'énergie ont été enregistrés avec l'analyseur hémisphérique disponible au laboratoire. L'origine des énergies a été prise à la position du pic élastique. La figure 5 provient de l'analyse d'un substrat d'InP(100) juste nettoyé ioniquement. Il est possible de distinguer le plasmon de surface ( $hw_s(\text{In})=8,6$  eV) de l'indium métallique dû aux cristallites d'indium créés par le bombardement ionique. A 11,4 eV, se trouve le plasmon de volume de l'indium métallique. A 14 eV, on distingue le plasmon de volume de l'InP [6]. Enfin à 19,3 eV apparaît la transition interbande entre le niveau de cœur 4d et la bande de conduction de l'indium

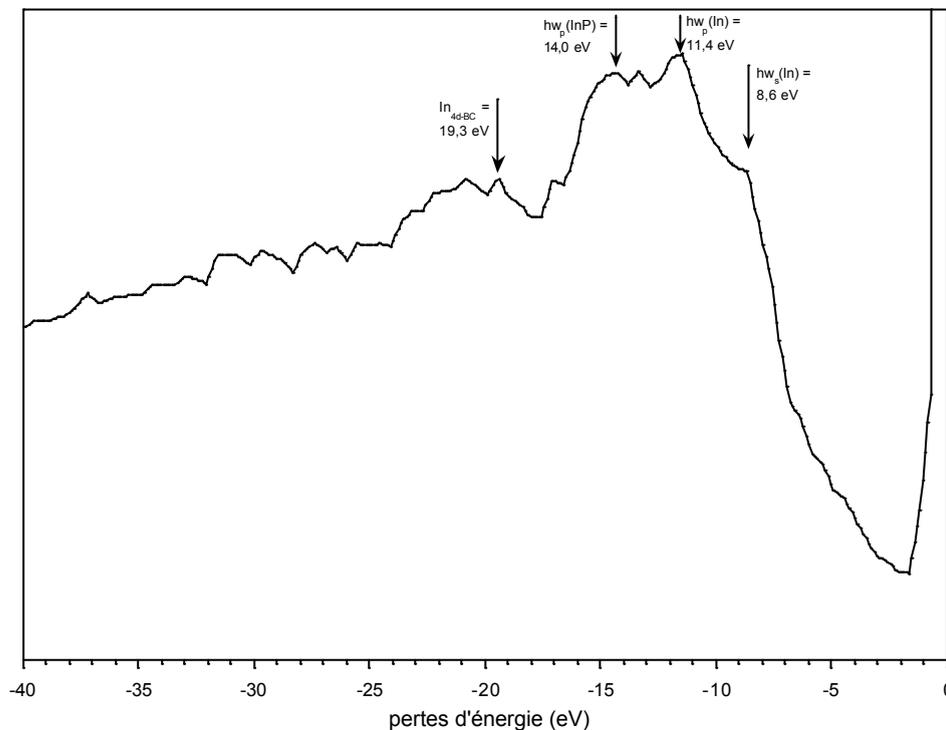


Fig. 5 : spectre de pertes d'énergie d'un substrat d'InP(100) nettoyé ioniquement. Energie du faisceau primaire : 1000 eV.

Après la nitruration de nouvelles structures apparaissent, visibles sur la figure 6.

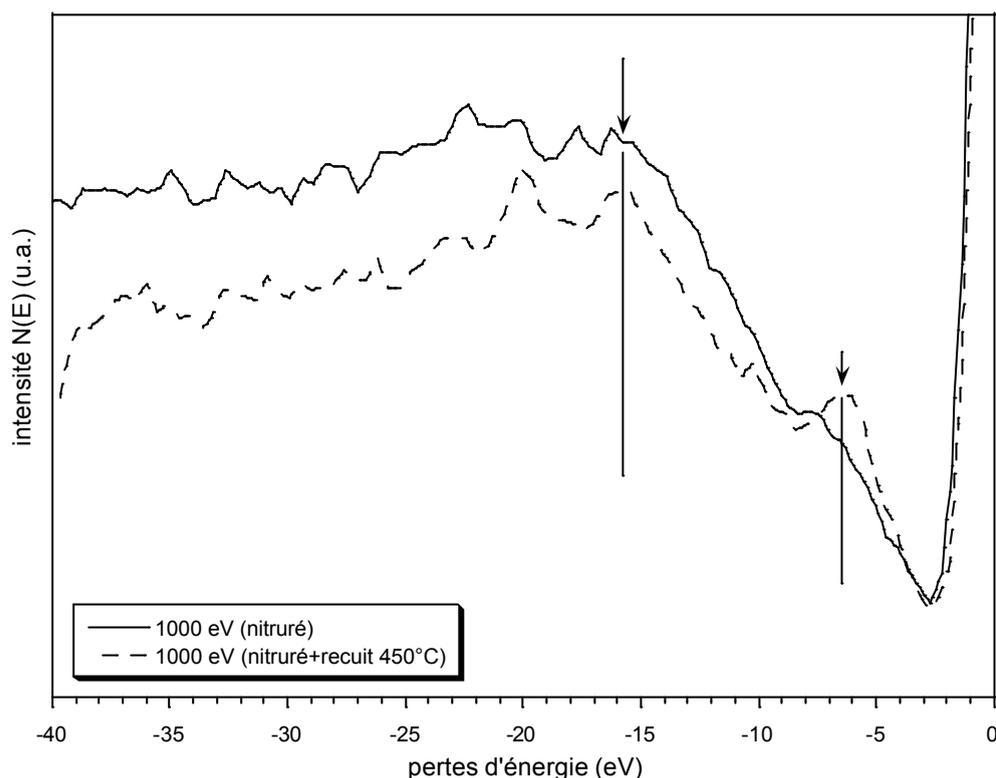


Fig. 6 : spectres de pertes d'énergie à 1000 eV après nitruration et après recuit d'un substrat d'InP(100).

O

On observe des structures vers 6,2, 15 et 20 eV. K.A Mkhoyan et al. [7] attribuent la structure à 6,2 eV à une transition entre la bande de valence et la bande de conduction de l'InN. Cette transition est également visible sur le spectre de bande de valence de la figure 3. La structure vers 15,6 eV serait due au plasmon de volume de l'InN et le pic à 20-21 eV à des transitions interbandes entre le niveau de cœur 4d de l'indium et la bande de conduction. On peut remarquer que les transitions sont visibles plus nettement après le recuit. Ceci semble indiquer –comme pour les bandes de valence- que le recuit pourrait avoir un effet de recristallisation des couches d'InN.

Les couches de nitrures déposées à la surface du substrat d'InP ont un effet protecteur : aucune détérioration du substrat n'est observée en XPS après un recuit à 450°C de l'échantillon. L'examen des spectres de bandes de valence et de pertes d'énergie montrent que des structures liées à l'InN deviennent plus marquées après le chauffage, ce qui peut être attribué à une recristallisation des couches de nitrures.

## II Premières caractérisations cristallographiques :

Cette partie présente les premiers résultats issus de la microscopie électronique à transmission et de la diffraction des électrons de basse énergie.

### II.1 Image par microscopie électronique à transmission des couches de nitrures avant recuit :

Nous avons pu observer un échantillon d'InP nitruré 40 minutes sous flux rasant d'azote au microscope électronique à transmission haute résolution. L'échantillon a été préparé par K. Daoudi de l'Université Claude Bernard (Lyon I) comme décrit par le schéma suivant :

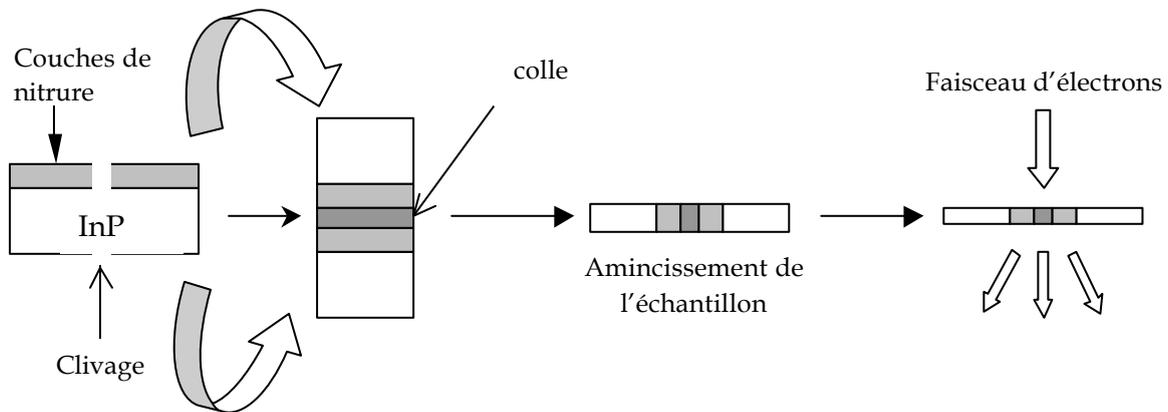


Fig. 7 : schéma de préparation des échantillon pour l'observation au microscope électronique à transmission

L'échantillon nitruré est d'abord clivé en deux morceaux. Les deux morceaux sont ensuite collés ensemble avec les faces nitrurées en vis-à-vis. L'échantillon est alors aminci, d'abord mécaniquement puis grâce à un bombardement ionique pour lui donner une taille adéquate pour l'observation en microscopie à transmission d'électrons.

Sur le cliché (cf. fig. 8), on distingue trois grandes zones différenciables grâce à leur niveau de gris. La différence de niveau est liée à une différence de densité atomique : la partie la plus foncée correspond au substrat InP. On distingue parfaitement l'empilement régulier des atomes du cristal. La zone centrale grisée correspond aux couches nitrurées. Enfin la zone la plus claire, totalement amorphe, correspond à la colle.

Si l'on réalise un grossissement sur la zone nitrurée, il est possible de remarquer qu'elle se divise en deux sous-parties : une zone côté InP(100) où l'on peut encore distinguer une certaine régularité d'empilement des atomes, qui correspond à de l'InP contraint par le bombardement ionique lors du nettoyage de l'échantillon. Au-dessus viens la zone nitrurée amorphe. Il est

cependant assez difficile de la distinguer à cause de la perte de résolution d'un manque de contraste par rapport à la colle.

En se reportant à l'échelle indiquée sur le cliché, la zone nitrurée a une épaisseur d'environ  $\frac{1}{4}$  de la marque de référence. Ce qui équivaut à 1,2 ou 1,3 nm, épaisseur compatible avec les conclusions tirées des différentes spectroscopies et des modèles associés qui indiquaient une épaisseur de deux monocouches atomiques. Les marques  servent de repères : elles ont la taille de deux monocouches d'InP cristallin : elles permettent de se faire une idée de l'épaisseur des couches de nitrures.

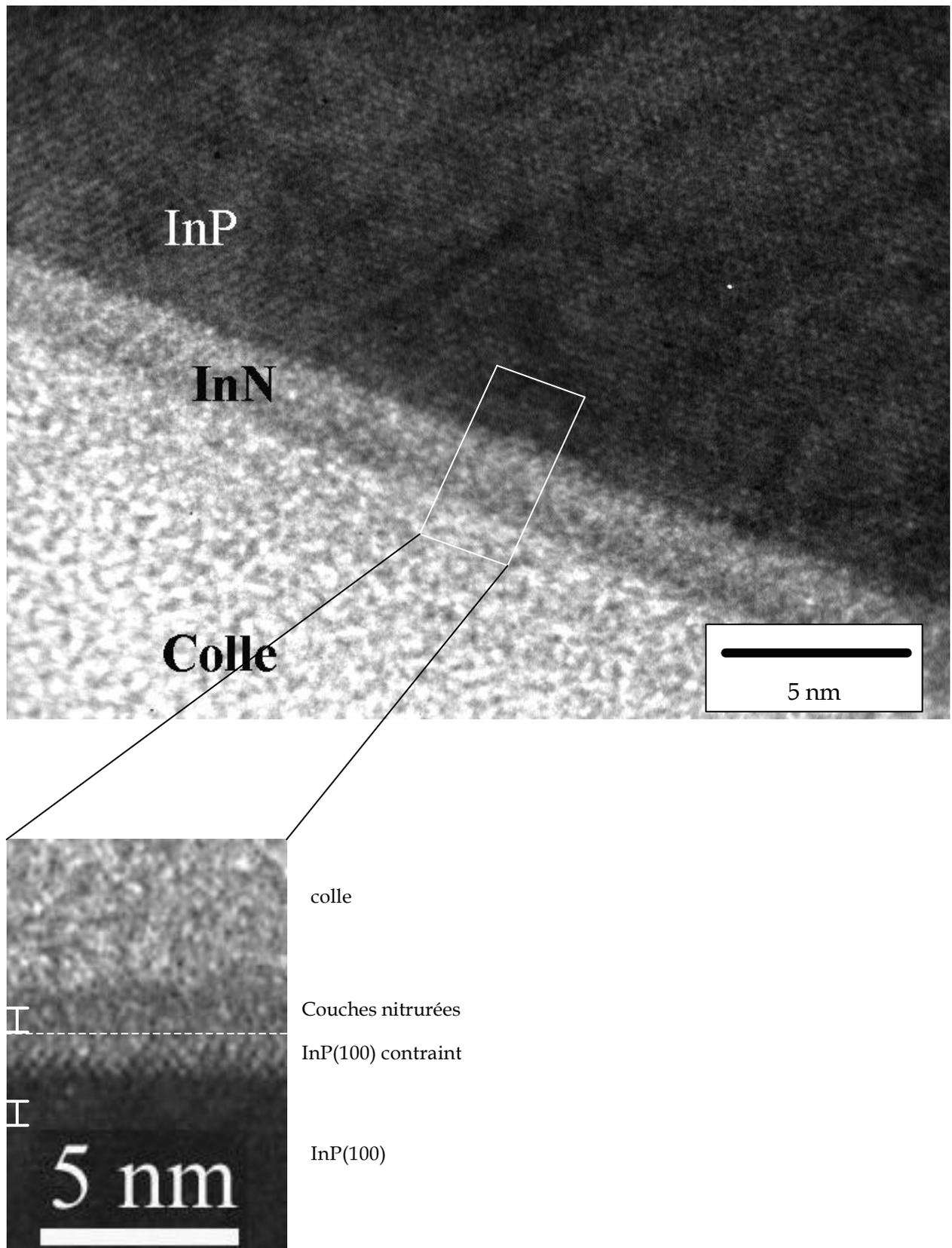


Fig. 5 : cliché d'un InP(100) nitruré 40 minutes sous flux rasant d'azote en microscopie électronique à transmission

## II.2 Cliché de diffraction par électrons de faible énergie :

Le cliché de diffraction a été réalisé pour une énergie primaire de 50 eV après le recuit à 450°C. Alors qu'avant recuit aucun motif n'était visible, après recuit, il est possible de discerner clairement des taches de diffraction.

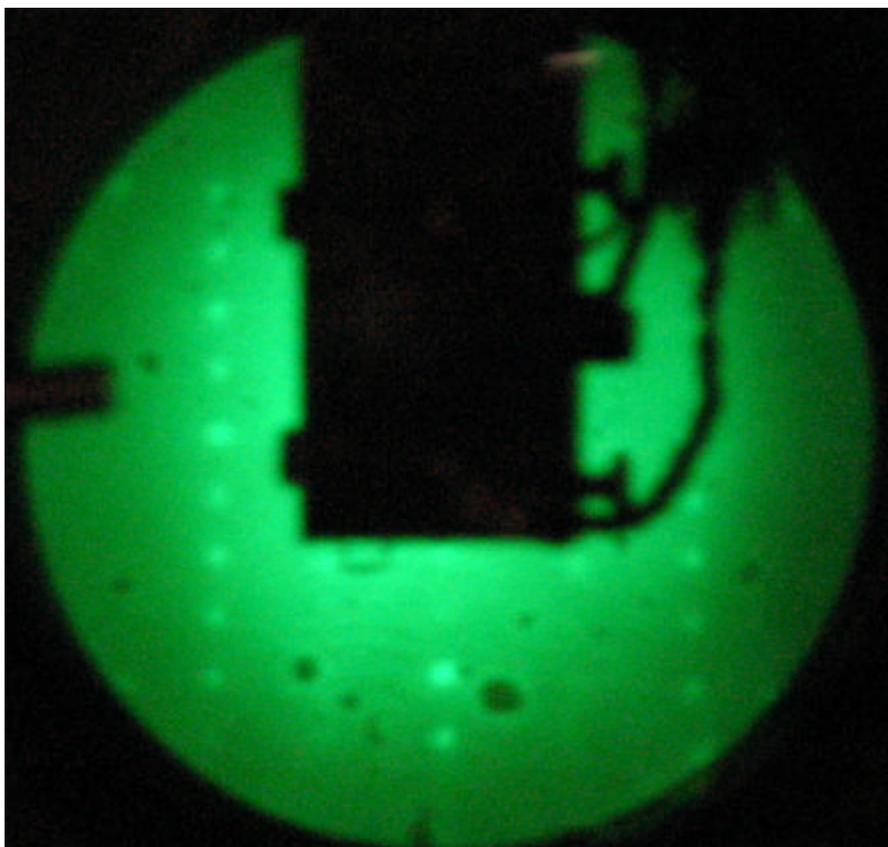


Fig. 6 : cliché de diffraction des électrons de faible énergie sur un substrat d'InP(100) nitruré 40 minutes et recuit 15 minutes à 450°C

La diffraction est bien due aux couches de nitrures et non au substrat d'InP(100) puisque les spectres XPS confirment la présence du film nitruré à la surface de l'échantillon. Le recuit a donc bien pour effet de recristalliser les couches de nitrure d'indium. Ce cliché constitue le tout premier résultat obtenu en LEED sur nos échantillons. Il nous manque encore quelques éléments pour pouvoir calculer les paramètres de maille à partir de ce cliché. Cependant l'obtention de ce cliché de diffraction corrobore le fait que les structures visibles sur les spectres de bande de valence et de pertes d'énergie dues à l'InN soient plus marquées après le recuit.

## **Conclusion :**

Nous avons étudié le tenu thermique d'un échantillon d'InP(100) nitruré 40 minutes sous un flux rasant d'azote recuit sous une température de 450°C. Les observations XPS couplées à leur interprétation quantitative ont montré que deux monocouches complètes d'InN sont présentes à la surface des substrats d'InP(100). Celle-ci ne sont pas détruites par le recuit à 450°C. Au contraire, alors qu'à une telle température (chap. III) le substrat d'InP(100) se détériorait avec l'apparition d'une forte contribution d'indium métallique, ce même échantillon protégé par les monocouches de nitrures ne montre pas de détérioration. Les couches de nitrures semblent avoir un rôle de passivation thermique.

Les spectres de pertes d'énergie et de bandes de valence présentent une modification de leurs structures après le processus de nitruration attribuable à la présence d'un film d'InN en surface des substrats d'InP.

Le recuit des couches nitrurés semblent les réarranger voire les recristalliser puisque d'une part des caractéristiques de l'InN observées sur les spectres de pertes d'énergie et de bandes de valence se trouvent renforcées après un chauffage à une température de 450°C et d'autre part nous observons un motif de diffraction lorsque nous utilisons la LEED.

Une poursuite d'étude serait nécessaire à ce stade pour arriver à calculer les paramètres de maille des couches de nitrure après recuit. De plus un suivi par LEED de la re-cristallisation en fonction de la température permettrait de voir si d'autres structures apparaissent.

Il serait également intéressant en ce qui concerne les spectres de bandes de valence de faire varier graduellement l'énergie d'excitation  $h\nu$  du faisceau de photons afin de suivre l'évolution du spectre de bandes et de dresser la structure de bandes. A l'époque de notre run au synchrotron, nous ne pouvions réaliser cette étude en raison du monochromateur qui ne permettait pas de changer la valeur de l'énergie rapidement.

## **Références :**

- [1.] Q. Guo, Kiyoshi Murata, Mitsuhiro Nishio, Hiroshi Ogawa  
*Appl. Surf. Sci.*, 169-170, (2001), 340-344
- [2.] Q. Guo, O. Kato, A. Yoshida  
*J. Appl. Phys.*, 73 (1993) 7969
- [3.] C.J. Vesely, D.L. Kingston  
*Phys. Rev. B*, vol. 8, n°6, 2685
- [4.] S. Tougaard, P. Sigmund  
*Phys. Rev. B* vol.25, (1982) 4452
- [5.] A.L.D. Beckers, E.S. Gelsema, W.C. De Bruijn  
*J. Of Microscopy*, vol 171, (1993) 87, 92
- [6.] B. Gruzza  
*These de docteur es sciences physiques de l'université B. Pascal. N°389*
- [7.] K.A. Mkhoyan, J. Silcox, E.S. Alldredge, N.W. Ashcroft, H. Lu, W.J. Schaff, L.F. Eastman  
*Measuring electronic structure of wurtzite InN using electron energy loss spectroscopy*

## Conclusion générale :

L'ensemble des techniques d'analyse employées –spectroscopies des électrons Auger, des photoélectrons X, des pertes d'énergie des électrons, du pic élastique, la photoluminescence- nous ont permis d'acquérir une connaissance précise de l'état de la surface des substrats d'InP(100) avant et après le processus de nitruration.

Préalablement au processus de nitruration, la surface du substrat d'InP a subi un bombardement ionique par des ions argon. Ce bombardement permet d'éliminer les couches de contamination principalement constituées de carbone présent en surface. Un modèle théorique basé sur l'empilement couche par couche des atomes, couplé avec les résultats expérimentaux émanant des spectroscopies électroniques a permis d'évaluer l'épaisseur des couches de contamination à environ deux monocouches atomiques. Ces deux monocouches sont complètement éliminées au bout de six minutes de bombardement ionique. Après ces six minutes, et jusqu'à quinze minutes de bombardement, les ions argon continuent d'avoir un effet sur la surface de l'InP en créant des cristallites d'indium métallique. Les cristallites recouvrent 25% de la surface du substrat sur quatre monocouches atomiques d'épaisseur. Sous l'effet d'un chauffage à 250°C, les cristallites subissent une transformation 3D-2D quasi complète. L'état liquide des cristallites va permettre l'incorporation des espèces azotées produites par une source à décharge haute tension et aboutir à la formation de couches d'InN. La formation de ces cristallites est donc une étape clé du processus de nitruration.

Nous avons choisi d'étudier deux paramètres expérimentaux du processus de nitruration : le temps d'exposition des substrats au flux d'azote et l'angle d'incidence de ce flux. L'étude en fonction du temps a mis évidence la consommation des cristallites d'indium par l'azote pour former des couches nitrurées. Le maximum de nitruration se situe vers 40 minutes. Au delà, nous avons observé une destruction du film de nitrure. L'étude de l'effet de l'angle d'incidence du flux d'azote par rapport à la surface de l'échantillon a révélé qu'une incidence rasante aboutissait à la formation de couches nitrurées plus épaisses –deux monocouches atomiques- qu'avec une incidence normale à la surface.

La dernière partie de ce mémoire a été consacrée à l'approfondissement de l'étude de la nitruration après recuit –40 minutes de nitruration sous incidence rasante et recuit à 450°C-. Des analyses fines, réalisées au synchrotron Elettra de Trieste (Italie) sur la ligne MSB (Materials science beamline) ont montré que deux monocouches atomiques de nitrure d'indium avaient été créées à la surface du substrat d'InP. Les spectres de pertes d'énergie des électrons révèlent l'apparition de transitions interbandes propres au nitrure d'indium. L'analyse XPS des substrats

d'InP nitrurés ayant été recuits à une température de 450°C ne montre pas de détérioration de la surface alors que la température de congruence de l'InP est de 370°C : aucun enrichissement en indium n'a été observé, signe d'un départ préférentiel du phosphore sous l'effet de la température. Cette observation a prouvé l'effet passivant des couches de nitrures, élément qui présente un intérêt puisqu'il n'existe pas pour l'InP, et les semiconducteurs III-V en général, de couches passivantes naturelles comme le SiO<sub>2</sub> pour le silicium. De plus des clichés de LEED ont montré la re-cristallisation des couches d'InN sous l'effet de la température.

Des études complémentaires seraient nécessaires à ce sujet pour déterminer jusqu'à quelle température les couches de nitrures sont stables et protègent le substrat. Il serait également intéressant d'effectuer un suivi par la LEED de l'effet d'une augmentation graduelle de la température sur les couches nitrurées. Un nouveau run au synchrotron Elettra est prévu pour poursuivre ces études.

Des mesures électriques courant-tension et capacité-tension sont en cours de réalisation pour permettre de connaître la densité d'états de surface et mettre en évidence ou non l'effet de passivation électrique du substrat par le film de nitrure.

Enfin, ce travail n'est qu'une étape préliminaire dans l'étude de la croissance de film plus épais d'InN sur InP. Des études doivent être conduites sur l'effet de ces deux monocouches atomiques de nitrure sur la qualité structurale de films d'InN plus épais. Pour ce faire une cellule d'évaporation d'indium a été installée récemment dans un des bâtis ultravide de manière à fabriquer des couches de nitrure plus épaisses.

#### □ **Résumé :**

Ce mémoire a trait à la nitruration du phosphore d'indium. Le phosphore d'indium est un semiconducteur III-V présentant un fort potentiel dans les domaines de la micro et de l'optoélectronique. La nitruration est un traitement de surface intervenant dans la croissance d'hétérostructures du type InN/InP.

L'étude du processus de nitruration de l'InP(100) nécessite d'avoir une parfaite connaissance de l'état de la surface des substrats. Cette étude a été menée en employant différentes spectroscopies électroniques : spectroscopie des électrons Auger, des photoélectrons X, des pertes d'énergie des électrons et spectroscopie des électrons réfléchis élastiquement. Les effets du bombardement ionique –étape préalable à la nitruration- et du chauffage à une température égale à celle utilisée pour la nitruration ont été analysés. Le bombardement ionique entraîne la création de cristallites d'indium métallique qui subissent une transformation 3D-2D sous l'effet de la température.

La nitruration est réalisée dans un bâti ultravide. L'échantillon d'InP est exposé à un flux d'azote actif produit par une source à décharge haute tension. Les espèces azotées consomment les cristallites d'indium métallique précédemment créés par le bombardement ionique pour former de InN. Les effets du temps d'exposition au flux d'azote ainsi que de l'incidence du flux par rapport à la surface de l'échantillon ont été étudiés. Il s'est avéré que pour 40 minutes d'exposition sous une incidence rasante l'épaisseur des couches de nitrure était la plus importante.

L'étude d'un recuit des monocouches atomiques d'InN sur substrat d'InP à 450°C a montré le pouvoir passivant du film de nitrure puisque aucune détérioration du substrat n'a été constaté alors que la température de congruence de l'InP est de 370°C.

#### □ **Abstract :**

This work deals with the nitridation of the indium phosphide. Indium phosphide is a III-V semiconductor with some great potential applications in micro- and opto-electronic devices. The nitridation is a surface treatment used in crystal growth of heterosctucture such as InN/InP.

A good knowledge of the surface state of InP(100) substrates is required for the study of nitridation process of InP(100). Electron spectroscopies like Auger electrons spectroscopy, X-ray electrons spectroscopy, electrons energy loss spectroscopy and elastic peak electron spectroscopy were used for this study. The effects of ionic argon bombardment –a key step before nitridation- and heating of the substrate up to a temperature of 250°C used for nitridation were investigated. Ionic bombardment entails the creation of metallic indium droplets which are 3D-2D transformed under the temperature.

The nitridation is operated in an ultravacuum chamber. The InP sample is exposed to the nitrogen flow created by a glow discharge cell. Nitrogen species used the indium metallic droplets to formed InN. The effects of nitridation time and incident angle of nitrogen exposure were monitored. The nitride layers were found to be thicker for 40 minutes of nitridation with an grazing incident angle for impinging nitrogen.

Actually annealing at 450°C of these InP(100) substrates covered by InN atomic monolayers was studied. The substrate did not present any significant damaging while the congruent evaporation temperature of InP is 370°C. Thus it showed that nitride film has a passivating effect.

#### □ **Mots clés / Keywords :**

Phosphore d'indium

Nitrure d'indium

Nitruration

Spectroscopies électroniques (AES, XPS)

Indium phosphide

Indium nitride

Nitridation

Electronic spectroscopies (AES, XPS)